

Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Грицак Лілія Романівна**

УДК 535.34; 535.37;  
537.226.1; 539.216.2

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ З РІЗНОЮ  
РОЗМІРНІСТЮ НА ОСНОВІ ZnO**

Спеціальність: 105 – прикладна фізика та наноматеріали  
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ Л. Р. Грицак

Науковий керівник: Капустяник Володимир Богданович,  
доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Грицак (Топоровська) Л.Р.* Синтез і характеристика матеріалів з різною розмірністю на основі ZnO. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 “Прикладна фізика та наноматеріали” (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2020.

Робота присвячена цілеспрямованій модифікації оптико-спектральних, електричних, теплопровідних та фотокаталітичних властивостей оксиду цинку шляхом пониження розмірності системи і змін технологічних процесів для отримання ефективних багатофункціональних матеріалів для оптоелектронних приладів.

В результаті досліджень електричних і теплопровідних властивостей композитів на основі нано- та мікропорошків оксиду цинку було виявлено прояв розмірного ефекту. Зокрема, встановлено, що підвищення величини коефіцієнта теплопровідності композиту при використанні нано- замість мікропорошку ZnO зумовлене балістичною теплопровідністю, зростанням екситонної теплопровідності та зменшенням контактного теплового опору. Менші значення питомого об’ємного електричного опору та вищі значення діелектричної проникності синтезованих композитів порівняно з параметрами термопасти КПТ-8 було пояснено наявністю у їхньому складі деякої кількості води, що може адсорбуватися на поверхні порошків ZnO в процесі їхнього виготовлення.

Проведено дослідження низькотемпературних спектрів фотолюмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом. Виявлено два чітко виражені піки: більш інтенсивний з максимумом при 3,36 еВ і менш інтенсивний при 3,32 еВ. Інтенсивна смуга з максимумом при 3,36 еВ зумовлена рекомбінацією екситонів *A*, зв’язаних на нейтральному

донорі ( $D_2^0X_A$ ). Для аналізу менш інтенсивної смуги при 3,2 еВ успішно використано теорію двоелектронних переходів (TES), згідно з якою цю смугу інтерпретують як збуджений стан зв'язаного на нейтральному донорі екситона після двоелектронного переходу  $(D_2^0X_A)_{2e}$ . На основі наближення гідрогенної ефективної маси визначено енергію зв'язку донора. Енергію активації термічного гасіння ( $E_a = 14$  меВ) було отримано з оберненої температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції. Важливо відзначити, що отримане значення  $E_a$  добре узгоджується з енергією локалізації екситона на дефекті, оскільки відомо, що енергія зв'язку екситона для комплексів з дефектними парами коливається від 10 до 20 меВ.

На основі проведених досліджень термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) наноструктур ZnO, вирощених з парової фази на сапфіровій підкладці, отримана інформація про природу їхньої “зеленої” смуги випромінювання. Визначено параметри центрів прилипання: енергію іонізації пасток, переріз захоплення носіїв заряду пасткою та частотний фактор. Їхні значення виявилися рівними  $E = 0,32 \pm 0,03$  еВ,  $S = 6 \times 10^{-18}$  см<sup>2</sup>,  $\omega_0 = 1,9 \times 10^6$  с<sup>-1</sup>, відповідно. Встановлено, що за структуру спектра ТСЛ, а також за зелену смугу свічення нанодротів ZnO, відповідальна пастка з енергетичним рівнем  $3,05 \pm 0,03$  еВ, відрахованим від дна зони провідності. Зокрема, з точністю до похибки, отримане значення енергетичного рівня збігається з положенням енергетичного рівня вакансій цинку  $V_{Zn}$  в ZnO ( $E = 3,06$  еВ). З аналізу ТСЛ та характерних параметрів центрів прилипання зроблено висновок, що за зелену смугу випромінювання відповідають електронні переходи з донорних рівнів  $Zn_i^+$  на акцепторні рівні  $V_{Zn}$ . Отримані результати досліджень люмінесценції наноструктур ZnO є важливими для створення ефективних світлодіодів та лазерів на їхній основі.

Досліджено вплив іонного бомбардування на фотокаталітичні властивості наноструктур оксиду цинку, вирощених з парової фази та гідротермічним методом. Розраховано константи швидкості реакції для наноструктур ZnO, вирощених з парової фази та гідротермічним методом:

$5,3 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  і  $3,7 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , відповідно, які отримані з використанням апроксимації першого порядку. Встановлено, що після короткої обробки поверхні іонами аргону константи швидкості реакції зростають (до  $1,85 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  і  $5,9 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  відповідно).

В результаті аналізу спектрів фотолюмінесценції наноструктур оксиду цинку, вирощених з парової фази та гідротермічним методом, було встановлено, що відмінність у фотокаталітичних властивостях зумовлена переважанням дефектів різних типів на поверхні. Зокрема, встановлено, що для наностержнів ZnO, вирощених з парової фази переважаючими дефектами поверхні є вакансії цинку, а для наностержнів, вирощених гідротермічним методом – висока концентрація гідроксильних груп. Виявлено вагомий вплив іонного бомбардування на фотокаталітичну активність наноструктур ZnO, який пояснюється утворенням вакансій кисню на їхній поверхні. Встановлено, що для адсорбції ОН-груп такі дефекти, як вакансії кисню є сприятливими, що приводить до підвищення фотокаталітичної активності зразків, вирощених як гідротермічним методом, так і з парової фази.

Дослідження впливу електричного поля на фотокаталітичну активність мікроструктур ZnO, синтезованих з парової фази, продемонстрували збільшення ефективності фотодеградації барвника. Аналіз абсорбційних спектрів водного розчину барвника від часу опромінення засвідчив поступове зниження та зміщення максимуму поглинання барвника в довгохвильову область, що пов'язують з утворенням побічного продукту під час процесу деградації. Встановлено, що зменшення абсорбції вказує на зниження концентрації барвника (метилоранжу), яке візуально підтверджувалося знебарвленням реакційного розчину. Розраховано константи швидкості реакції, у випадку прикладання електричного поля та за його відсутності:  $8,83 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$  і  $5,08 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$  відповідно. Виявлений значний ефект підвищення швидкості розкладання барвника під дією електричного поля зумовлений ефективнішим

перерозподілом зарядів та більшою кількістю гідроксильних радикалів на поверхні каталізатора.

Проведено фрактальний аналіз поверхні синтезованих нано- і микроструктур оксиду цинку. Встановлено, що серед усіх проаналізованих мікро- і наноструктур на основі ZnO найбільше значення фрактальної розмірності та співвідношення площі поверхні до площі проекції притаманне наностержням та нанодротам, що є ключовим фактором при застосуванні цих структур не тільки як фотокаталізаторів, але й і в багатьох інших напрямках, таких як сенсорна техніка, створення світловипромінювальних пристроїв чи елементів сонячних батарей. Гідротермічний метод синтезу проявив себе як перспективний та недорогий метод для синтезу ефективних фотокаталізаторів.

Розроблено технологію отримання нанокompозитних фотокаталізаторів на основі оксиду цинку та поруватого кремнію ( $ZnO/p-Si$ ). Підтверджено, що від площі поверхні каталізатора, освітленої джерелом світла, залежатиме кількість згенерованих електронно-діркових пар і, відповідно, й каталітична активність композитного фотокаталізатора. Продемонстровано, що “наноквіти” ZnO мають більш розвинену поверхню порівняно з плівками чи вертикально орієнтованими наностержнями оксиду цинку. У результаті порівняння фотокаталітичних властивостей двох видів композитів встановлено, що зростання ефективності фотодеградації барвника приблизно на 30 % за використання композитного фотокаталізатора на основі “наноквітів” ZnO та поруватого кремнію замість композитного фотокаталізатора на основі плівки ZnO і поруватого кремнію зумовлене більшою величиною ефективною площею поверхні “наноквітів” ZnO.

Розроблено технологію отримання нанокompозитних фотокаталізаторів на основі наностержнів оксиду цинку та бішару оксиду графену ( $ZnO/rGO$ ). Визначено ефективний показник заломлення та товщину бішару rGO (1,8 та 13 нм, відповідно) на основі вимірювань

еліпсометрії “ex situ” шарів rGO на аморфній кварцовій пластині із застосуванням одношарової моделі. Оцінено поглинання відновленого оксиду графену у видимому спектральному діапазоні та розрахована мінімальна енергія електронного переходу ( $E_{et} = 2,4$  eV). Досліджено каталітичні властивості нанокompозита при деградації метилоранжу та здійснено порівняльний аналіз з характеристиками окремо взятих бішару rGO та наноструктур ZnO. Результати аналізу засвідчили, що нанокompозит ZnO/rGO має значно вищу фотокаталітичну ефективність, ніж інші зразки. Показано, що ефективність фотодеградації для нанокompозита ZnO/rGO зросла на ~ 20 % порівняно з ефективністю чистого шару наноструктур ZnO. Обраний нами метод синтезу забезпечує ефективний процес перенесення електронів між шарами ZnO та rGO. Розраховані константи швидкості реакції свідчать про те, що ZnO і rGO функціонують синергетично у виготовленому нанокompозитному фотокаталізаторі.

**Ключові слова:** оксид цинку, наноструктури, теплопровідність, фрактальний аналіз, фотолюмінесценція, термолюмінесценція, фотодеградація, фотокаталіз, нанокompозити.

## ABSTRACT

*Hrytsak (Toporovska) L. R.* Synthesis and characterization of materials with different dimensionality based on zinc oxide. – Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy, specialty 105 “Applied Physics and Nanomaterials” (10 – Natural Sciences) – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2020.

The work is devoted to the purposeful modification of the optical-spectral, electric, heat conductivity and photocatalytic properties of zinc oxide by means of lowering of system dimensionality and changes of the technological processes in order to obtain the effective multifunctional materials for the optoelectronics.

The investigations of the electrical and thermal conductive properties of composites based on nano- and micropowders of zinc oxide revealed manifestation of the dimensional effect. It was established that growth of the thermal conductivity of the the nanocomposites of ZnO in comparison with the microcomposites was caused by ballistic thermal conductivity, increasing of the exciton thermal conductivity and a decreasing of the contact thermal resistance. Lower values of the specific bulk electrical resistance and higher values of the dielectric constant of the synthesized composites in comparison with the parameters of the KPT-8 thermal paste is connected with presence in their composition of some water that can be adsorbed on the surface of ZnO powders during their manufacture.

The low temperature photoluminescence spectra of ZnO nanostructures grown by hydrothermal method were investigated. There were observed the two distinct peaks: more intensive one with a maximum of 3,36 eV and less intensive at 3,32 eV. The intensive band with the maximum at 3,36 eV has been related to the neutral donor-bound exciton transition ( $D_2^0X_A$ ). The two-electron transition theory (TES) has been successfully used for analysis of the less intensive band at 3,2 eV. This band was related to the excited state of the exciton bound at a neutral donor after a two-electron transition ( $(D_2^0X_A)_{2e}$ ). The hydrogenic effective mass approximation was used to determine the binding energy of the donor. The activation

energy of thermal decay ( $E_a=14$  meV) was obtained from the dependence of the inverse temperature dependence of the photoluminescence intensity. It is important to note that the obtained  $E_a$  value was found to be in a good agreement with the energy of exciton localization on the defect, since it is known that the exciton binding energy for the complexes with defect pairs ranges from 10 to 20 meV.

Study of the thermally stimulated luminescence (TSL) of ZnO nanostructures grown from a vapor phase on a sapphire substrate provided information about the nature of their green emission band. The parameters of the adhesion centers are determined: the trap ionization energy, the trap carrier trapping cross section and the frequency factor. Their values were equal to  $E = 0,32 \pm 0,03$  eV,  $S = 6 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>,  $\omega_0 = 1,9 \times 10^6$  s<sup>-1</sup>, respectively. It was established that the trap with an energy level of  $3,05 \pm 0,03$  eV, calculated from the bottom of the conduction band, is found to be responsible for the appearance of the TSL for the green luminescence of ZnO nanowires. In particular, the obtained value of the energy level with accuracy within the framework of experimental error coincides with position of the energy level ( $E = 3,06$  eV) of zinc vacancies  $V_{Zn}$  in ZnO. On the basis of TSL analysis and the characteristic parameters of the adhesion centers, it was concluded that the green emission band is caused by the electronic transitions from donor  $Zn_i^+$  levels to  $V_{Zn}$  acceptor levels. The investigations of ZnO nanostructures luminescence are important for creating of the effective LEDs and lasers based on them.

The effect of ion etching on the photocatalytic properties of zinc oxide nanostructures grown from a vapor phase and by the hydrothermal methods have been investigated. The reaction rate constants for as grown ZnO nanorods deposited from a vapor phase and by the hydrothermal method were calculated using the first-order approximation:  $5,3 \times 10^{-5}$  and  $3,7 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> respectively. It was found that after a brief treatment of the samples surface by argon ions the reaction rate constant values increased to  $1,85 \times 10^{-4}$  and  $5,9 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> respectively.

Analysis of the photoluminescence spectra of zinc oxide nanostructures grown from a vapor phase and by the hydrothermal methods revealed that the



difference in photocatalytic properties arises due to the predominance of defects of different types on the surface. It was found that zinc vacancies were predominant for ZnO nanorods grown from a vapor phase, whereas for ZnO nanorods grown by hydrothermal method – a high concentration of hydroxyl group plays the most important role. Significant influence of the ion etching on the photocatalytic activity of ZnO nanostructures was revealed. It was explained by the formation of oxygen vacancy on the surface of ZnO nanostructures. The defects such as oxygen vacancies are found to be kinetically favorable that caused increasing of the photocatalytic activity of the samples grown by both the hydrothermal method and from a vapor phase.

Investigations of the electric field impact on the photocatalytic activity of ZnO microstructures synthesized by gas-transport reactions showed an increase in the photodegradation efficiency of the dye. Analysis of the absorption spectra of the aqueous dye solution as a function of time of irradiation showed a gradual decrease and shift of the absorption maximum of the dye toward the longwave region, which was associated with formation of the additional decay products during the degradation process. It was found that the constant diminishing of absorption reflects decrease of the dye (methyl orange) concentration, which was visually confirmed by the discoloration of the reaction solution. The rate constants were calculated in the case of electric field application and without the field:  $5,08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  and  $8,83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  respectively. A significant effect of the dye decomposition rate increasing under the action of an electric field has been found, which was associated with a more efficient charge redistribution and more high hydroxyl radicals' concentration on the catalyst surface.

The fractal analysis of the surface of the synthesized nano- and microstructures of zinc oxide was performed. Among the all investigated micro- and nanostructures based on ZnO the largest values of the fractal dimension and the ratio of the surface area to the projection area were found to be for the the nanorods and nanowires that would be considered as a key factor at application of these structures not only as the photocatalists but in other directions such as sensor technique,

creation of the light emitting devices or solar cells. The hydrothermal synthesis has proven to be a promising and inexpensive method for the synthesis of efficient photocatalysts.

The technology of producing of the nanocomposite photocatalysts based on zinc oxide and porous silicon (ZnO/*p*-Si) have been developed. It was confirmed that the surface area of the catalyst illuminated by the light source depends on the number of electron-hole pairs generated and, accordingly, on the catalytic activity of the composite photocatalyst. ZnO nanowires are characterized by a more developed surface in comparison with the films composed of the vertically oriented zinc oxide nanorods. As a result of comparison of the photocatalytic properties of these two types of composites, it was found that increasing of the photodegradation efficiency by approximately 30 % in the case of the composite based on ZnO “nanoflowers” and porous silicon in comparison with the composite based on ZnO film and porous silicon is observed due to a larger effective surface area of ZnO “nanoflowers”.

The technology of production of the nanocomposite photocatalysts based on zinc oxide nanoparticles and graphene oxide bilayer (ZnO/rGO) have been developed. The effective refractive index and the thickness of the rGO were determined (1.8 and 13 nm, respectively) on the basis of the ellipsometry measurements of “ex situ” rGO layers on an amorphous quartz plate using a single-layer model.

The absorption of reduced graphene oxide in the visible spectral range was estimated and calculation of the minimal electron transition energy ( $E_{et} = 2.4$  eV) was determined. The catalytic properties of the nanocomposite in the degradation of methyl orange were investigated and the comparative analysis of bilayer rGO and ZnO nanostructures was carried out. The obtained results clearly indicate that ZnO/rGO nanocomposite manifests a significantly higher photocatalytic efficiency than other samples. It has been shown that the photodegradation efficiency for ZnO/rGO nanocomposites increased by ~ 20% compared to the efficiency of the pure ZnO nanostructure layer. Our synthesis method offers an efficient electron

transfer process between ZnO and rGO layers. The determined values of the rate constants of the reaction testify that ZnO and rGO function synergistically in the fabricated nanocomposite photocatalyst.

**Keywords:** zinc oxide, nanostructures, thermal conductivity, fractal analysis, photoluminescence, thermoluminescence, photodegradation, photocatalysis, nanocomposites.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації*

#### *Публікації у наукових фахових виданнях України*

1. Панасюк М.Р. Термостимульована люмінесценція нанодротів ZnO / М. Р. Панасюк, Б. І. Турко, **Л. Р. Топоровська**, В. Б. Капустяник, М. С. Рудко // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2017. – Т. 9, №2. – С. 02018. – 3 с.
2. **Toporovska L.** Photocatalytic Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown by Different Methods / L. Toporovska, A. Hrytsak, B. Turko, V. Rudyk, V. Tsybulskyi, R. Serkiz // *Optical and Quantum Electronics*. – 2017. – V. 49. – Art. 408. – 10 p.
3. **Топоровська Л.** Фотокаталітичні властивості нанокompatитного фотокаталізатора на основі ZnO і поруватого кремнію / Л. Топоровська, Б. Турко, П. Парандій, Р. Серкіз, В. Капустяник, М. Рудко // *Журнал фізичних досліджень*. – 2018. – Т. 22, №1. – С. 1601. – 4 с.
4. Turko B. I. Photoluminescence Study of ZnO Nanostructures Grown by Hydrothermal Method / B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, **L. R. Toporovska**, V. P. Rudyk, V. S. Tsybulskyi, R. Y. Serkiz // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2018. – V. 10, No 2. – Art. 02002. – 4 p.
5. **Toporovska L.** Zinc Oxide: Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Film for Heterogeneous Photocatalysis / L. Toporovska, B. Turko, M. Savchak, M. Seyedi, I. Luzinov, A. Kostruba, V. Kapustianyk, A. Vaskiv // *Optical and Quantum Electronics*. – 2020. – V. 52, Art. 21. – 12 p.
6. **Топоровська Л.** Мікрострижні ZnO як ефективний матеріал для фотоелектрокаталітичного очищення води / Л. Топоровська, Б. Турко, В. Капустяник, М. Рудко, Р. Серкіз // *Журнал фізичних досліджень*. – 2020. – Т. 24, № 3. – С. 3701. – 5 с.

---

\* Тут і далі: Топоровська Л.Р. – дівоче прізвище здобувачки Грицак Л.Р.

*Патенти*

7. Патент на корисну модель №122252 Україна, МПК С01В 33/00, С30В 29/06 (2006.01), В82В 3/00, В82У 30/00, В82У 40/00. Спосіб отримання композитного фотокаталізатора. Турко Б. І., **Топоровська Л. Р.**, Парандій П. П., Серкіз Р. Я., №u201707821 Заявл. 11.08.2017 р. Опубл. 26.12.2017, Бюл. №24. Власник ЛНУ імені Івана Франка.
8. Патент на корисну модель №136616 Україна, МПК С01В 33/00, С01G 9/02 (2006.01), В82У 30/00. Спосіб отримання композитного фотокаталізатора. **Топоровська Л. Р.**, Турко Б. І., Серкіз Р. Я., Капустяник В. Б. №u201902501 Заявл. 14.03.2019 р. Опубл. 27.08.2019, Бюл. №16. Власник ЛНУ імені Івана Франка.

*Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації*

9. Капустяник В. Б. Електрофізичні властивості та перспективи застосування теплопровідних композитів на основі нано- та мікропорошків цинк оксиду / В. Б. Капустяник, Б. І. Турко, **Л. Р. Топоровська**, Р. Я. Серкіз, О. Б. Перевізник, А. П. Васьків, Ю. В. Рудик // *Журнал фізики та інженерії поверхні*. – 2018. – Т. 3, №1. – С. 4–10.
10. **Топоровська Л. Р.**, Грицак А. М., Турко Б. І. Вплив іонного травлення на фотокаталітичні властивості мікроструктур ZnO // Тези доп. науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка”, Суми, 17-21 квітня 2017. – С. 31 (*стендова доповідь*).
11. **Топоровська Л. Р.**, Капустяник В. Б., Панасюк М. Р., Турко Б. І., Рудко М. С. Термоситимульована люмінесценція нанодротів ZnO // Тези доп. XI Міжнародної науково-практичної конференції магістрантів та аспірантів, Харків, 18-21 квітня 2017. – С. 186 -187 (*стендова доповідь*).

12. **Toporovska L.**, Savchak M., Luzinov I., Turko B., Kapustianyk V., Ma R., Tsukruk V. Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures and Nanocomposites Based on Zinc and Reduced Graphene Oxides // Abstracts of International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics “Heureka-2017”, Lviv, 16-18 May, 2017, P. C4 (*усна доповідь*).
13. **Toporovska L. R.**, Hrytsak A. M., Turko B. I., Rudyk V. P., Tsybulskyi V. S., Serkiz R. Y. Comparison of Photocatalytic Properties ZnO Nanorods Fabricated by Different Methods // Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017), Chernivtsi, August 23-26, 2017, P. 326 (*стендова доповідь*).
14. **Топоровська Л.**, Парандій П., Турко Б., Серкіз Р. Фотокаталітичні властивості нанокompозиту на основі оксиду цинку та поруватого кремнію // Тези доп. ІХ Українсько-польської науково-практичної конференції “Електроніка та інформаційні технології” (ЕЛІТ-2017), Львів-Чинадієво, Україна, 28 – 31 серпня, 2017, С. 214 215 (*стендова доповідь*).
15. Kapustianyk V. B., Turko B. I., **Toporovska L. R.**, Nastishin Y. A. Sensors Based on ZnO Nanostructures for Explosives Trace Detection // Тези доп. науково-практичної конференції “Застосування Сухопутних військ Збройних Сил України у конфліктах сучасності”, Львів, Україна, 16 листопада, 2017, С. 104-105 (*стендова доповідь*).
16. **Топоровська Л. Р.**, Садовий Б. С., Турко Б. І., Серкіз Р. Я., Капустяник В. Б., Ніколенко А. С., Циканюк Б. І., Стрельчук В. В. Створення і характеристика наноструктур  $n$ -ZnO на підкладках  $p$ -GaN // Тези доп. конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2018", Київ, Україна, 4-6 квітня, С. 26 (*усна доповідь*).

17. Turko B. I., Kapustianyk V. B., **Toporovska L. R.**, Rudyk V. P., Tsybul'skyi V. S., Serkiz R. Y. Photoluminescence Study of ZnO Nanostructures Grown by Hydrothermal Method // Abstracts of IX International Conference for Professionals & Young Scientists "Low Temperature Physics", June 4–8, 2018, Kharkiv, P. 125 (*усна доповідь*).
18. **Toporovska L.**, Savchak M., Luzinov I., Turko B., Kapustianyk V. Photocatalytic Properties of Nanocomposite Based on Zinc Oxide Nanostructures and Reduced Graphene Oxide Bilayer // Abstracts of International Conference of Students and Young Researchers in Theoretical and Experimental Physics "Heureka-2019", May 14-16, 2019, Lviv, P. C8 (*усна доповідь*).
19. **Топоровська Л.Р.** Фрактальний аналіз поверхні нано- і мікророзмірних структур ZnO для майбутнього застосування в фотокаталізі // Тези доп. IV Міжнародної науково-практичної конференції "Сучасні тенденції розвитку науки", 25-26 квітня, 2020, Київ, С. 53-55 (*заочна доповідь*).

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	<b>20</b>
<b>РОЗДІЛ 1</b>	
<b>ДЕЯКІ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ZnO</b>	<b>30</b>
1.1 Особливості кристалічної і зонної структури та параметри ґратки монокристала ZnO.....	30
1.1.1 Кристалічна будова монокристала ZnO.....	30
1.1.2 Параметри ґратки монокристала ZnO.....	35
1.1.3 Електронна зонна структура монокристала ZnO.....	37
1.2 Теплопровідні властивості матеріалів на основі ZnO.....	39
1.3 Люмінесцентні властивості матеріалів на основі ZnO .....	42
1.4 Фотокаталітичні властивості матеріалів на основі ZnO.....	45
1.5 Загальна характеристика матеріалів для створення композитних структур із ZnO.....	48
1.5.1 Структура та загальні властивості сполук на основі графену.....	49
1.5.2 Синтез і загальні властивості поруватого кремнію.....	51
Висновки до розділу 1.....	53
<b>РОЗДІЛ 2</b>	
<b>ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР І НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ZnO</b>	<b>54</b>
2.1 Технологія отримання наноструктурованих систем з різною розмірністю на основі ZnO.....	54
2.1.1 Гідротермічний метод синтезу наноструктур оксиду цинку.....	54
2.1.2 Метод отримання наноструктур оксиду цинку з парової фази..	55
2.1.3 Іонне травлення поверхні наноструктур ZnO.....	55
2.2 Методики аналізу структури, морфології поверхні та дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів на основі ZnO.....	57
2.2.1 Методи електронної мікроскопії.....	57
2.2.2 Методи атомно-силової мікроскопії.....	58



	17
2.2.3	Визначення товщини плівок еліпсометричним методом.....59
2.2.4	Методики вивчення оптико-спектральних властивостей матеріалів.....61
2.2.5	Методика вимірювання теплопровідності.....61
2.2.6	Методика проведення фотокалітичних досліджень .....63
<b>РОЗДІЛ 3</b>	
<b>ЛЮМІНЕСЦЕНЦЕНТНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ</b>	
<b>МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ З РІЗНОЮ</b>	
<b>РОЗМІРНІСТЮ</b> <span style="float: right;">64</span>	
3.1	Термостимульована люмінесценція нанодротів ZnO, синтезованих методом газотранспортних реакцій .....65
3.2	Природа фотолюмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом .....72
3.3	Електричні і теплопровідні властивості композитів на основі нано- та мікропорошків оксиду цинку.....79
	Висновки до розділу 3.....86
<b>РОЗДІЛ 4</b>	
<b>ПРОЦЕСИ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В НАНО- І МІКРОСТРУКТУРАХ</b>	
<b>ZnO ТА ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ</b> <span style="float: right;">88</span>	
4.1	Вплив іонного бомбардування наноструктур ZnO на рекомбінацію носіїв заряду в процесі фотокаталізу.....88
4.2	Вплив електричного поля на процеси фотодеградації метилоранжу...98
	Висновки до розділу 4.....107
<b>РОЗДІЛ 5</b>	
<b>ІНЖЕНЕРІЯ НАНОКОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР ДЛЯ</b>	
<b>ОЧИЩЕННЯ ВОДИ</b> <span style="float: right;">109</span>	
5.1	Фрактальний аналіз поверхні нано- і мікророзмірних структур на основі ZnO .....109
5.2	Нанокмпозитні фотокаталізатори на основі ZnO і поруватого

	18
кремнію.....	117
5.3 Наноккомпозити на основі ZnO і відновленого оксиду графену....	122
5.3.1 Синтез і абсорбційні властивості наноккомпозиту ZnO/(r)GO.....	123
5.3.2 Фотокаталітична активність наноккомпозиту ZnO/(r)GO.....	128
Висновки до розділу 5.....	131
<b>ВИСНОВКИ</b>	133
<b>ЛІТЕРАТУРА</b>	136
Додаток А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	156

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

АСМ	– атомно-силовий мікроскоп;
ДАП	– донорно-акцепторна пара;
ВАХ	– вольт-амперна характеристика;
ВЧ	– високочастотний;
УФ	– ультрафіолетовий;
МО	– барвник метилоранж;
НЧ	– наночастинка;
ТСЛ	– термостимульована люмінесценція;
РЕМ	– растровий електронний мікроскоп;
ФА	– фрактальний аналіз
ФЛ	– фотолюмінесценція;
ЕМА	– метод гідрогенної ефективної маси;
$(D_2^0 X_A)$	– основний стан екситона, зв'язаного на нейтральному донорі;
$(D_2^0 X_A)_{2e}$	– збуджений стан екситона, зв'язаного на нейтральному донорі, після двоелектронного переходу;
HRXRD	– високороздільна дифракція Х-променів;
LED	– light-emitting diode (світловипромінювальний діод);
TES	– двоелектронний перехід;
ppm	– одиниця вимірювання концентрації, мільйонна частка.

## Вступ

На сьогоднішній день оксид цинку (ZnO) викликає щоразу більше зацікавлення у науковій спільноті як перспективний матеріал для застосувань в різних галузях діяльності людини завдяки своїм унікальним властивостям. Серед них найважливішими є: велика ширина забороненої зони (3,37 eV); велика енергія зв'язку екситона (60 meV); п'єзоелектричні властивості завдяки нецентросиметричності; здатність змінювати провідність у присутності різних газів; можливість вирощування за порівняно низьких температур (менше 1000 K) і підвищена радіаційна стійкість; ефективна рекомбінація при кімнатній температурі і вище [1]. Це напряду пов'язано з можливістю створення на основі оксиду цинку цілої низки високоефективних пристроїв мікро-, опто- та акустоелектроніки.

Обґрунтування вибору теми дослідження. В останні кілька десятиліть вивчення низькорозмірних матеріалів стало провідним напрямом сучасної науки та основою для розвитку нанотехнологій [2]. Тому дослідження нанорозмірного ZnO привертає усе більшу увагу. Адже матеріали, які містять у своїй структурі нанорозмірні елементи, виявляють специфічні, нехарактерні для масивних зразків властивості, котрі можна використати для створення нових приладів і поліпшення роботи вже існуючих. З'ясування природи цих явищ в оксиді цинку, взаємозв'язку між ними та розміром і особливостями структури потенційно може стати важливою основою для розроблення ефективних матеріалів для наноелектроніки. З 1960-х років синтез тонких плівок ZnO був, і ще досі залишається, активним полем для діяльності науковців завдяки застосуванню таких матеріалів у різних типах давачів, перетворювачів та каталізаторів.

Зважаючи на це, була обрана тема цієї дисертаційної роботи, присвяченої вивченню теплопровідних, люмінесцентних і каталітичних властивостей нанорозмірних і композитних матеріалів на основі ZnO, в тім числі, дослідженню особливостей їхньої структури, морфології поверхні, процесів

рекомбінації і передачі енергії, розмірних ефектів, що безпосередньо впливають на характеристики приладів, створених на їхній основі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Ця робота виконана у лабораторіях Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень, кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету та Науково-навчального центру “Фрактал” Львівського національного університету імені Івана Франка. Значну частину результатів отримано в рамках виконання робіт з держбюджетних тем: Нт-44Нр “Нові наноматеріали на основі ZnO для оптоелектронних та сенсорних пристроїв” (номер державної реєстрації 0116U008068), Нт-86П “Новітні композитні та низькорозмірні матеріали для потреб відновлювальної енергетики, сенсорики мікро- та оптоелектроніки” (номер державної реєстрації 0119U002206), госпдоговору ФТ 1-18 “Оптимізація технології та синтез мікро- і наноструктур *n*-ZnO різної розмірності на підкладках *p*-GaN методом осадження з парової фази, характеристика їх морфології, оптимізація методики процесування, виготовлення світлодіодних гетероструктур та їх електрофізична характеристика” (номер державної реєстрації 0118U004151).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала у створенні нових наноструктурованих і композитних матеріалів на основі ZnO та цілеспрямованій модифікації їхніх люмінесцентних, теплопровідних і каталітичних властивостей для застосування у комп'ютерній техніці, мікро- і наноелектронних пристроях та системах очищення води. Для досягнення поставленої мети, розв'язувались такі задачі:

1. Модифікація існуючих технологій отримання наноструктурованих систем на основі оксиду цинку та встановлення оптимальних умов для вирощування наноструктур із заданими наперед властивостями.
2. Вивчення морфології поверхні досліджуваних матеріалів методами растрової електронної та атомно-силової мікроскопії.

3. Дослідження дефектної структури синтезованих різними методами наноструктур оксиду цинку на основі аналізу спектрів термо- та фотолюмінесценції.
4. Вивчення параметрів теплопровідності композитних матеріалів на основі мікро- та нанопорошків оксиду цинку та їхнє порівняння з промисловими аналогами.
5. Дослідження каталітичних властивостей наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом та з парової фази, при очищенні водного розчину від органічного барвника та дослідження впливу визначеного типу дефектів на параметри фоторозкладання барвника.
6. Вивчення впливу іонного бомбардування та електричного поля на процес фоторозкладання за участі фотокаталізаторів на основі нано- та мікроструктур оксиду цинку, відповідно.
7. Дослідження характеристик морфології поверхні синтезованих нано- і мікроструктур на основі теорії фрактального аналізу для ефективної інженерії фоточутливих матеріалів на основі оксиду цинку.
8. Розроблення методики виготовлення нанокompозитів на основі наностержнів ZnO та бішару відновленого оксиду графену (rGO), та дослідження їхніх фотокаталітичних параметрів;
9. Отримання нанокompозитів на основі “наноквіттів” ZnO та поруватого кремнію (*p*-Si) та здійснення порівняльного аналізу їхніх фотокаталітичних параметрів з параметрами нанокompозита на основі наностержнів ZnO та *p*-Si.

Ці задачі, а також специфіка властивостей наноструктур оксиду цинку, по суті, визначили основні методи дослідження, які застосовували для досягнення поставленої мети. Найважливішими з них є абсорбційна спектроскопія, атомно-силова та електронна мікроскопія, визначення частотних залежностей діелектричної проникності та питомого об’ємного електричного опору, а також методи проведення каталітичних досліджень.

Об'єктами дослідження є тонкоплівкові та наноструктуровані матеріали на основі оксиду цинку, термопасти та нанокомпозити на їх основі.

Предмет дослідження – розмірні ефекти, теплопровідність, особливості люмінесцентних та фотокаталітичних властивостей досліджуваних матеріалів, зумовлені особливостями структури, модифікацією морфології поверхні і розмірністю досліджуваних матеріалів.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті експериментальних досліджень структури, люмінесцентних, теплопровідних та каталітичних властивостей досліджуваних об'єктів уперше отримано такі наукові результати:

1. На основі порівняння основних параметрів теплопровідності низки нано- і мікрокомпозитів на основі оксиду цинку з промисловим аналогом термопасти КПТ-8 запропоновано пояснення прояву розмірного ефекту в теплопровідних композитах, пов'язаного насамперед зі зниженням контактного теплового опору при зменшенні розмірів зерен порошків ZnO.
2. Методом термолюмінесцентної спектроскопії встановлено природу “зеленої” смуги випромінювання наноструктур ZnO, вирощених на сапфіровій підкладці з парової фази.
3. Встановлено природу смуг в низькотемпературних спектрах люмінесценції синтезованих гідротермічним методом наноструктур оксиду цинку, які зумовлені, відповідно, рекомбінацією зв'язаних на нейтральному донорі екситонів  $A$  (максимум при 3,36 eV) та збудженим електронним станом екситона, зв'язаного на нейтральному донорі, після двоелектронного переходу (максимум при 3,2 eV).
4. На основі порівняння фотокаталітичних властивостей наностержнів ZnO, вирощених з парової фази та гідротермічним методом,

встановлено, що відмінність у їхніх фотокаталітичних властивостях зумовлена переважанням дефектів різних типів на їхній поверхні.

5. Виявлено істотне підвищення фотокаталітичної активності при іонному бомбардуванні поверхні каталізатора (15 %), та при дії електричного поля на фотокаталітичну комірку (18 %), створених на основі наноструктурованого оксиду цинку.
6. На основі аналізу морфології поверхні та фрактальної розмірності різнотипних зразків продемонстровано перспективність використання синтезованих гідротермічним методом наноструктур ZnO для фотокаталізу, у сенсорній техніці, світловипромінювальних пристроях чи елементах сонячних батарей.
7. Синтезовано і охарактеризовано композитні фотокаталізатори на основі “наноквітів” ZnO і поруватого кремнію та на основі наностержнів оксиду цинку і відновленого бішару оксиду графену з вищою ефективністю фотокаталізу, ніж у випадку окремого використання вихідних матеріалів.

#### Практичне значення отриманих результатів.

Інноваційний аспект викладених в роботі матеріалів насамперед підтверджується двома отриманими патентами на корисні моделі на основі проведених досліджень. Цінність отриманих результатів, викладених у роботі, насамперед пов'язана з дослідженням властивостей наноструктур на основі ZnO, отриманих з використанням дешевих методів синтезу.

Отримано патент на корисну модель, яка стосується способу виготовлення ефективного фотокаталізатора з розвинутою поверхнею на основі “наноквітів” оксиду цинку та поруватого кремнію.

Інший патент на корисну модель – спосіб виготовлення композитного фотокаталізатора на основі наностержнів оксиду цинку та відновленого бішару оксиду графену.

Розроблено і протестовано прототипи термопасти на основі мікро- і нанопорошку ZnO. Результати тестування засвідчують перспективність



застосування композитів на основі нанопорошків для відведення тепла в комп'ютерах та інших електронних пристроях.

Дослідження люмінесценції наноструктур ZnO, синтезованих доступними і дешевими методами “мочної” хімії (гідротермічним методом), стануть основою для використання таких зразків для створення ефективних світлодіодів та лазерів на їхній основі.

Результати цієї роботи використовують у навчальному процесі при підготовці фахівців за спеціальностями 105 “Прикладна фізика і наноматеріали” і 104 “Фізика та астрономія” при вивченні навчальних дисциплін “Наноматеріали і нанотехнології”, “Фізика нанорозмірних об’єктів”, “Проблеми фізики наноструктур”.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку, систематизації та аналізі літературних джерел за темою дисертації, розробці експериментальних методик, виборі технологічного обладнання для дослідження, безпосередній участі у виконанні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних та їхній теоретичній інтерпретації, підготовці матеріалів до друку і формуванні висновків, поданих в дисертації та авторефераті.

Спільно з професором Капустяником В. Б. обрано напрям досліджень, постановлено ключові завдання, а також обговорено експериментальні результати. Доцент Турко Б. І. надав допомогу в освоєнні технологій отримання наноструктурованих систем, технології іонного травлення зразків, дослідженні теплопровідності. У співпраці з інженерами Панасюком М. Р. та Рудком М. С. проведено люмінесцентні дослідження низки матеріалів на основі оксиду цинку. Завідувач лабораторії Серкіз Р. Я. надав допомогу в дослідженні зразків методами растрової електронної мікроскопії. У спільних роботах, поданих у переліку посилань [3-9], внесок автора в отриманні результатів є переважаючим і полягає:

- для статті [3] – в аналізі літературних даних, аналізі отриманих результатів;

- для статті [4] – в аналізі літературних даних, виготовленні та іонному травленні зразків, підготовці і проведенні експерименту за участю співавторів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [5] – в аналізі літературних даних, виготовленні зразків, підготовці і проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [6] – у проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [7] – в аналізі літературних даних, виготовленні зразків, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів.
- для статті [8] – в аналізі літературних даних, виготовленні зразків, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів
- для статті [9] – в аналізі літературних даних, виготовленні зразків, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації було апробовано на звітних конференціях фізичного факультету, семінарах кафедри фізики твердого тіла, Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень, Науково-навчального центру “Фрактал” Львівського національного університету імені Івана Франка та на міжнародних семінарах і конференціях:

- Науково-технічній конференції “Фізика, Електроніка, Електротехніка” (Суми, Україна, 2017);
- XI Міжнародній науково-практичній конференції магістрантів та аспірантів (Харків, Україна, 2017);
- 21-му Міжнародному молодіжному форумі “Радіоелектроніка та молодь у XXI столітті” (Харків, Україна, 2017);
- Міжнародній конференції студентів та молодих науковців теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2017” (Львів, Україна, 2017);

- Міжнародній науковій та практичній конференції “Нанотехнології та наноматеріали” (Nano-2017), (Чернівці, Україна, 2017);
- IX-й Українсько-польській науково-практичній конференції “Електроніка та Інформаційні Технології” (ЕЛІТ-2017) (Львів-Чинадієво, Україна, 2017);
- Науково-практичній конференції “Застосування Сухопутних військ Збройних Сил України у конфліктах сучасності” (Львів, Україна, 2017);
- Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання 2018” (Київ, Україна, 2018);
- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2018” (Львів, Україна, 2018);
- IX Міжнародній конференції професіоналів і молодих науковців “Фізика низьких температур” (Харків, Україна, 2018);
- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2019” (Львів, Україна, 2019);
- XVII Міжнародній Фреїківській конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, Україна, 2019).
- IV Міжнародній науково-практичній конференції “Сучасні тенденції розвитку науки”, (Київ, Україна, 2020).

За результатами роботи опубліковано загалом 7 статей, з яких 6 входять до фахових наукометричних баз даних “Scopus” або “Web of Science”: по дві статті у “Optical and Quantum Electronics ” та “Journal of Nano- and Electronic Physics”, одна у “Journal of Surface Physics and Engineering”, та дві статті у “Журналі фізичних досліджень”; та отримано два патенти на корисну модель.

Структура та об’єм роботи. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг

дисертаційної роботи становить 161 сторінку, включаючи 47 рисунків, 2 таблиці та 1 додаток. У роботі використано 194 бібліографічні посилання.

Перший розділ носить оглядовий характер і присвячений висвітленню літературних відомостей про структуру та фізичні властивості матеріалів на основі оксиду цинку. Особлива увага приділена оптико-спектральним властивостям оксиду цинку, зокрема аналізу новітніх досліджень люмінесцентних та каталітичних властивостей нано- і мікророзмірних матеріалів на основі ZnO.

У другому розділі описані методи отримання експериментальних зразків разом з методиками експериментального дослідження особливостей їхньої структури і морфології поверхні, електрофізичних, оптико-спектральних та каталітичних властивостей.

У третьому розділі на основі проведених досліджень термостимульованої люмінесценції наноструктур ZnO, вирощених з парової фази, отримано інформацію про природу їхньої “зеленої” смуги випромінювання. Проведено інтерпретацію низькотемпературних спектрів ультрафіолетової люмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом. Описано технологію синтезу, тестування та результати порівняння електрофізичних параметрів мікро- і нанокompозитів на основі оксиду цинку з промисловим аналогом КПТ-8.

У четвертому розділі наведено результати вивчення впливу перенесення заряду в нано- та мікроструктурах на процеси фоторозкладання модельного барвника. Зокрема, досліджено вплив травлення іонами аргону на фотокаталітичну активність зразків. Проведено аналіз дефектної структури наностержнів ZnO, вирощених з парової фази та гідротермічним методом, на основі аналізу спектрів люмінесценції для знаходження причини відмінностей у фотокаталітичних властивостях. Вивчено вплив прикладання електричного поля до фотокаталітичної комірки на каталітичні параметри оксиду цинку під час розкладання метилоранжу.

У п'ятому розділі наведено опис і характеристику синтезованих вперше двох видів композитних фотокаталізаторів: 1) отриманих на основі “наноквітів” оксиду цинку та поруватого кремнію ( $ZnO/p-Si$ ); 2) отриманих на основі наностержнів  $ZnO$  та бішару відновленого оксиду графену ( $ZnO/rGO$ ). Досліджено спектри поглинання бішару оксиду графену. Визначено і проаналізовано основні параметри фотокаталізу для цих наноконкомпозитів. Здійснено їхній порівняльний аналіз з параметрами вихідних наноструктур без додаткових матеріалів, і продемонстровано ефект сегрегації матеріалів у наноконкомпозитах.

## РОЗДІЛ 1

### ДЕЯКІ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ZnO

В останні роки значну увагу до себе привертає оксид цинку завдяки своїм унікальним властивостям, про які згадувалось у вступі [1]. Такі властивості зумовили можливість створення на основі цього матеріалу цілої низки високоефективних пристроїв мікро-, опто- та акустoeлектроніки [10]. Вивчення структури та основних фізичних властивостей ZnO є першим важливим кроком при дослідженні цього матеріалу та перспектив його прикладного застосування в різних галузях. Зупинимось детальніше на тих базових характеристиках оксиду цинку, які є найважливішими для розв'язання задач цього дисертаційного дослідження.

#### 1.1. Особливості кристалічної і зонної структури та параметри ґратки монокристала ZnO

##### 1.1.1 Кристалічна будова монокристала ZnO

Більшості бінарних сполук, що належать до цієї групи  $A^{II}B^{VI}$ , притаманні кристалічні структури типу вюрциту та цинкової обманки (сфалериту), де кожен аніон оточений чотирма катіонами в кутах тетраедра, і навпаки. Ця тетраедрична координація є типовою для  $sp^3$  ковалентного зв'язку, але ці матеріали також мають значною мірою ще й іонний характер, який приводить до зростання ширини забороненої зони. ZnO – напівпровідникова сполука родини  $A^{II}B^{VI}$ , ступінь іонності якої знаходиться на межі між суто ковалентними та суто іонними напівпровідниками. До кристалічних структур, які притаманні ZnO, належать: структура вюрциту, цинкової обманки та кам'яної солі (рис.1.1).

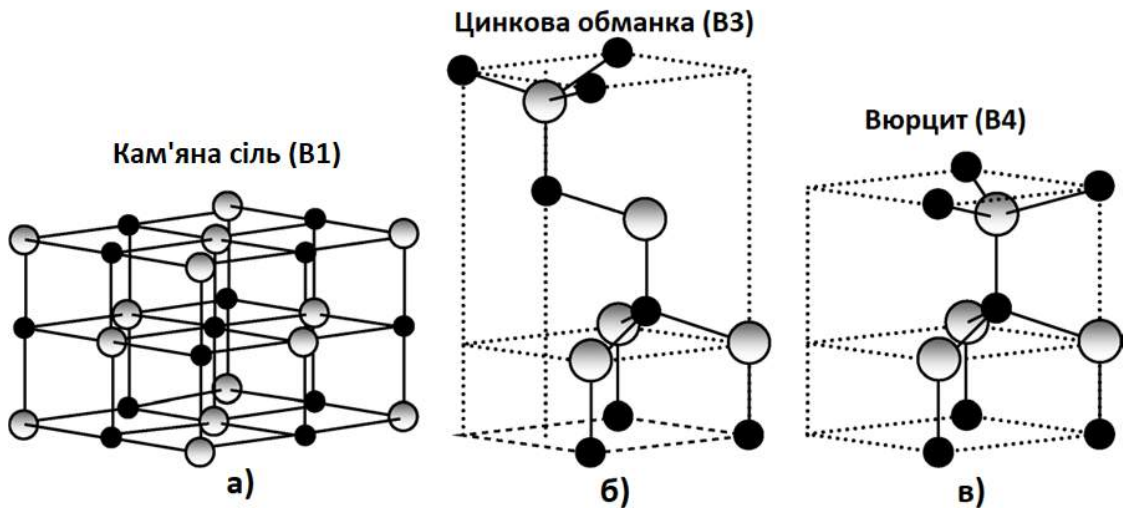


Рис. 1.1 Схематична структура кристалів ZnO: (а) кубічна структура кам'яної солі (В1), (б) кубічна структура цинкової обманки (В3), і (в) гексагональна структура вюрциту (В4). Заштриховані сірі і чорні сфери позначають атоми Zn і O, відповідно

За звичайних умов (при кімнатній температурі та атмосферному тиску навколишнього середовища) для ZnO характерною є кристалічна структура типу вюрциту, як показано на рис.1.2.

Цей кристалічний тип має гексагональну елементарну комірку з двома параметрами ґратки  $a$  і  $c$ , співвідношення між якими становить  $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ , і належить до просторової групи  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ). Кристалічна структура вюрциту складається з двох взаємопроникних гексагональних щільно упакованих підґраток, кожна з яких складається з атомів одного типу. Підґратки зміщені одна відносно одної в напрямі осі  $c$  на величину  $u = 3/8 = 0,375$ . Параметр базисної площини ґратки (довжина краю шестикутника базисної площини) позначається  $a$ , параметр осьової ґратки (висота елементарної комірки), перпендикулярний до базисної площини, позначається як  $c$ . Кожна підґратка містить чотири атоми в елементарній комірці, і атом одного типу (II групи) оточений чотирма атомами іншого типу (VI групи),

розташованими у вершинах тетраедра, і навпаки. Для вюрциту характерні кристалографічні вектори  $\mathbf{a} = a \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$ ,  $\mathbf{b} = a \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$  і  $\mathbf{c} = a \left( 0, 0, \frac{c}{a} \right)$ .

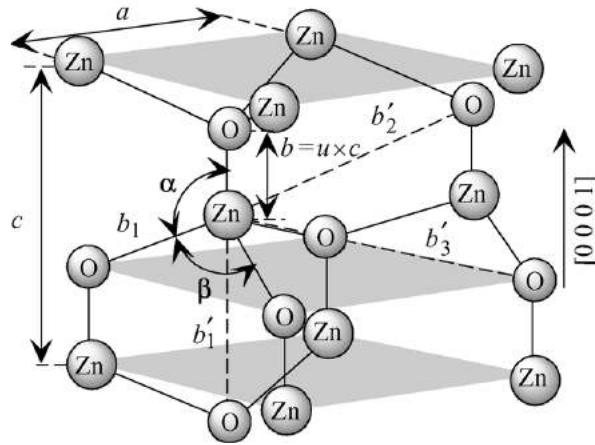


Рис. 1. 2 Схематичне зображення структури вюрциту ZnO зі зображеними константами ґратки:  $a$  – параметр базової площини;  $c$  – параметр базового напрямку,  $u$  – параметр, який виражається як довжина зв'язку або відстань до найближчого сусіда  $b$ , поділена на  $c$  (0,375 в ідеальному кристалі);  $b$  – відстань між найближчими сусідами вздовж осі  $c$  (109,47 в ідеальному кристалі); три типи відстаней до другого найближчого сусіда  $b'$ ,  $b''$ ,  $b'''$  та кутів між зв'язками  $a$  і  $b$  [11]

Це тетраедричне оточення є причиною полярної симетрії вздовж гексагональної осі. Така полярність відповідає за низку властивостей ZnO, зокрема ріст, травлення, генерацію дефектів, наявність п'єзоелектричного ефекту, спонтанну поляризацію, нелінійну поляризацію другого порядку тощо. У реальному кристалі ZnO структура вюрциту відхиляється від ідеального розташування [12], змінюючи відношення  $c/a$  або значення  $u$ . Експериментально спостережувані співвідношення  $c/a$  менші, ніж ідеальні, як у випадку з GaN. Слід зазначити, що існує сильна кореляція між коефіцієнтом  $c/a$  і параметром  $u$ . Коли зменшується відношення  $c/a$ , параметр  $u$  збільшується таким чином, що ці чотири тетраедричні відстані



залишаються майже сталими через спотворення чотиригранних кутів, що обумовлені довгими полярними взаємодіями.

Ці дві довжини зв'язків будуть однаковими якщо виконується співвідношення:

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4}. \quad (1.1)$$

Довжина зв'язків між найближчими сусідами вздовж напрямку  $c$  (вираженого як  $b$ ) і поза віссю  $c$  (вираженого як  $b_1$ ) може бути обчислена як:

$$b = cu, \quad b_1 = \sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} + u\right)^2 \cdot c^2}. \quad (1.2)$$

Окрім найближчих сусідів, існують три типи другого ближнього порядку, позначені як  $b_1'$  (один вздовж напрямку  $c$ ),  $b_2'$  (шість) та  $b_3'$  (три) з довжинами зв'язків:

$$b_1' = c(1 - u), \quad b_2' = a^2 + (uc)^2, \quad b_3' = \sqrt{\frac{4}{3}a^2 + c^2 \left(\frac{1}{2} - u\right)}. \quad (1.3)$$

Кути між зв'язками  $\alpha$  і  $\beta$  визначають зі співвідношень:

$$\alpha = \frac{\pi}{2} + \arccos \left[ \left( \sqrt{1 + 3 \left(\frac{c}{a}\right)^2 \left(-u + \frac{1}{2}\right)^2} \right)^{-1} \right], \quad (1.4)$$

$$\beta = 2 \arcsin \left[ \left( \sqrt{\frac{4}{3} + 4 \left(\frac{c}{a}\right)^2 \left(-u + \frac{1}{2}\right)^2} \right)^{-1} \right].$$

Параметри ґратки зазвичай вимірюють при кімнатній температурі на основі дифракції  $X$ -променів, використовуючи закон Брегга. У потрійних сполуках ця методика також використовується для визначення складу; але

оскільки зразки мають форму епітаксійних шарів на сторонніх субстратах, то слід враховувати деформації та інші відповідні питання. Точність рентгенівської дифракції і менш точне знання параметрів пружності дозволяють визначити композицію лише в межах приблизно 1 % молярної частки. Крім складу, на параметри ґратки можуть впливати вільний заряд, домішки, напруження та температура [13]. Оскільки відношення  $c/a$  також корелює з різницею електронегативностей двох складових, компоненти з найбільшими відмінностями виявляють найбільше відхилення від ідеального співвідношення  $c/a$  [14].

Подібно до інших напівпровідників типу  $A^{II}B^{VI}$ , ZnO зі структурою вюрциту можна перетворити у ZnO зі структурою кам'яної солі (рис. 1.1) за відносно низьких зовнішніх гідростатичних тисків. Така поведінка пояснюється тим, що зменшення розмірів параметрів ґратки зумовлює міжіонну кулонівську взаємодію і структурі стає притаманним більш іонний характер, ніж ковалентний. Просторова група симетрії кристалічної структури типу кам'яної солі є  $Fm\bar{3}m$ . Однак така структура не буде стабільною за умови епітаксійного вирощування. Для ZnO тиск, який викликає фазове перетворення від вюрциту до структури типу кам'яної солі, знаходиться в межах 10 ГПа [15]. З'ясовано, що кубічна фаза за високого тиску є метастабільною протягом тривалого періоду часу, навіть за атмосферного тиску і температури понад 100 °C.

Структура цинкової обманки у ZnO, яка подана на рис. 1.1 б, є метастабільною і може бути стійкою лише за гетероепітаксійного вирощування на підкладках з кубічною кристалічною ґраткою, таких як ZnS [16], GaAs/ZnS [17] та Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [18]. У випадку використання підкладки, стала ґратки якої істотно відрізняється від сталої ґратки ZnO, зазвичай, простежується певна частка оксиду цинку зі структурою цинкової обманки, відокремлена кристалографічними дефектами від ZnO зі структурою вюрциту. Просторова група симетрії ZnO зі структурою типу цинкової обманки  $F4\bar{3}m$ . Через тетраедричну координацію структур вюрциту та цинкової обманки 4

найближчі сусіди та 12 дальніх сусідів мають однакову відстань зв'язку в обох структурах. Структури відрізняються тільки кутом зв'язку других найближчих сусідів  $i$ , отже, послідовністю укладання з близькими двоатомними площинами. Оскільки, стала ґратки є важливим параметром не лише для синтезу саме цього виду структури ZnO, а й загалом, розглянемо детальніше цей параметр для різних типів структури.

### 1.1.2 Параметри ґратки монокристала ZnO

Параметри ґратки ZnO досліджували протягом багатьох десятиліть різні науковці [19, 20]. Параметри ґратки напівпровідника, здебільшого, залежать від таких чинників як: концентрація вільних електронів, концентрація чужорідних атомів, дефекти і різниця їхніх йонних радіусів по відношенню до заміщеного атома, зовнішні напруження (наприклад, зумовлені підкладкою), температура. Зазвичай, параметри ґратки будь-якого кристалічного матеріалу вимірюють за допомогою високороздільної дифракції X-променів (HRXRD) методом Бонда для набору симетричних і асиметричних відображень [21]. Для ZnO зі структурою вюрциту за кімнатної температури значення параметрів ґратки, отримані експериментальним чином та за допомогою теоретичних розрахунків, добре узгоджуються. Параметр ґратки  $a$  знаходиться в межах 3,2475–3,2501 Å, а параметр  $c$  – у межах 5,2042–5,2075 Å [22]. Коефіцієнти  $c/a$  та  $u$  змінюються в дещо більшому діапазоні, від 1,593 до 1,6035 і 0,383 до 0,3856, відповідно. Відхилення від ідеального кристала вюрциту, ймовірно, обумовлено стабільністю ґратки та іонністю. Повідомлялося, що вільний заряд є домінуючим фактором, що відповідає за розширення ґратки, яке пропорційне потенціалу деформації мінімуму зони провідності і обернено пропорційне до густини носіїв та модуля пружності. Точкові дефекти, такі як атоми цинку у міжвузлях і кисневі вакансії, а також дислокації збільшують параметри ґратки.

Для кристалічної структури цинкової обманки ZnO розраховані константи ґратки (4,60 і 4,619 Å) з використанням сучасних методів “ab initio”.

Автори статті [17] плівки ZnO (цинкової обманки) вирощували за допомогою буферних шарів ZnS. Методом RHEED, шляхом порівняння положення піка XRD і вивчення зображень електронної мікроскопії (TEM), отримано константи ґратки, рівні 4,463, 4,37 і 4,47 Å, відповідно. Ці значення далекі від притаманних фазі вюрциту, що вказує на утворення цинкової обманки ZnO. Константа ґратки, виміряна за допомогою методу RHEED, добре узгоджується з теоретичними прогнозами.

Фазовий перехід при високих тисках від вюрциту до структури кам'яної солі зменшує сталу ґратки до 4,271–4,294 Å. Прогнозовані параметри ґратки 4,058–4,316 Å, знайдені на основі теоретичних методів з використанням різних методів розрахунку, таких як HFPI, GGA і HF, приблизно на 5% менші або більші, ніж експериментальні значення. Дисперсія в розрахованих значеннях більша, ніж у вимірюваних.

Ідеальне співвідношення між відношенням  $c/a$  та позиційним параметром кисню  $u$  зберігається, оскільки ґратка ZnO вюрциту стає щільнішою при наближенні до тиску, характерного для переходу до іншого типу структури [23]. Зміни в осьовому співвідношенні  $c/a$  вимірювали до 10 ГПа, а коефіцієнт тиску  $d(c/a)/dP = 0,0005\text{--}0,0001 \text{ ГПа}^{-1}$  отримували з лінійної апроксимації експериментальних даних, що дає  $c/a = 1,6021$  при атмосферному тиску. Цей коефіцієнт тиску узгоджується з раніше опублікованими експериментальними ( $0,0007 \text{ ГПа}^{-1}$ ) [24] та теоретичними ( $0,0005 \text{ ГПа}^{-1}$ ) [20] значеннями.

Важливо зауважити, що при переході від монокристала до тонких плівок вивчення залежності кристалічної структури та параметрів ґратки ZnO від типу підкладки є дуже важливим. Крім цього, при нанесенні ZnO на підкладки з іншого матеріалу визначальну роль відіграють його теплопровідні властивості, оскільки параметри ґратки залежать від температури.

### 1.1.3 Електронна зонна структура монокристалу ZnO

Зонна структура є основною характеристикою напівпровідника, яка визначає область його можливого використання. Декілька теоретичних наближень різного ступеня складності використано для розрахунку зонної структури політипів ZnO (вюрциту, цинкової обманки і кам'яної солі). Окрім цього, опубліковано низку експериментальних результатів щодо зонної структури електронних рівнів ZnO зі структурою вюрциту.

В експериментальних методах переважно вимірюють різницю енергій, що відповідає переходу між електронними рівнями чи збудженням колективних мод. Одним з найважливіших методів дослідження зонної структури є метод фотоелектронної спектроскопії. З часом почали використовувати техніку кутово-роздільної фотоелектронної спектроскопії. Після першої теоретичної роботи з розрахунку зонної структури ZnO, у якій запропоновано використовувати функції Гріна [25], 1969 року з'явилося декілька праць [26, 27], з експериментальної перевірки теоретичних розрахунків, зроблених для ZnO зі структурою вюрциту [26]. Теоретичні розрахунки виявились недостатньо точними. У статтях [27, 28], подано результати фотоемісійних досліджень за збудження ультрафіолетовим світлом зрізів монокристалів ZnO з гексагональною структурою. Автори приблизно визначили місцезнаходження  $3d$  рівня цинку – 7,5 eV за умови відліку від дна валентної зони, а це на 3 eV менше, ніж передбачено теоретичними розрахунками у статті [26]. Ця величина також добре узгоджується з результатами, отриманими методами рентгенівської фотоемісійної спектроскопії (8,5 eV) [29].

Теоретичні розрахунки зонної структури ZnO ґрунтуються, здебільшого, на методі апроксимації локальної густини [30]. Якщо  $d$ -електрони враховують як основні електрони, то розрахована стала ґратки відрізнятиметься від експериментальних даних на понад 18 % для випадку ZnO зі структурою вюрциту. Якщо ж  $d$ -електрони включити до валентної зони, то отримаємо доволі точне значення сталої ґратки. Якщо ж навіть внесок  $d$ -електронів під

час розрахунку обрано правильно, результат стандартного обчислення методом апроксимації локальної густини буде неточним, оскільки у методі значною мірою недооцінено ширину забороненої зони та завищено енергію рівнів  $d$ -електронів.

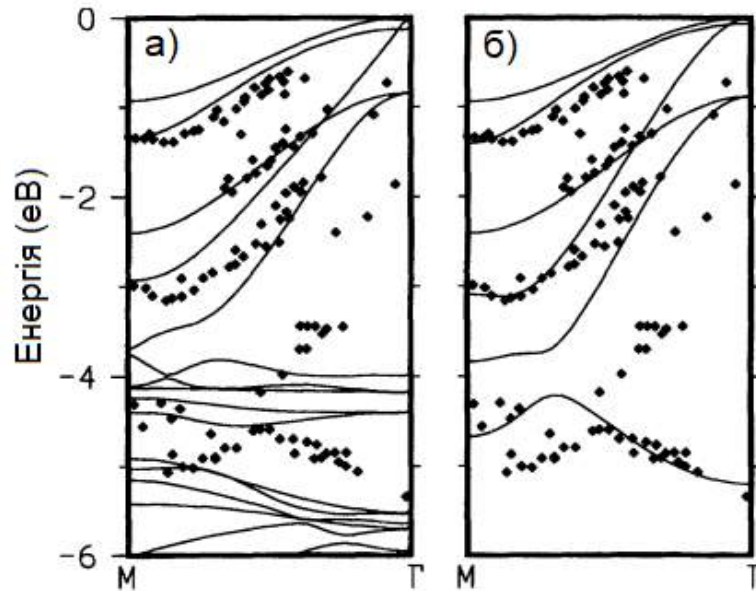


Рис. 1. 3 Порівняння теоретичних розрахунків (криві) з експериментальними (точки) валентної зони для структури вюрциту ZnO. Для розрахунків використовували метод апроксимації локальної густини (а) і метод псевдопотенціалу зі самоузгоджуванням коригуванням (б) [31]

Окрім цього, взаємодія  $d$ -електронів з аніонами валентної зони є штучно перебільшеною, що в результаті спричиняє завищення значення розсіювання та розміщення їхніх рівнів нефізично близько до зони провідності. Метод апроксимації локальної густини недооцінює ширину забороненої зони ZnO. Отримане значення  $E_g = 0,23$  eV.

У праці [30] автори використали метод функцій Гріна для розрахунку зонної структури низки сполук групи  $A^{II}B^{VI}$ . Автори приймали  $d$ -електрони за остовні, свідомо брали для розрахунків експериментальні значення сталих ґратки та отримали добрий результат для величини ширини забороненої зони.

Автори статті [31] запропонували альтернативний метод обчислень зонної структури для напівпровідникових сполук  $A^{II}B^{VI}$  – метод самоузгоджуваного коригування. Вони довели, що використання самоузгоджуваного коригування в апроксимації локальної густини доволі важливе для кількісного опису системи з сильно локалізованими станами, такими як рівні  $3d$ -електронів. Результати, отримані за допомогою методу псевдопотенціалу зі самоузгоджуваним коригуванням, краще узгоджуються з експериментальними даними (рис. 1. 3).

## 1.2 Теплопровідні властивості матеріалів на основі ZnO

Теплопровідність є важливим параметром при визначенні максимальної потужності, за якої може працювати напівпровідниковий пристрій на основі ZnO. Як і в усіх твердих тілах, атоми в напівпровіднику при ненульовій температурі перебувають у безперервному русі, коливаються навколо рівноважних станів. Амплітуда коливань зростає з температурою, а теплові властивості напівпровідника визначають реакцію матеріалу на зміни температури. Теплопровідні властивості залежать від температури навколишнього середовища, а гранична температура для вивчення – температура плавлення, яка становить 1975 К для ZnO. Слід також зазначити, що, оскільки ZnO широко застосовується у тонкоплівковій формі, нанесеної на чужорідні субстрати, властивості плівок ZnO також залежать від властивостей субстратів, таких як константи ґратки та коефіцієнт теплового розширення.

Параметри ґратки напівпровідників залежать від температури і визначаються коефіцієнтом термічного розширення, який у випадку площинного розташування можна записати як  $\alpha_a = \Delta a/a$ , а у випадку позаплощинного розташування:  $\alpha_c = \Delta c/c$ . Вони залежать від стехіометрії, концентрації вільних носіїв та наявності великої кількості дефектів. Температурна залежність сталих ґратки  $a$  і  $c$ , а також коефіцієнт теплового

розширення гексагонального ZnO визначали ємнісним методом [32]. Для вимірювання температурної залежності параметрів ґратки ZnO в діапазоні 4,2-296 К використовують методи рентгенівської порошкової дифракції.

Хан і Джоу [33] вивчали теплофізичні властивості плівок ZnO, одержаних методом магнітного розпилення на підкладках Si і GaAs. Теплові напруження визначали за допомогою технології вигину пучка, де зразки нагрівалися від 25 до 400 °С. Вони досліджували коефіцієнт теплового розширення як функцію деяких параметрів росту, таких як температура підкладки, потужність розпилення тощо. Виявлено, що коефіцієнт теплового розширення збільшується на 37 % – від  $5 \times 10^{-6}$  до  $8 \times 10^{-6}$  1/°С в температурному діапазоні 25–400 °С. Аумеур та інші [34] розраховали коефіцієнт термічного розширення для структур цинкової обманки і кам'яної солі ZnO з використанням моделювання молекулярної динаміки на основі потенціалу Терсофа.

Теплопровідність ( $k$ ), кінетична властивість, яка визначається внесками коливального, обертального та електронного ступенів свободи, є надзвичайно важливою при розгляді принципу дії високотемпературних електронних та оптоелектронних пристроїв. Теплова енергія може переноситися електронами, а також поширюватися за допомогою пружних хвиль (фононів). Для чистих кристалів фонон-фононне розсіювання, яке в ідеалі пропорційне до температури Дебая, є граничним процесом теплопровідності. Зокрема, перенесення тепла переважно визначається фонон-фононним розсіюванням, точковим розсіюванням фононів, дефектами, такими як вакансії (включаючи і викликані ними спотворення ґратки), домішками та коливанням ізотопів (флуктуація маси). Як і для інших напівпровідників, точкові дефекти відіграють значну роль у теплопровідності ZnO. Вплив ґратки (фононного розсіювання) на теплопровідність  $k$  описується виразом [35].

$$k_{\text{lattice}}(T) = \frac{1}{3} v_s \cdot C_{\text{lattice}}(T) \cdot L(T), \quad (1.5)$$



де  $T$  – температура,  $v_s$  – швидкість звуку (майже не залежить від температури),  $C(T)$  – питома теплоємність ґратки, а  $L(T)$  – вільний пробіг фононів. Майже у всіх матеріалах  $k_{lattice}(T)$  спочатку зростає з температурою, досягає максимуму ( $k_{max}$ ) при деякій характерній температурі, а потім зменшується. При низьких температурах  $L$  досягає великих значень і в матеріалі переважають зовнішні ефекти, такі як внесок “дефектів” або розмірів зразків, і  $C_{lattice}(T) \sim \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ , де  $\theta_D$  – температура Дебая. Зі збільшенням температури  $C_{lattice}(T)$  починає насичуватися, а власні температурно-залежні процеси стають домінуючими, що приводить до зменшення  $L$ .

Електронний внесок у теплопровідність, який є незначним для концентрацій носіїв  $\leq 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, визначається співвідношенням [36]:

$$k_{electr}(T) = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau_{electr}}{3 m_c^*}, \quad (1.6)$$

де  $n$  – густина носіїв,  $k_B$  – стала Больцмана;  $\tau_{electr}$  – час розсіювання електронів;  $m_c^*$  – ефективна маса для зони провідності. Загальна теплопровідність в цілому зменшується з підвищенням концентрації носіїв. Це пояснюється тим що зниження внеску ґратки, обумовленого збільшенням розсіювання фононів завдяки домішкам і наявністю вільних електронів, переважає над збільшенням електронного внеску в  $k$  [37].

Олорунлемі та інші [38] виміряли теплопровідність порошку ZnO з різними розмірами частинок (мікрон, субмікрон і нанометр) – від отриманого порошкового стану до повністю спеченого стану з використанням технології лазерної спалаху.

Криві залежності теплопровідності від температури були зняті для трьох наборів зразків з різними розмірами ZnO, які нагрівалися до 600 °C і охолоджувалися назад до 25 °C. При спостереженні було виявлено, що

нанопорошок має найвищу теплопровідність. Значення теплопровідності при кімнатній температурі виявилися рівними 0,745, 0,914 і 1,160 Вт/(м·К) для мікро-, субмікро- і нанорозмірних зразків, що мають середній діаметр частинок 1,0  $\mu\text{м}$ , 0,2  $\mu\text{м}$  і 20 нм відповідно. Початкову вищу теплопровідність нанопорошку ZnO пов'язують з адсорбцією води, в тому числі з хемосорбцією, (де значення адсорбції у нанопорошку є більшим за адсорбцію у субмікронних зразках, яка в свою чергу є більшою за адсорбцію у мікронних зразках). Вище від 400 °С теплопровідність наночастинок з підвищенням температури зростає швидше порівняно зі зразками з елементами більших розмірів.

### **1.3 Люмінесцентні властивості матеріалів на основі оксиду цинку**

Фотолюмінесцентні властивості матеріалів на основі ZnO залежать від методики синтезу. Фотолюмінесценцію (ФЛ) різного роду структур – від монокристалу до наночастинок оксиду цинку – досліджують уже не один рік.

В роботі [39] зразки оксиду цинку отримували методом термічного розкладання гідрокарбонату цинку. При обробці ZnO при високій температурі в атмосфері аргону деформація ґратки зменшується, а розмір кристалітів і інтенсивність випромінювання зростають. Збільшення інтенсивності випромінювання корелює з підвищенням густини електронних дефектів, рівні яких знаходяться в забороненій зоні. Інтенсивність випромінювання є функцією концентрації електронних дефектів. Випромінювання зміщується з червоної області для зразків, оброблених при 285 і 600 °С, до зеленої області для зразків, оброблених при 900 °С. Крім цього, підвищення концентрації електронних дефектів сприяє зниженню концентрації дефектів ґратки в оксиді цинку, що є важливим для отримання високих інтенсивностей випромінювання.

Авторами роботи [40] була проведена ідентифікація спектру УФ люмінесценції, виміряного за температури рідкого гелію, для наноструктур ZnO, отриманих за допомогою термічного окиснення на повітрі

полікристалічної плівки цинку. Встановлено, що УФ спектр фотолюмінесценції за низьких температур сформований переважно смугами випромінювання вільних і локалізованих на нейтральному акцепторі екситонів, а також *LO*-фононними репліками смуги випромінювання вільного екситона. Виявлене невелике зміщення в короткохвильову ділянку спектру при крайовій смуги фотолюмінесценції у випадку зразка з нанопорами віднесено до прояву квантового розмірного ефекту.

У роботі [41] досліджено вплив умов відпалу на спектри фотолюмінесценції плівок ZnO на підкладках Si, синтезованих методом реактивного розпилення. Спектри ФЛ зразків відпалювали на повітрі при 850 °C і в атмосфері кисню при 1000 °C. Спектри мали два піки випромінювання: при 3,18 eV (УФ) і 2,38 eV (зелена ділянка спектру). Інтенсивність “зеленого” піка помітно залежить від умов відпалу, але УФ пік з умовами відпалу мало змінюється. Інтенсивність “зеленого” піка збільшується з підвищенням температури відпалу в тій же атмосфері. З іншого боку, при тій же температурі відпалу ця інтенсивність різко зростає зі збільшенням парціального тиску кисню. Отже, інтенсивність “зеленого” піка зразка, відпаленого в чистому кисні, набагато вища, ніж у зразка, відпаленого у повітрі та в чистому N<sub>2</sub>. За результатами аналізу експериментальних даних і розрахунку рівнів дефектів у плівках ZnO автори припускають, що зелене випромінювання відповідає переходу електрона від дна зони провідності до рівня дефекту вакансії цинку  $V_{Zn}$ .

Авторами роботи [42] досліджено зміну інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції та півширини піка у видимому діапазоні для нанорозмірного порошку оксиду цинку, синтезованого гідротермічним та сонохімічним методами, як функції від часу проведення синтезу. Відзначено покращення люмінесцентних властивостей ZnO, отриманого сонохімічним методом порівняно з гідротермічним синтезом, при малих тривалостях реакції. Виявлено різний характер зміни півширини піку ФЛ для різних методів

синтезу. При сонохімічному синтезі спостерігалось об'єднання окремих наночастинок у мікроскопічні агломерати.

У праці [43] методом лазерної абляції металевого цинку в рідині отримані розчини наночастинок ZnO у воді, етанолі і толуолі. Досліджено люмінесцентні властивості отриманих розчинів наночастинок оксиду цинку. Збудження люмінесценції частинок відбувалося в ультрафіолетовій області спектра з максимумом на довжині хвилі 250 нм в розчині етилового спирту, 290 нм у воді і 310 нм в толуолі. Розчин частинок у воді мав яскраву синю люмінесценцію з максимумом на довжині хвилі 410 нм, розчини в етанолі і толуолі виявляли інтенсивну люмінесценцію в ультрафіолетовій області з максимумами на довжинах хвиль 310 і 360 нм, відповідно. Крім цього, виявлена менш інтенсивна люмінесценція наночастинок ZnO, розчинених в етанолі, у видимій області спектра з максимумом на довжині хвилі 610 нм. Зареєстрована люмінесценція пов'язана з переходами між донорними та акцепторними енергетичними рівнями, пов'язаними з дефектами кристалічної структури наночастинок. Відмінності в люмінесцентних властивостях свідчать про різну будову кристалічної решітки отриманих частинок. Методом фотонної кореляційної спектроскопії визначено розмір отриманих наночастинок. Радіус наночастинок змінювався від 50 до 100 нм залежно від режиму абляції. Наночастки ZnO, отримані методом лазерної абляції в рідині, є біосумісними, мають яскраву люмінесценцію і можуть бути використані як люмінесцентні маркери при дослідженні різних біологічних об'єктів.

Отже, вивчення та аналіз спектрів фотолюмінесценції наноструктур ZnO має не тільки важливе прикладне значення для створення таких пристроїв як сцинтилятори, світлодіоди, польові емітери, та інші, але й водночас є ефективним інструментом для вивчення квантових розмірних ефектів.

## 1.4 Фотокаталітичні властивості матеріалів на основі ZnO

Іншою, не менш важливою особливістю, яка привертає велику увагу до ZnO, є наявність фотокаталітичних властивостей у цьому матеріалі. Оксид цинку є найдешевшою альтернативою найефективнішому в наш час фотокаталізатору – діоксиду титану. Порівняно з напівпровідником  $\text{TiO}_2$ , оксид цинку має вищу енергію зв'язку екситона, він стійкіший до радіації і є багатофункціональним матеріалом, що володіє п'єзоелектричними, а в разі використання домішок – ще й сегнетоелектричними і феромагнітними властивостями. Крім цього, важливо відзначити, що при контрольованому легуванні можна досягти в ZnO зменшення ефективної забороненої зони, що дозволить використовувати видиме світло для фотокаталітичного окиснення.

Перспективним методом очищення води від органічних барвників є фотокаталіз з використанням напівпровідникових матеріалів [44]. Ця технологія, на відміну від класичних, не вимагає енергетичних витрат, оскільки процес розкладання хімічних сполук відбувається за рахунок опромінення фотокаталізатора світлом видимого або ультрафіолетового діапазону. Причому, повне окиснення органічних барвників здійснюється за температури навколишнього середовища. Розглянемо детальніше фізичну природу цього явища.

Фотокаталіз – прискорення фотореакцій під дією каталізатора. В залежності від співмірності фаз реагента і каталізатора розрізняють два його види: гомогенний та гетерогенний. Фотокаталіз, у якому каталізатор знаходиться в тій самій фазі, що і реагент (забруднювач) називають гомогенним. Гомогенний фотокаталіз зазвичай має високу ефективність і високу швидкість реакції внаслідок високого перенесення маси. Це зумовлено тим, що реагент і каталізатор перебувають в одній фазі. Однак через високу вартість таких каталізаторів, величезні технологічні труднощі у розділенні каталітичних компонентів (з однієї фази) з реагентів та продуктів, неможливість повторного використання цей тип фотокаталізу на сьогодні є найменш придатним для широкого спектру застосувань. Гетерогенний варіант

використовується для опису системи, що складається з декількох фаз. Зазвичай каталізатор знаходиться в твердій фазі, а реагент – у рідкій.

За останні роки все більшої уваги серед напівпровідникових матеріалів у гетерогенному фотокаталізі приділяють матеріалам на основі ZnO. Розглянемо коротко еволюцію досліджень у напрямі гетерогенного фотокаталізу, у яких як каталізатор використовували оксид цинку у різних його модифікаціях.

У роботі [45] для ефективної деградації азобарвника (AR14) при УФ опроміненні використовували ZnO у вигляді порошку. Було встановлено, що оптимальна кількість фотокаталізатора, визначена в одиницях вимірювання концентрації пропромиле (ppm), становить 160, а барвника – 20 ppm. Фотокаталітичне розкладання AR14 було найефективнішим в нейтральному розчині. Повне знебарвлення за оптимальних робочих параметрів досягали за відносно короткий час – приблизно 1 год.

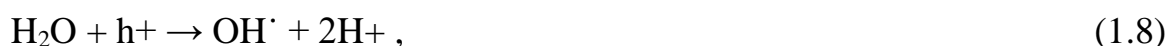
Методом вологого осадження у [46] виростили нанокристали ZnO, які використовували у вигляді суспензійних колоїдів для деградації органічного барвника при опроміненні УФ-світлом. Шляхом легування ZnO металами та/або перехідними металами, такими як марганець, на поверхні ZnO можуть утворюватися більш дефектні ділянки, які володіють меншою енергією ширини забороненої зони порівняно з ZnO. Очікується, що ZnO, легований перехідними металами, може бути ефективним фотокаталізатором при опроміненні видимим світлом. Наночастинки ZnO можна використовувати як іммобілізовані фотокаталізатори для води і навколишнього середовища при детоксикації з органічних сполук.

У іншій, не менш цікавій роботі [47], синтезовано ZnO, легований сріблом, з високою фотокаталітичною активністю і вивчено вплив модифікації срібла. Фотокаталітичну активність цих матеріалів вивчали шляхом аналізу деградації органічного барвника родаміну (R6G). Встановлено, що легований при 400 °C сріблом ZnO (3 моль%) забезпечує приблизно в чотири рази вищу швидкість деградації барвника порівняно з немодифікованим ZnO, і в три рази більшу швидкість, ніж комерційний TiO<sub>2</sub> фотокаталізатор (Degussa P-25).

Відзначено також, що фотокаталітична активність з використанням сонячного світла для модифікованого зразка ZnO була в п'ять разів вищою, ніж немодифікованого. Висока чутливість барвника і здатність срібла до поглинання електрона разом забезпечують процес перенесення міжфазного заряду таким чином, щоб використовувалися фотозбуджені електрони.

Кансал та інші [48] дослідили фотокаталітичну активність різних напівпровідників, таких як діоксид титану (TiO<sub>2</sub>), оксид цинку (ZnO), оксид олова (SnO<sub>2</sub>), сульфід цинку (ZnS) і сульфід кадмію (CdS). Вивчили вплив параметрів процесу, а саме: кількості каталізатора, концентрації барвника та *pH* на фотокаталітичну деградацію метилоранжу (MO) та R6G. Експерименти проводили шляхом опромінення УФ і сонячним світлом водних розчинів барвників, що містили фотокаталізатори. Швидкість знебарвлення оцінювали за залишковою концентрацією з використанням спектрофотометра. Аналогічні експерименти проводили за різних *pH* (2–10), кількостей каталізатора (0,25–2,0 г/л) та початкових концентрацій барвника (5–200 мг/л). Результати експериментів показали, що максимальне знебарвлення (понад 90 %) барвників відбувалося з каталізатором ZnO при *pH* =4 для MO і *pH* =10 для R6G. Показано, що продуктивність фотокаталітичної системи ZnO/сонячне світло є вищою, аніж системи ZnO/УФ.

У статті [49] вивчено фотокаталітичну активність і стабільність тонких полікристалічних плівок ZnO. У цьому дослідженні тонкі плівки ZnO виготовляли на сапфірових підкладках методом магнетронного розпилення Zn при постійному струмі з наступним термічним окисненням при декількох температурах відпалу (300–1200 °C). Механізм фотокаталітичної деградації напівпровідниковими фотокаталізаторами, такими як ZnO, описують такими реакціями:





Виявлено, що фотокаталітична активність залежить від товщини плівки, причому нижча активність спостерігається для тонших плівок за рахунок зниження ефективної площі поверхні.

На основі сказаного вище зрозуміло, що фотокаталітичні властивості оксиду цинку в різних його модифікаціях сьогодні є об'єктом активних досліджень. Оксид цинку є не просто аналогом  $\text{TiO}_2$  за своїми характеристиками, але й в деяких ситуаціях перевершує цей матеріал за фотокаталітичною активністю у видимому діапазоні спектра.

### **1.5 Загальна характеристика матеріалів для створення композитних структур із ZnO**

Для покращення фотокаталітичних властивостей наноструктурованого ZnO актуальним є дослідження гібридних структур на основі оксиду цинку та інших перспективних матеріалів. Зокрема, у наших дослідженнях для цього використовували відновлений оксид графену (rGO) та поруватий кремній (*p*-Si). Модифікація поверхні цих матеріалів наноструктурами ZnO може привести до появи нових властивостей гібридних нанокompозитів порівняно з тими, які характерні окремим його компонентам. Для синтезу композитних структур та реалізації досліджень їхніх фотокаталітичних параметрів, є важливим розгляд фізичних властивостей матеріалів, що входять у склад композиту.



### 1.5.1 Структура та загальні властивості сполук на основі графену

За останні роки графен та сполуки на його основі, зокрема, оксид графену та відновлений оксид графену, були об'єктами цілої низки досліджень. Велика зацікавленість графеном зумовлена, насамперед, такими унікальними фізико-хімічними властивостями, як висока електро- і теплопровідність, залежність електричних характеристик від наявності на поверхні радикалів різної природи [50]. Ці властивості є надзвичайно важливими для можливого прикладного застосування графену як основи для нових наноматеріалів з покращеними механічними, електричними і тепловими фізичними характеристиками, а також як елемента наноелектронних пристроїв.

Графен, один з варіантів кристалічного графіту – вуглецевий наноматеріал, шар атомів вуглецю, завтовшки в один атом, з'єднаних у двомірну кристалічну ґратку з правильних шестикутників зі стороною 0,142 нм, вершини яких займають атоми вуглецю [51]. Графен дуже міцний і пластичний. Його унікальність полягає у здатності проявляти властивості провідника і напівпровідника. Коефіцієнт теплопровідності графену знаходиться в діапазоні між  $3500 \text{ Вт} \times \text{м}^{-1} \times \text{К}^{-1}$  і  $5500 \text{ Вт} \times \text{м}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ , що є рекордним значенням для усіх відомих матеріалів.

Оксид графену – своєрідна сполука вуглецю, яка є похідною нестехіометричного оксиду графіту. Це зморшкуватий двовимірний лист вуглецю з різними кисневмісними функціональними групами на своїй базисній площині і периферії, завтовшки близько 1 нм і поперечними розмірами, що варіюють від декількох нанометрів до декількох мікрон. Шляхом відновлення оксиду графену окислені функціональні групи видаляються і утворюється відновлений оксид графену rGO (рис. 1.4) [52]. Вивчення відновленого оксиду графену на сьогодні – першочергове завдання, зумовлене проявом подібних характеристик до графену, отриманого механічними методами.

Серед різних методів хімічне відновлення оксиду графену до відновленого оксиду графену є унікальним і привабливим завдяки здатності при відносно низьких витратах виробляти одношаровий графен у промислових масштабах [53]. Крім цього, rGO є зручним для переробки і може бути виготовленим або самостійно зібраним в макроскопічні композиційні матеріали з контрольованими мікроструктурами для застосування в різних галузях.

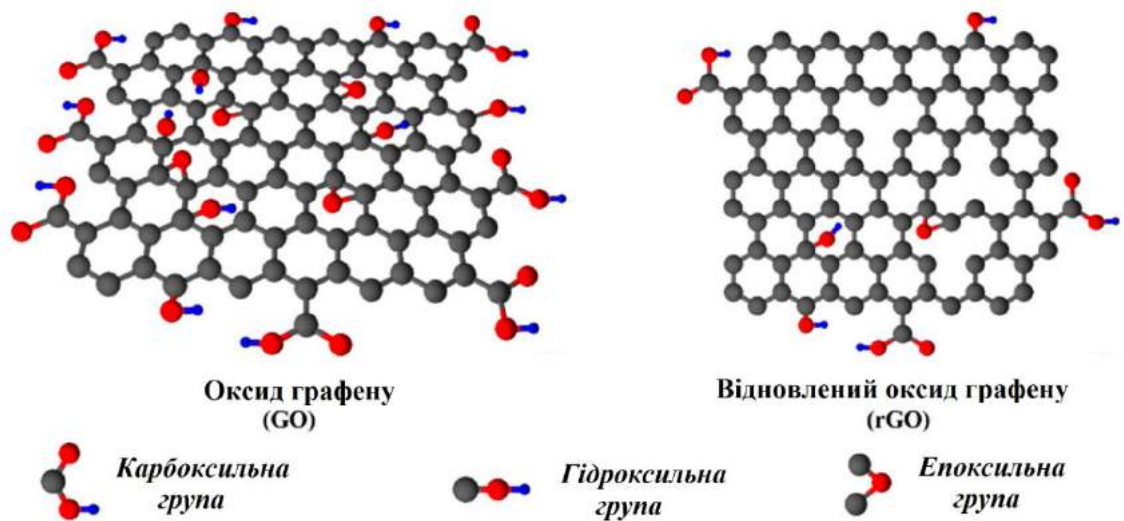


Рис.1. 4 Зображення структури оксиду графену та відновленого оксиду графену [52]

Оксид графену та відновлений оксид графену завдяки наявності функціональних кисневмісних груп на їхній поверхні, можуть виступати як перспективні підкладки для нанесення наночастинок, що використовують у каталізі. Крім них, існують також продукти ковалентного модифікування GO, які набули розвитку насамперед для вирішення проблеми агломерації оксиду графену в різних розчинниках і подальшого поліпшення його дисперсності і стабільності, а також для забезпечення сумісності з різними іншими об'єктами. Завдяки доступності та великій площі поверхні rGO можна використовувати в гетерогенному каталізі.

### 1.5.2 Синтез і загальні властивості поруватого кремнію

Поруватий кремній, завдяки розгалуженій системі пор, є ідеальною основою для осадження та інфільтрації наночастинок різної природи, зокрема і оксиду цинку [54]. Використання поруватого шару, як підкладки для осадження, зменшує механічні напруження, які зумовлені невідповідністю параметрів кристалічної ґратки і коефіцієнта теплового розширення кремнію та оксиду цинку, що дає змогу вирощувати структурно якісні кристалічні масиви ZnO.

Поруватий кремній – наноматеріал *p*-типу, виготовлений з моно- або полікристалічного кремнію, зазвичай шляхом електрохімічного травлення пластин монокристалічного кремнію (*c*-Si) в етаноловому розчині плавикової кислоти (HF) [55]. При позитивному потенціалі на кремнієвому електроді (аноді) протікають багатоступеневі реакції розчинення і відновлення кремнію. Другим електродом (катодом) зазвичай служить платинова пластина. При відповідному виборі щільності електричного струму на поверхні *c*-Si відбувається формування поруватого шару [56].

Фізичну модель синтезу поруватого кремнію можна описати так [57]. Поверхня Si при контакті з водним розчином HF насичується воднем і стає хімічно інертною по відношенню до електроліту. Якщо на електроди подати різницю потенціалів, то дірки в кремнієвій пластині починають мігрувати до поверхні розподілу кремній-електроліт. При цьому атоми Si звільняються від водню, який блокував їх, починають взаємодіяти з іонами і молекулами електроліту і переходять в розчин. Якщо електроліз проводять при високій густині струму, то до поверхні електрода надходить велика кількість дірок. Вони рухаються до межі розподілу суцільним фронтом і забезпечують реакційну здатність практично кожному атому Si. Таким чином, поверхня кремнієвого анода поступово вирівнюється. Якщо ж електроліз проводити при низькій густині струму, то такої кількості дірок буде недостатньо для формування суцільного фронту, і тому відбуватиметься локальне розчинення

кремнію на поверхні. Згідно з різними моделями, зародження пор може починатися на мікрозаглибленнях, дефектах структури, механічно напружених ділянках або локальних збуреннях потенціального поля поверхні. З плином часу утворені пори продовжують своє зростання вглиб електрода за рахунок дрейфу дірок до кінчиків пор, де напруженість електричного поля вища [57].

Встановлено, що товщина плівки поруватого кремнію практично лінійно залежить від часу травлення і може змінюватися від часток до сотень мікронів. Залежно від розміру ( $D$ ) пор  $p$ -Si класифікують на: 1) мікропоруватий кремній ( $D < 2$  нм); 2) мезопоруватий кремній ( $2$  нм  $< D < 50$  нм); 3) макропоруватий кремній ( $D > 50$  нм). Структура поруватого шару визначається щільністю струму, концентрацією HF в електроліті і характером легування кремнієвої підкладки.

Нанокристалічний характер одержаних матеріалів зумовлює прояв квантово-розмірних ефектів розширення ширини забороненої зони, що може суттєво розширити спектр їхнього застосування. Матеріали з розвиненою поверхнею, такі, як  $p$ -Si, є перспективними в галузі сенсорної електроніки. Малі розміри кремнієвих кристалів і велика загальна площа їхньої поверхні зумовлює значну чутливість поруватого кремнію до зовнішнього середовища [58]. Зокрема, широко досліджуються адсорбційні сенсори на основі  $p$ -Si, робота яких ґрунтується на зміні провідності та ємності матеріалу [59, 60]. Наявність на поверхні  $p$ -Si каталітичного матеріалу сприяє підвищенню чутливості та селективності таких сенсорів [61].

З іншого боку, однією з важливих властивостей нанорозмірного  $p$ -Si є здатність до ефективної фотолюмінесценції у видимому діапазоні світла [62]. Враховуючи значну питому поверхню  $p$ -Si, можна очікувати, що зміна молекулярного покриття його поверхні буде значним чином впливати на рекомбінацію носіїв заряду. Дослідження, представлені у [63], показують, що адсорбоелектричні ефекти приводять до зміни не тільки електричних, але й оптичних параметрів  $p$ -Si. Фізична адсорбція молекул зі значним ступенем

електронегативності приводить до утворення на поверхні кремнієвих наноструктур комплексів, які змінюють величину приповерхневого заряду, а значить, і величину внутрішнього електричного поля.

### **Висновки до розділу 1**

Наведені в цьому розділі дані про структуру та унікальні фізичні властивості оксиду цинку, зокрема про люмінесцентні та фотокаталітичні властивості, пояснюють причини надзвичайно широкого використання цього матеріалу у різних сферах. Поглиблене розуміння як теоретичних, так і експериментальних аспектів процесів, притаманних оксиду цинку, має вирішальне значення для синтезу ефективних багатофункціональних матеріалів на його основі.

Попри те, що цей матеріал досліджують уже досить давно, ще й досі немає чіткої і однозначної інтерпретації деяких його фундаментальних оптичних властивостей. Зокрема, невирішеними залишаються питання щодо природи дефектів, відповідальних за існування видимої смуги люмінесценції, не до кінця вивчено і проаналізовано тонку структуру прикорайового свічення ZnO тощо.

Крім цього, як фотокаталізатор оксид цинку є дешевою альтернативою діоксиду титану, порівняно з яким він володіє низкою переваг. Важливо відзначити, що, наприклад, контрольованим легуванням, можна досягнути зменшення ефективної ширини забороненої зони ZnO, щоб використовувати видиме світло для фотокаталітичного окиснення. Тому дослідження у цьому напрямі є особливо актуальними як з точки зору фундаментальної науки, так і для практичних застосувань.

## РОЗДІЛ 2

### ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР І НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ZnO

#### 2.1 Технологія отримання та обробки наноструктурованих систем з різною розмірністю на основі ZnO

##### 2.1.1 Гідротермічний метод синтезу ZnO наноструктур

Гідротермічний синтез – хімічний метод з високим потенціалом для отримання наноструктурованих матеріалів з контрольованими властивостями. Його основною перевагою є можливість контролювати зародження та ріст у складних системах, що містять велику кількість компонентів і легуючих речовин, не впливаючи на структурну та морфологічну однорідність [64]. Цей метод є особливо перспективним при синтезі оксидів металів, зокрема ZnO, через низьку вартість, низьку температуру, високий вихід та можливість крупномасштабного виробництва [65].

Перед вирощуванням наностержнів оксиду цинку осаджувався буферний шар зародків ZnO методом центрифугування із розчину 0,005 моль/л ацетату цинку в етанолі, виготовленого при 90 °C за 15 хв. Потім підкладки з буферним шаром відпалювались за температури 300 °C протягом 5 хв для видалення залишкового розчинника. Процес центрифугування і відпалу повторювався двічі для вирощування зародків ZnO. На наступному етапі підкладки з шаром зародків ZnO занурювались в розчин 0,05 моль/л цинк нітрату гексагідрату ( $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ ), 0,025 моль/л гексаметилентетраміну ( $C_6H_{12}N_4$ ) і дистильованої води. Наностержні ZnO вирощували при температурі 90 °C протягом 90 хв [66].

### 2.1.2 Метод отримання наноструктур ZnO з парової фази

Метод синтезу з парової фази ґрунтується на основі протікання газо-транспортних реакцій, за участі несучого (газоподібного) та твердого компонентів при наявності двох різних температурних зон реакції  $T_1 < T_2$ .

Вихідним матеріалом для випаровування у цій роботі була суміш порошків оксиду цинку (ZnO) високої чистоти та графіту (C), взятих у масовій пропорції 1:2. Вихідний матеріал і сапфірові підкладки з кристалографічною орієнтацією (0112) поміщали в кварцову трубку.

Суміш порошків розміщували в запаяному кінці трубки, натомість підкладки – поблизу отвору. Кварцова трубка поміщалася в горизонтальну піч. Суміш порошків нагрівалася до температури  $T_2 = 1050$  °C, а підкладки, на які відбувалося осадження, розміщували в зоні температур  $T_1$  (850-900 °C). Такий розподіл температур підтримувався протягом 2 годин, після чого пічка вимикалася і відбувалося самовільне охолодження до кімнатної температури [40]. Це дозволяє отримувати рівномірно осаджений білий шар наноструктур ZnO.

### 2.1.3 Іонне травлення поверхні наноструктур ZnO

Вакуумний універсальний пост ВУП-5М призначений для отримання плівок з різноманітних матеріалів з високою продуктивністю методом магнетронного розпоршення.

Для реалізації іонного травлення у робочому об'ємі ВУП-5М замість заглушки поміщають додаткову установку (рис. 2.1), яка призначена для обробки поверхні об'єктів іонним бомбардуванням, розпилення матеріалів, стравлювання поверхневих шарів з метою отримання тонких об'єктів.

В охолоджувач 1 заливається рідкий азот через трубку 13. Розрядна камера складається зі скляного ковпака 7, штуцера 11 і столика 10. В скляному ковпаку знаходиться анод 6, на який подається висока напруга через провідник 4. На рис. 2.1 показані камери з анодами 9 і діафрагмами 8. Діафрагми 8 мають центральні отвори, через які витягується утворена плазма і потрапляє на

столик з об'єктом 10. Спіраль 14 слугує для регулювання температури столиків. Через трубку 15 інертний газ подається в розрядну камеру. Для інертного газу передбачений спеціальний балон, з'єднаний з п'єзоелектричним вентиляем.

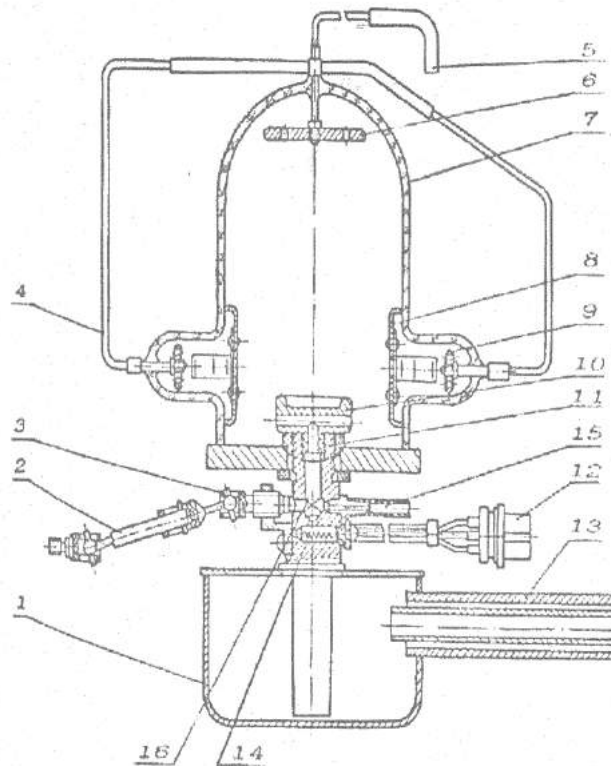


Рис. 2.1 Установка для іонної обробки зразків: 1 – охолоджувач; 2 – шарнір; 3 – клапан; 4 – провідник; 5 – провідник; 6 – анод; 7 – ковпак; 8 – діафрагма; 9 – анод; 10 – столик; 11 – штуцер; 12 – колодка; 13 – трубка; 14 – спіраль; 15 – трубка

Для подачі інертного газу в розрядну камеру передбачена система напуску, що складається з п'єзоелектричного вентиля і джерела струму.

Обробка об'єктів може здійснюватися при температурі столика і об'єктів від  $+20^{\circ}\text{C}$  до  $-150^{\circ}\text{C}$ . Температура регулюється з допомогою спіралі 14. Контроль температури здійснюють за допомогою індикатора температури,



який складається з термоелектричного перетворювача, підсилювача та цифрового індикатора.

## **2.2 Методики аналізу структури, морфології поверхні та дослідження фізико-хімічних властивостей та матеріалів на основі ZnO**

### **2.2.1 Методи електронної мікроскопії**

Для дослідження морфології поверхні наноструктур на основі ZnO, використовували растровий електронний мікроскоп мікроаналізатор РЕММА-102-02 (ВАТ “SELMI”, Україна). Растровий електронний мікроскоп (РЕМ) дозволяє на мікронному та субмікронному рівнях спостерігати та вивчати органічні та неорганічні матеріали, їхню поверхню та явища, що проходять у них. В РЕМ ділянка зразка, що вивчається, опромінюється сфокусованим електронним променем діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2–40 кВ. Діапазон зміни кратності збільшення варіюється в межах 10 – 300000, роздільна здатність складає близько 5,0 нм. При взаємодії електронного пучка з поверхнею виникають різні типи сигналів, що обумовлені вторинними електронами, відбитими електронами, оже-електронами, характеристичним і гальмівним X-випромінюванням, фотонами з різними енергіями.

РЕММА-102-02 поєднує функції растрового електронного мікроскопа високої роздільної здатності й рентгенівського мікроаналізатора і використовується для дослідження рельєфу поверхні різних об'єктів у твердій фазі й проведення рентгенівського мікроаналізу елементного складу речовини за довжинами хвиль і енергіями квантів характеристичного X-випромінювання. Використання цієї методики електронної мікроскопії дозволяє проводити неруйнівне дослідження масивних зразків та мікропроб у твердій фазі, як спеціально підготовлених, так і в природному вигляді [67].

### 2.2.2 Методи атомно-силової мікроскопії

Морфологія поверхні експериментальних зразків досліджувалась атомно-силовим мікроскопом (АСМ) Solver P47-PRO (НТ-МДТ) в контактному режимі з частотою розгортки 1 Гц. На рис. 2.2 наведено схематичне зображення принципу роботи АСМ Solver P47-PRO та фотографія приладу.

Робота АСМ ґрунтується на взаємодії голки (зонда) з поверхнею досліджуваного зразка. Під взаємодією розуміють відштовхування чи притягування зонда до поверхні. Відхилення зонда реєструється оптичним сенсором. АСМ застосовується для одержання профілю поверхні зразка і для зміни його рельєфу, а також для маніпулювання мікроскопічними об'єктами на поверхні.

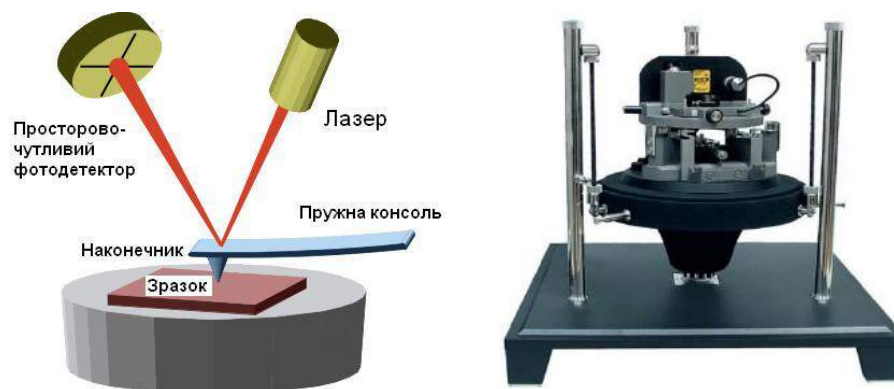


Рис. 2.2 Схематичне зображення принципу роботи і фотографія атомно-силового мікроскопа Solver P47-PRO

АСМ дозволяє отримати дійсно тривимірний рельєф поверхні, а непровідна поверхня не потребує додаткового нанесення тонкого металічного шару, яке часто призводить до деформації поверхні. Крім цього, для роботи АСМ не потрібний вакуум, більшість досліджень виконується в атмосфері повітря або ж у рідині.

Користуючись АСМ, можна отримати інформацію про стан поверхні, її морфологію, обчислити такі параметри поверхні як середньоквадратична

шорсткість, максимальна і середня висота неоднорідностей тощо. Середньоквадратична шорсткість плівки  $R_q$ , визначалась за формулою:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}, \quad (2.1)$$

де  $Z_i$  – висота точки;  $Z_{ave}$  – середня висота по поверхні;  $N$  – кількість точок.

Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні здійснювалось за допомогою програмного пакету Image Analysis (НТ-МДТ).

### 2.2.3 Визначення товщини плівок еліпсометричним методом

Еліпсометрія – це розділ оптики, що вивчає зміну поляризаційних характеристик випромінювання після проходження або відбивання на межі розподілу двох середовищ. Метод полягає у вимірюванні параметрів еліпса поляризації відбитого від досліджуваної поверхні світла і в їхньому порівнянні з відповідними параметрами падаючого світла [68].

Отримані плівки ZnO досліджувались на еліпсометрі типу ЛЭФ–3М (рис. 2. 3).

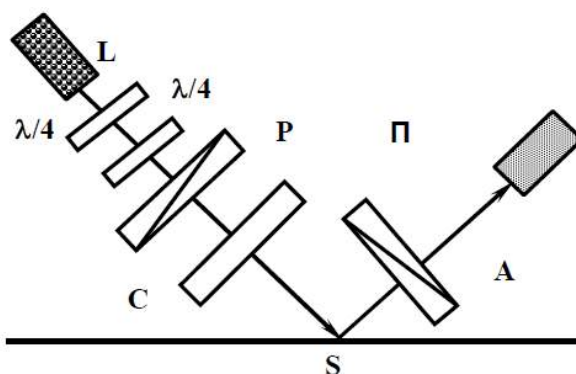


Рис. 2. 3 Схема еліпсометра:  $L$  – гелій-неоновий лазер ( $\lambda=632,8$  нм);  $\lambda/2$  – пластинка, яка перетворює плоскополяризоване світло у світло з круговою поляризацією;  $C$  – компенсатор;  $A$  – аналізатор;  $\Pi$  – приймач світла (фотоелектронний помножувач);  $S$  – плівка на підкладці

Основне рівняння еліпсометрії встановлює зв'язок між мікроскопічними (структура поверхні) і макроскопічними (товщина і коефіцієнт заломлення) характеристиками зразка і еліпсометричними параметрами поверхні [68]:

$$R_p/R_s = tg\Psi e^{i\Delta}, \quad (2.2)$$

де  $R_p, R_s$  – коефіцієнти Френеля для  $P$ - та  $S$ -складових електромагнітної хвилі;  $\Psi$  та  $\Delta$  – основні параметри еліпса поляризації відбитої хвилі.

Основне рівняння еліпсометрії дозволяє за вимірними кутам  $\Psi$  і  $\Delta$  у рамках обраної моделі обчислити шукані параметри досліджуваної системи (наприклад, визначити товщину і показник заломлення плівки на підкладці з відомими характеристиками – класична задача еліпсометрії).

Рівняння Друде (основне рівняння еліпсометрії в рамках одношарової моделі), яке виражає функціональний зв'язок еліпсометричних параметрів поверхні зразка  $\Psi, \Delta$ , вимірних у заданих експериментальних умовах, з п'ятьма параметрами досліджуваної системи (показниками заломлення  $n_0$  і поглинання  $k_0$  підкладки, плівки –  $n_1$  та  $k_1$  і товщиною плівки  $d$ ) має такий вигляд [68]:

$$tg\Psi e^{i\Delta} = \frac{R_{21P} + R_{10P} e^{-2i\delta}}{1 + R_{21P} R_{10P} e^{-2i\delta}} \frac{1 + R_{21S} R_{10S} e^{-2i\delta}}{R_{21S} + R_{10S} e^{-2i\delta}}, \quad (2.3)$$

де  $2\delta = 4\pi \left(\frac{d}{\lambda}\right) n_1 \cos\theta_1$ ;  $\lambda$  – довжина хвилі;  $\theta$  – кут заломлення;  $R_{10P}, R_{10S}, R_{21P}, R_{21S}$  – коефіцієнти Френеля для границь розподілу повітря–середовище–плівка та плівка–підкладка

Рівняння Друде найчастіше використовується для визначення товщини і показника заломлення прозорої плівки на підкладці з відомим показником заломлення.

## **2.2.4 Методики вивчення оптико-спектральних властивостей матеріалів**

Спектри оптичного поглинання вимірювались за кімнатної температури спектрофотометром “Specord M-40” або спектрометром AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS.

Параметри двопроменевого спектрофотометра Specord M-40: спектральний діапазон від 185 до 900 нм, точність довжини хвилі 0,03 нм при  $54000 \text{ см}^{-1}$ , 0,25 при  $11000 \text{ см}^{-1}$ , відтворюваність довжини хвилі – відповідно 0,02 нм і 0,1 нм.

AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS – оптоволоконний спектрометричний комплекс, який дозволяє використовувати один спектрометр Avantes для забезпечення низки різних спектрометричних методів досліджень. Висока швидкість автоматизованих вимірювань дозволяє вести аналітичні дослідження та управляти технологічними процесами в режимі реального часу.

Спектри фотолюмінесценції вимірювали з використанням автоматичного монохроматора/спектрографа M266 (SolarLS JSC, Мінськ, Білорусь), з’єданого з CCD камерою, побудованою на основі сенсора Hamamatsu S7030-1006S. Лазер FQSS266-Q2 Nd:YAG з довжиною хвилі 266 нм застосовували для збудження люмінесценції.

## **2.2.5 Методика вимірювання теплопровідності**

Визначення коефіцієнтів теплопровідності нано- і мікрокомполімерів здійснювали методом радіального теплового потоку [69]. З усіх стаціонарних методів вимірювання теплопровідності при високих температурах радіальний метод є в принципі найнадійнішим внаслідок відсутності в ньому втрат тепла. Ефективний тепловий потік визначається в цьому методі у такий спосіб (рис 2.4).

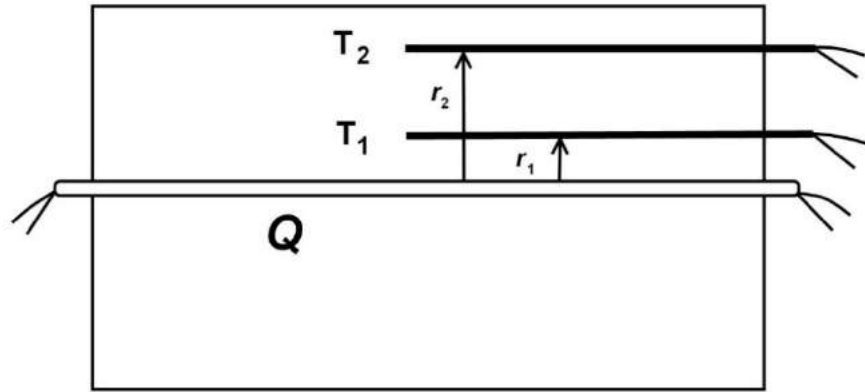


Рис. 2. 4 Схема установки з використанням радіального теплового потоку  $Q$  – нагрівник;  $T_1$  і  $T_2$  – термопари [70]

Уздовж осі циліндричного зразка поміщається нагрівач, що створює градієнт температури в радіальному напрямі. Останній вимірюється двома термопарами, розташованими по радіусу. Теплопровідність обчислюється за такою формулою [69]:

$$k = \frac{q \ln (r_1/r_2)}{2\pi l(T_1-T_2)} UI, \quad (2.4)$$

де  $q$  – коефіцієнт, який враховує осьові втрати тепла через заглушки вимірювальної комірки (залежить від матеріалу заглушок, розраховувався за еталонним зразком зі заздалегідь відомим коефіцієнтом теплопровідності);  $r_1$  та  $r_2$  – внутрішній та зовнішній радіуси циліндричного шару композита;  $T_1$  і  $T_2$  – температури внутрішньої та зовнішньої поверхонь шарів композита;  $l$  – довжина циліндричного шару композита;  $U$  – напруга на нагрівнику;  $I$  – сила струму в нагрівнику.

Для того, щоб збурення температурного поля, внесеного кінцями зразка, не перевищували (2–3) %, необхідно, щоб відношення довжини зразка  $l$ , до діаметра  $d$  було  $L/d \gg 4$ .

### 2.2.6 Методика проведення фотокалітичних досліджень

Фотокалітичні властивості синтезованих наноструктурованих матеріалів оцінювали за деградацією органічного барвника метилоранжу (МО). Для виконання фотокалітичного розкладання барвника зразок, який використовували як каталізатор, поміщали у водний розчин метилоранжу. Водний розчин з барвником і поміщеним у нього каталізатором опромінювали ультрафіолетовим світлом. У роботі [71], найбільша ефективність фотодеградації спостерігалася при початковій концентрації барвника – не більше 10 ppm і концентрації фотокалізатора – 3 г/л. Тому у наших експериментах було дотримано цих умов.

Як джерело опромінювання використовували кварцову лампу ДРТ-125 з потужністю випромінювання, не більшою за 26 Вт у діапазоні довжин хвиль від 315 до 400 нм. Для стабілізації роботи лампи перед експериментом її прогрівали протягом 10 хвилин. Зразки з водним розчином барвника в стандартних 3,5 мл кварцових кюветах опромінювали на відстані 10 см від лампи. Кінетику фотодеградації барвника досліджували за зміною його концентрації, яку визначали на основі вимірювання оптичної густини в максимумі поглинання барвника (465 нм) спектрофотометром “Specord M-40” або AvaSpec-ULC2048L-USB2-UA-RS.

### РОЗДІЛ 3

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ З РІЗНОЮ РОЗМІРНІСТЮ

На сучасному етапі розвитку оптоелектроніки нітрид галію (GaN) є основним матеріалом для комерційного виробництва напівпровідникових світлодіодів і лазерів з випромінюванням на короткохвильових довжинах світла. У 2014 році за розроблення синіх оптичних діодів на основі GaN було присуджено Нобелівську премію з фізики, що привело до впровадження яскравих та енергозберігаючих джерел світла.

Приблизно 20 років науковці займалися вирішенням проблеми реалізації *p*-типу провідності в GaN. Для подальшого зниження вартості та підвищення енергоефективності виникла необхідність створення пристроїв, які можуть випромінювати в ультрафіолетовому діапазоні довжин хвиль світла. Бажано, на думку багатьох вчених, використовувати для цього такий напівпровідник, як ZnO, який має велику енергію зв'язку екситонів (60 меВ, для порівняння, в GaN – 28 меВ), є дешевим та поширеним в природі матеріалом. Найскладнішою проблемою для створення електрооптичних пристроїв на основі ZnO є відсутність стійкого та надійного методу легування *p*-типу, головним чином, через ефект самокомпенсації в ZnO [72]. З цієї причини світлодіоди на основі ZnO були виготовлені шляхом поєднання ZnO *n*-типу з напівпровідником з *p*-типом провідності, відмінним від ZnO, наприклад, таким як: Cu<sub>2</sub>O, ZnTe, SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, AlGaN, GaN або полімером з дірковою провідністю [73].

До теперішнього часу все ще залишається актуальною проблема інтерпретації смуг свічення оксиду цинку [74]. Точне розуміння природи цих смуг необхідне для створення світлодіодів або лазерів на основі ZnO. Важливим фактором є те, що люмінесценція ZnO дуже чутлива до його стану поверхні, який залежить від методу синтезу [66, 75-77]. Тому актуальними є подальші дослідження природи смуг свічення наноструктур ZnO,



синтезованих доступними і дешевими методами, наприклад, такими як гідротермічний метод та синтез з парової фази.

### **3.1 Термостимульована люмінесценція нанодротів ZnO, синтезованих з парової фази**

Існує доволі багато робіт щодо вивчення термовисвічування в монокристалах, кераміках, порошках і тонких плівках як чистого, так і легованого ZnO, однак за температур, нижчих від кімнатної [78-80]. Водночас, термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ) ZnO за температур, вищих від кімнатної, вивчали лише декілька наукових дослідницьких колективів. Зокрема, публікації у цьому напрямі належать або індійським [81, 82] і мексиканським науковцям [83-85]. У спектрах ТСЛ, порошоків ZnO, попередньо опромінених бета-частинками, наведених у [83-85], виявили піки з максимумами за температур від 367 К до 625 К. Автори цих публікацій не пояснили природу цих піків, а лише обмежились аналізом властивостей оксиду цинку як матеріалу для термолюмінесцентної дозиметрії. У спектрах ТСЛ порошоків ZnO, попередньо опромінених гамма-променями [81, 82], наявні піки з максимумами за температур 342 К, 453 К, 560 К і 616 К. Однак, автори на основі даних ТСЛ інтерпретували переважно “фіолетову” (400-437 нм) та “жовто-оранжеву” (600 нм) смуги спектрів фотолюмінесценції своїх зразків.

У роботі [76], завдяки проведеним низькотемпературним дослідженням фото- і термостимульованої люмінесценції нанодротів оксиду цинку, “зелену” смугу випромінювання ZnO було пов’язано з такими дефектами кристалічної структури, як атоми цинку у міжвузлях. Ця робота була продовженням попередніх досліджень, однак в області температур, вищих за кімнатну.

У ролі експериментального зразка ми використовували нанодроти ZnO на сапфіровій (0112) підкладці, синтезовані з парової фази [3], як і в [76]. Визначено, що метод вирощування з парової фази дає змогу отримувати

наноструктури з кращою адгезією до підкладки порівняно з гідротермічним методом [86]. Мікрофотографія отриманих нанодротів діаметром 50–200 нм і довжиною, меншою за 20 мкм, подана на рис. 3.1[3].

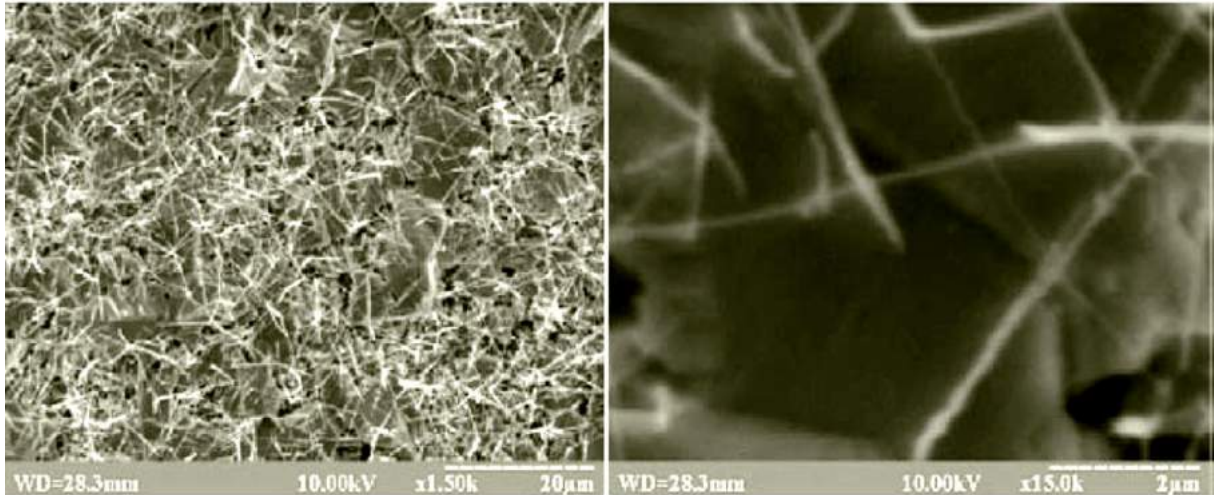


Рис. 3. 1 Мікрофотографія нанодротів ZnO на сапфіровій підкладці, вирощених з парової фази

Для дослідження ТСЛ експериментальний зразок поміщали в мікроскоп REMMA-102-02 та опромінювали протягом 2 хв. електронами зі середньою енергією 20 кеВ. Свічення реєстрували в однофотонному режимі за допомогою фотоелектронного помножувача ФЕП-79 в процесі нагрівання зразка у криостаті з лінійною швидкістю 0,05 К / с і записували синхронно зі сигналом температури в базу даних комп'ютера. Температуру в криостаті вимірювали за допомогою температурного сенсора типу HONEYWELL-700-U-0. Дослідження проводили у вакуумі ( $\sim 10^{-3}$  Па).

Домішкові центри та дефекти у ZnO впливають на рух екситонів в їхній структурі. Взаємодія з одним з цих дефектів може привести до локалізації вільного екситона, в результаті чого утворюється зв'язаний екситон. Оскільки зв'язаний екситон не володіє кінетичною енергією то його лінії випромінювання вузькі порівняно з лініями вільного екситона. Основний рівень ( $n = 1$ ) зв'язаних екситонів розташований нижче відповідного рівня вільного екситона на величину, що рівна енергії зв'язку екситона з іонізованим

або нейтральним центром  $E_e^{3B}$ , на якому він локалізується. У зв'язку з цим лінії випромінювання зв'язаного екситона зміщені в довгохвильову область спектра порівняно з лініями випромінювання вільного екситона. Якщо позначити енергію іонізації дефекта через  $E_i$  то енергія зв'язку з домішковим центром має задовільнити нерівність [87]  $0,055E_i < E_e^{3B} < 0,33E_i$ .

Електрони із зони провідності й дірки з валентної зони можуть переходити на локальні рівні домішкових центрів. Зникнення електрона або дірки внаслідок переходу його на локальний рівень дефекта кристалічної ґратки називається захопленням носія заряду. Якщо захоплений електрон через деякий час викидається тепловим рухом назад в зону провідності, а захоплена дірка – у валентну зону, то таке захоплення електрона або дірки називається прилипанням.

На рис. 3.2 зображено спектр ТСЛ нанодротів ZnO, опромінених  $\alpha$  – частинками за кімнатної температури, пронормований з метою виключення впливу сапфірової підкладки [3].

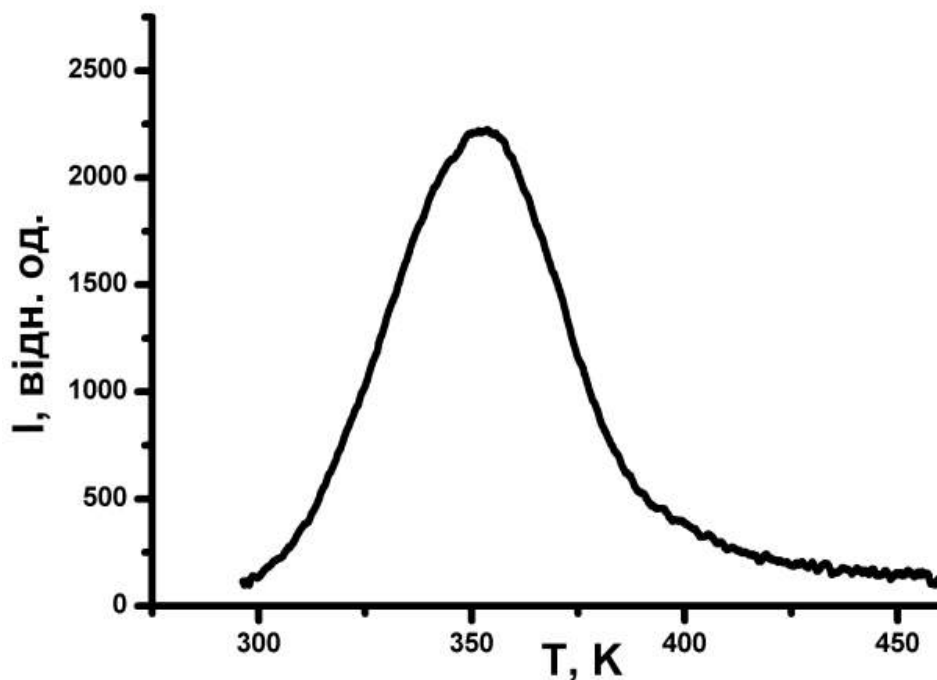


Рис. 3. 2 Спектр ТСЛ нанодротів ZnO, вирощених з парової фази, опромінених  $\alpha$ -частинками за кімнатної температури

На кривій ТСЛ чистої сапфірової підкладки не виявлено жодних піків у діапазоні температур 300-400 К. Асиметрична форма кривої термовисвічування нанодротів ZnO з максимумом за  $T_{max} = 353,6$  К характерна для випадку кінетики першого порядку [76].

Для визначення енергії іонізації пасток  $E_a$  використано “метод початкового підйому”, який припускає незалежність зростання початкової інтенсивності піка ТСЛ від механізму рекомбінації (лінійний і квадратичний випадки) [76]. Відповідно до цього значення енергії іонізації пасток, відповідальних за пік ТСЛ, визначалося за тангенсом кута нахилу прямої на початковій ділянці росту ТСЛ до осі  $10^3/T$  (рис. 3.3):

$$\ln I(T) = \ln I_0 - E/(kT), \quad (3.1)$$

де  $I$  – інтенсивність ТСЛ,  $T$  – температура,  $I_0$  – екстрапольоване значення інтенсивності ТСЛ в точці перетину прямої з віссю ординат  $T^{-1} = 0$ ,  $E$  – енергія іонізації пасток,  $k$  – стала Больцмана.

Переріз захоплення носіїв пасткою оцінювався за формулою [76]:

$$S = \frac{\beta \cdot I_{ext}}{\Delta T \cdot N_{ef} \cdot v}, \quad (3.2)$$

де  $S$  – переріз захоплення носіїв пасткою,  $\beta$  – швидкість нагрівання зразка при записі спектра ТСЛ ( $\beta = 0,05$  К/с),  $I_{ext}$  – екстрапольоване значення інтенсивності ТСЛ у точці перетину прямої з віссю ординат ( $T^{-1} = 0$ ) за умови, що амплітудне значення інтенсивності ТСЛ – нормоване і рівне одиниці (безрозмірна величина),  $\Delta T$  – півширина смуги ТСЛ,  $N_{ef}$  – ефективна густина електронних станів у зоні провідності, величину якої можна оцінити за площею під кривою ТСЛ,  $v$  – теплова швидкість електронів.

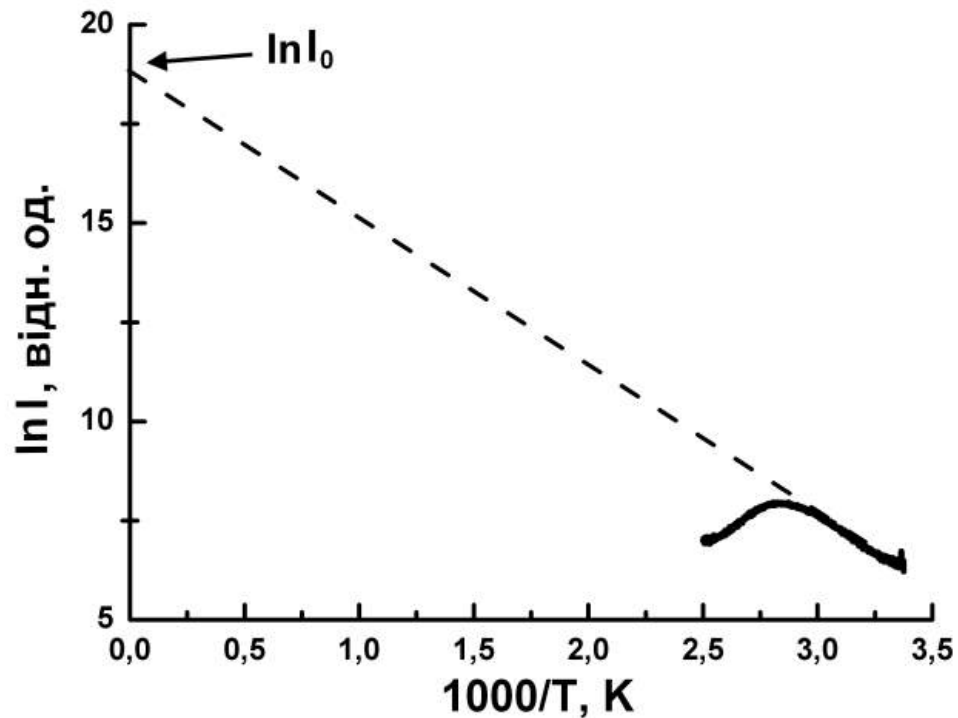


Рис. 3. 3 Крива інтенсивності ТСЛ в координатах Арреніуса

Частотний фактор (число взаємодій ґратки з фотонами в секунду) можна оцінити за допомогою рівняння [76]:

$$\omega_0 = \frac{2\sqrt{2\ln 2\beta}}{\Delta T} \exp \frac{2\sqrt{2\ln 2T_{max}}}{\Delta T}, \quad (3.3)$$

де  $\omega_0$  – частотний фактор,  $\beta$  – швидкість нагрівання зразка при записі спектра ТСЛ,  $T_{max}$  – температура, яка відповідає максимуму смуги ТСЛ,  $\Delta T$  – півширина смуги ТСЛ.

Характеристичні параметри центрів прилипання в наноструктурах ZnO і параметри, отримані зі спектра ТСЛ, мають значення:  $T_{max} = 353,6$  К,  $\Delta T = 47,7$  К,  $E = 0,32 \pm 0,03$  еВ,  $S = 6 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>,  $\omega_0 = 1,9 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup> [3].

У роботі [76] наведено спектр фотолюмінесценції експериментального зразка, отриманий за  $T=6$  К, і температурна еволюція “зеленої” смуги фотолюмінесценції (від 5 до 120 К). В ранніх працях дефектом, відповідальним за зелену смугу, однозначно вважали іон міді  $\text{Cu}^{2+}$ , який

заміщає іони цинку у вузлах кристалічної ґратки [76]. Однак сьогодні є й інші погляди [74]. Деякі дослідники таким дефектом вважають або кисневі ( $V_O$ ) [88] або цинкові ( $V_{Zn}$ ) [89] вакансії, чи атоми цинку у міжвузлях ( $Zn_i$ ) [90]. У роботі [89] поява “зеленої” смуги випромінювання приписується переходу з донорного рівня на глибокий акцепторний рівень  $V_{Zn}$  (перехід у донорно-акцепторній парі, ДАП). Також про можливу причетність переходів в ДАП до виникнення “зеленої/жовто-оранжевої” смуг випромінювання говориться в [91].

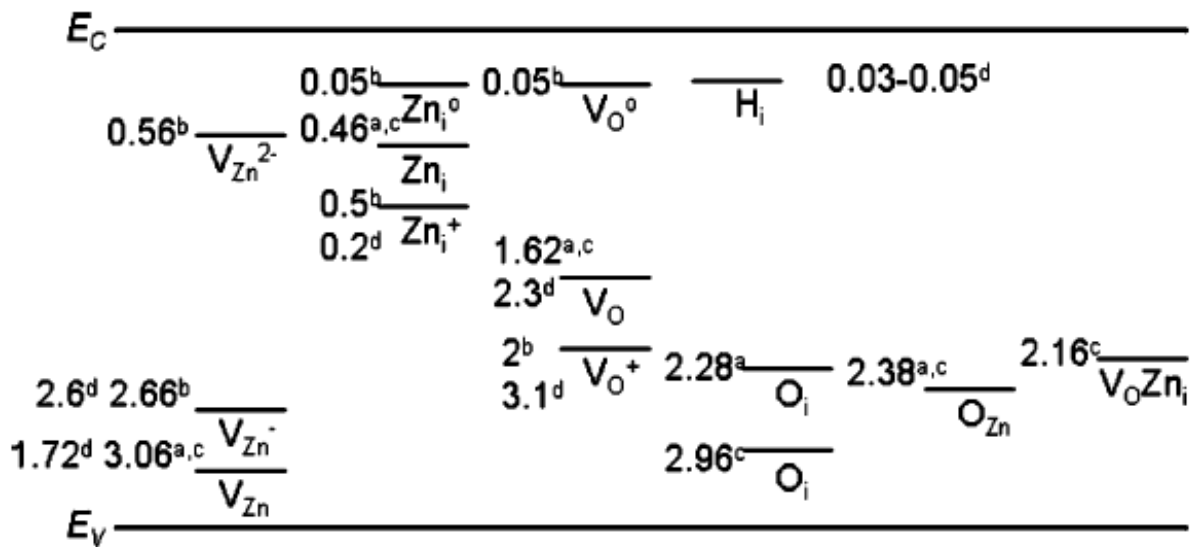


Рис. 3. 4 Енергетичні рівні структурних дефектів оксиду цинку, де  $V_{Zn}$ ,  $V_{Zn}^-$ ,  $V_{Zn}^{2-}$  – нейтрально, одно- і дворазово негативно заряджені вакансії цинку, відповідно;  $Zn_i^0$  та  $Zn_i$  – нейтральні атоми цинку у міжвузлях, а  $Zn_i^+$  – одноразово позитивно заряджений міжвузловий атом цинку;  $V_O$  та  $V_O^0$  – нейтрально заряджені вакансії кисню,  $V_O^+$  – одноразово позитивно заряджені вакансії кисню;  $H_i$  та  $O_i$  – міжвузлові атоми водню і кисню, відповідно;  $V_O Zn_i$  – дефектний комплекс вакансії кисню і міжвузлового атома цинку [93]

Проведений аналіз спектрів фото- і термостимульованої люмінесценції, а також оцінка параметрів  $E$ ,  $S$ ,  $\omega_0$  пасток у цій роботі [3] дозволяють зробити

висновок про те, що за структуру смуг у спектрі ТСЛ, а також за “зелену” смугу свічення нанодротів ZnO, може бути відповідальною пастка з енергетичним рівнем  $3,05 \pm 0,03$  eV, відрахованим від дна зони провідності [92].

На рис. 3. 4 на основі аналізу літературних даних подано енергетичні рівні структурних дефектів оксиду цинку. У цій роботі встановлено [3], що якщо домішкові атоми розташовані достатньо далеко один від одного, так що не взаємодіють між собою, то вони утворюють локальні домішкові рівні електронів, розташовані в забороненій зоні. Ці рівні не розщеплені. Однак при достатньо високих концентраціях атомів домішки урахування їхньої взаємодії необхідне. З точністю до похибки, отримане значення енергетичного рівня пастки збігається з енергетичним рівнем ( $E = 3,06$  eV) вакансій цинку  $V_{Zn}$  в ZnO.

Як відомо, максимум широкої “зеленої” смуги випромінювання у спектрі фотолюмінесценції ZnO за кімнатної температури міститься приблизно в ділянці довжин хвиль 490–520 нм [66, 76]. В попередній роботі [76] встановлено, що до формування “зеленої” смуги випромінювання в наноструктурах ZnO можуть бути причетні такі власні дефекти кристалічної структури як одноразово заряджені атоми міжвузлового цинку  $Zn_i$  енергетичний рівень яких  $E = 0,5$  eV, при відрахунку від дна зони провідності. Цей результат добре узгоджується з даними робіт [91, 93]. Підсумовуючи попередні (отримані за температур, нижчих за кімнатну) і теперішні (за температур, вищих від кімнатної) результати досліджень ТСЛ нанодротів ZnO, можна зробити висновок про те, що “зелена” смуга випромінювання у ZnO виникає внаслідок електронних переходів з донорних рівнів  $Zn_i^+$  на нейтральні акцепторні рівні  $V_{Zn}$  [3]. Цей висновок добре узгоджується з результатами роботи [94].

### 3.2 Природа фотолюмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом

До найбільш відомих і відтворюваних способів синтезу наноструктур ZnO належать вартісні методи метал-органічного осадження з парової фази та молекулярно-променевої епітаксії. Проблема недорогого синтезу наноструктур ZnO з доброю відтворюваністю залишається невирішеною, але покладаються великі надії на вдосконалення та розробку методів “мокрої” хімії [95]. Наразі, досліджено низькотемпературні спектри фотолюмінесценції монокристалів, тонких плівок та наноструктур ZnO, вирощених методами відмінними від “мокрої” хімії [74, 95, 96].

Ця робота є продовженням попередніх досліджень параметрів та природи фотолюмінесценції наноструктур ZnO [4, 66, 75-76]. У цій роботі проведено ідентифікацію отриманих при температурі рідкого гелію спектрів УФ люмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом.

Морфологія наностержнів ZnO подана на рис. 3.5. Наностержні мали довжину приблизно 1,5 мкм і середній діаметр приблизно 200 нм [6].

Морфологію поверхні наноструктур досліджували растровим електронним мікроскопом REMMA-102-02. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) вимірювали за допомогою автоматизованого монохроматора / спектрографа M266 (ВАТ «СоларЛС», м. Мінськ, Білорусь), з'єданого з ПЗЗ-камерою, на базі сенсора Hamamatsu S7030-1006S. Люмінесценцію збуджували лазером FQSS266-Q2 Nd: YAG (266 нм). Зразок поміщали у гелієвий кріостат замкнутого циклу, оснащений кріокулером DE-202A (Advanced Research Systems, Macungie, США) та регулятором температури Cryocon 32 (Cryogenic Control Systems Inc., Rancho Santa Fe, USA).



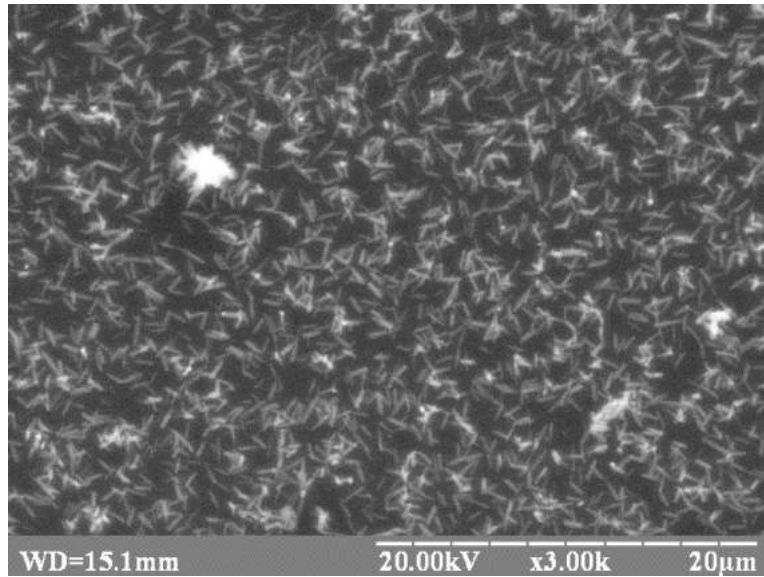


Рис. 3. 5 Мікрофотографія наностержнів ZnO, вирощених гідротермічним методом

Отримані нами спектри ФЛ наноструктур ZnO при кімнатній температурі містять дві смуги – в УФ (приблизно 380 нм) і видимій (приблизно 600 нм) областях (рис. 3.6) [6].

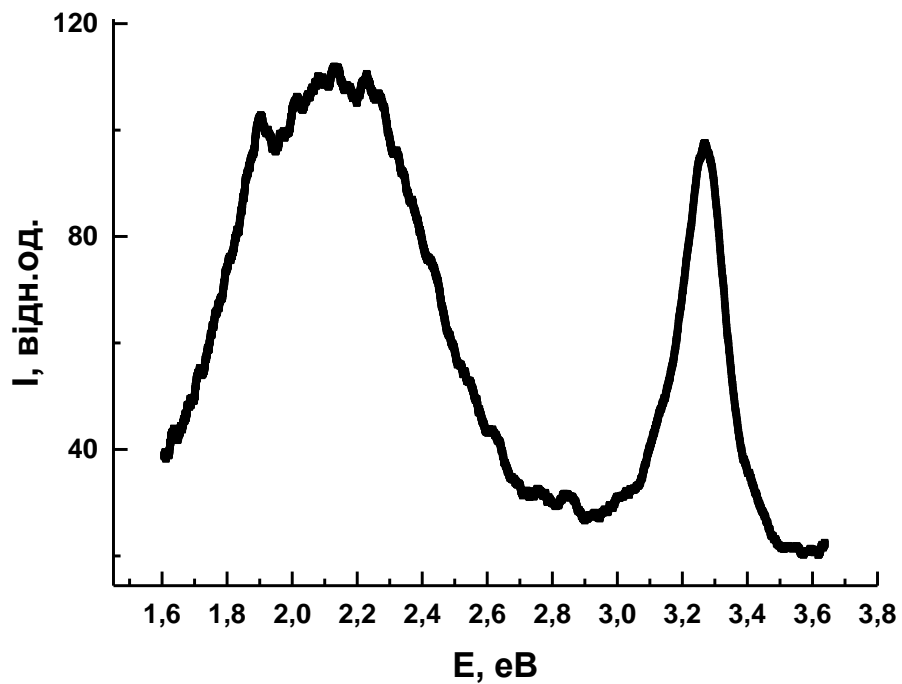


Рис. 3. 6 Спектр ФЛ наностержнів ZnO, вирощених гідротермічним методом, при кімнатній температурі

Смуга в УФ діапазоні є характерною для ZnO і виникає завдяки рекомбінації вільних екситонів, а також екситонів, локалізованих на дефектах. Широка смуга в діапазоні від 450 нм до 750 нм обумовлена дефектами, насамперед, неконтрольованими домішками та дефектами стехіометрії, зокрема, переходами у донорно-акцепторних парах [66]. Відповідно до [97], смугу випромінювання наностержнів ZnO з максимумом на довжині хвилі приблизно 600 нм доцільно пов'язати з гідроксильними групами, що прикріплюються до наностержнів ZnO.

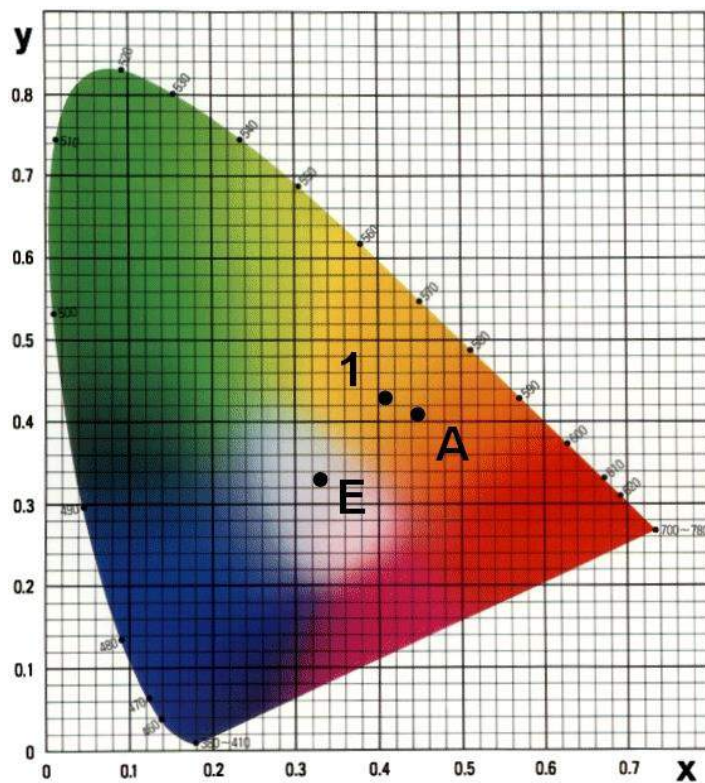


Рис.3. 7 Спектр ФЛ наностержнів ZnO в кольорових координатах

1 – експериментальний зразок. А, Е – стандартні випромінювачі

На рис. 3.7 наведений спектр ФЛ наностержнів ZnO, отриманий за кімнатної температури, в колірних координатах. Як видно з рис. 3.7, випромінювання – це холодне біле світло з колірними координатами  $C_x = 0,41$  та  $C_y = 0,43$  (з еквівалентною температурою 3700 К) [6].

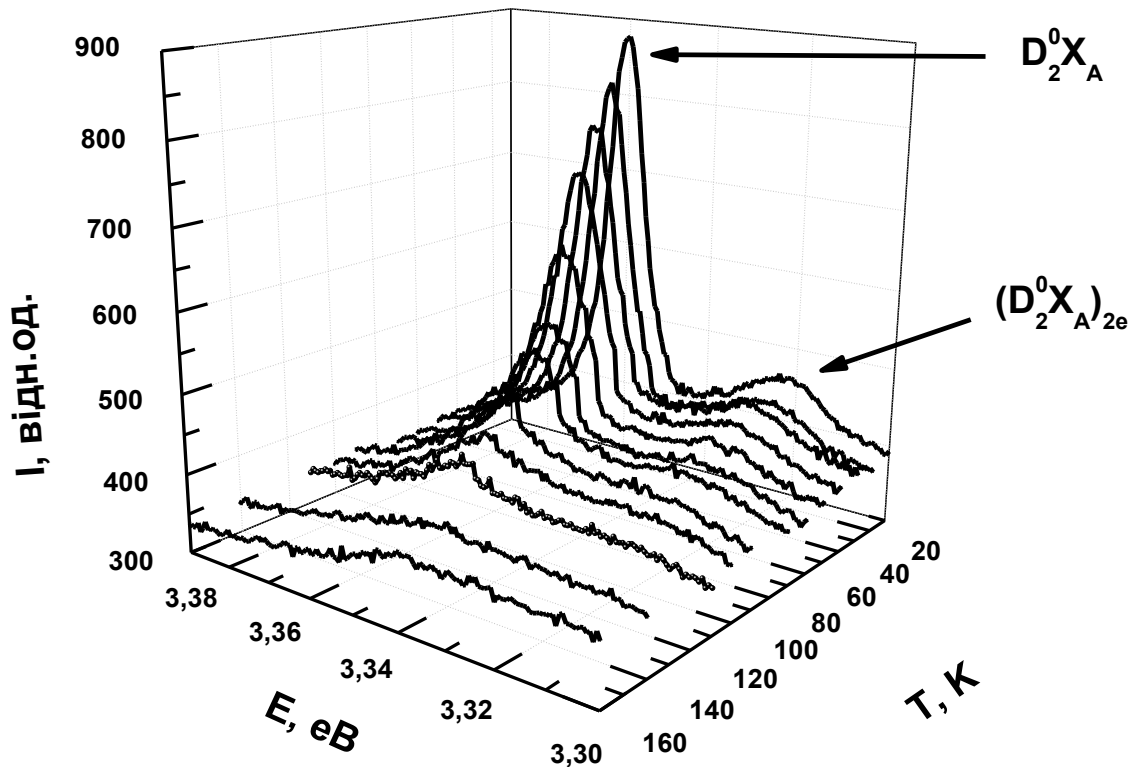


Рис. 3. 8 Температурна еволюція спектрів фотолюмінесценції наностержнів ZnO в УФ діапазоні. Температура в порядку згори вниз К: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 90, 100, 110, 140, 160

На рис. 3.8 наведено температурну еволюцію спектрів фотолюмінесценції досліджуваного зразка в УФ діапазоні [6]. У спектрах при низьких температурах спостерігалися два чітко виражені піки: більш інтенсивний з максимумом 3,36 еВ і менш інтенсивний – при 3,32 еВ. У нашому випадку інтенсивна смуга з максимумом при 3,36 еВ пов'язана з рекомбінацією зв'язаних екситонів  $A$  на нейтральному донорі ( $D_2^0X_A$ ) [77]. Для зв'язаних на нейтральному донорі екситонів в ZnO характерні двоелектронні переходи (TES) в спектральній області 3,32–3,34 еВ [98].

Ці переходи включають випромінювальну рекомбінацію зв'язаного на нейтральному донорі екситона, яка відбувається зі збудженого стану донора. При цьому енергія переходу є меншою за енергію зв'язаного екситона на величину, яка рівна різниці енергій між першим збудженим і основним станом

донора. В наближенні ефективної маси різниця енергій між основним станом екситонів, зв'язаних на нейтральному донорі, та їх збудженим станом використовується для визначення енергії зв'язку донора (енергія збудження донора з основного стану в перший збуджений рівня рівна  $3/4$  енергії зв'язку донора  $E_D$ ).

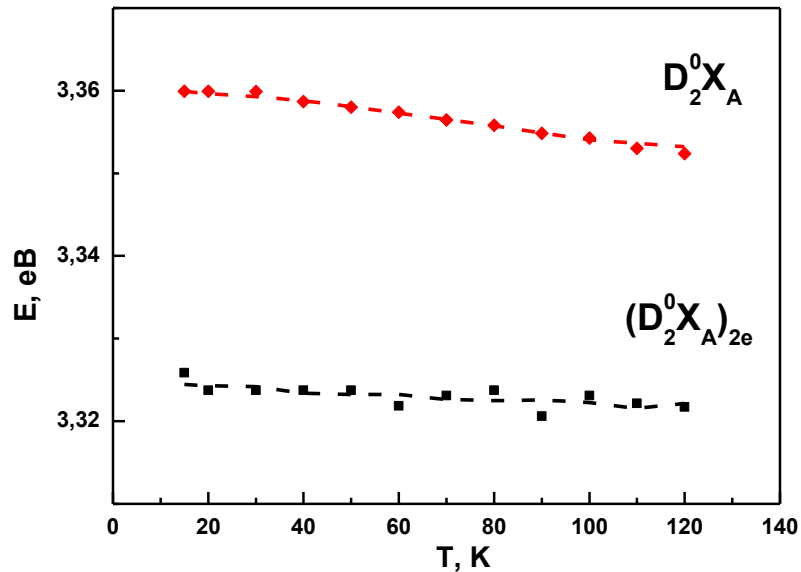


Рис.3. 9 Температурна еволюція енергетичних положень максимумів смуг зі спектрів ФЛ наностержнів ZnO в УФ діапазоні

У нашому випадку, відповідно до [74], пік при 3,32 eV  $(D_2^0X_A)_{2e}$  відповідає екситону, локалізованому на збудженому стані нейтрального донора з основним станом при 3,36 eV  $(D_2^0X_A)$ . Відповідно до наближення гідрогенної ефективної маси (ЕМА), енергетичний рівень двоелектронного переходу  $(E_{(TES)})$  визначається як [99]:

$$E_{(TES)} = E_{(D^0X)} - E_D \left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \quad (3.4)$$

Тому при  $n=2$  і відомих енергетичних положеннях  $E_{(D^0X)}$  та  $E_{(TES)}$  (для  $D^0X$ ) для відповідного двоелектронного переходу можна одержати енергію зв'язку

донора  $E_D$ . У нашому випадку визначена енергія зв'язку донора виявилася приблизно рівною 53 меВ [6].

На рис. 3.9 наведені температурні залежності енергетичних положень піків  $(D_2^0X_A)$  та  $(D_2^0X_A)_{2e}$  [6].

На рис. 3.10 подано температурну залежність інтенсивностей відповідних піків у спектрах фотолюмінесценції наностержнів ZnO [6].

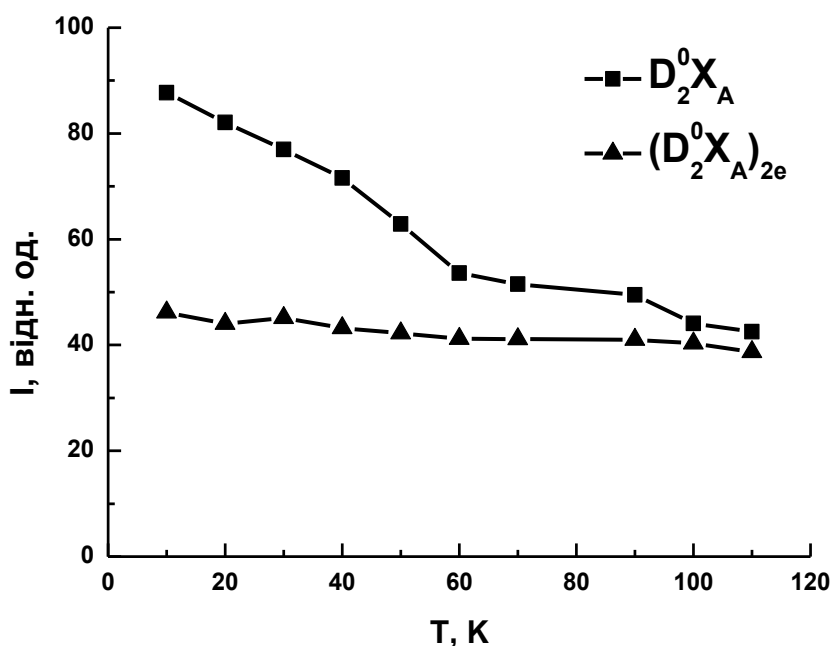


Рис. 3. 10 Температурна залежність інтенсивностей піків у спектрах фотолюмінесценції наностержнів ZnO

Температурну залежність інтегральної інтенсивності  $I$  смуги  $(D_2^0X_A)$  можна описати рівнянням [100]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right)}, \quad (3.5)$$

де  $E_a$  – енергія активації процесу термічного гасіння,  $k_b$  – стала Больцмана,  $I_0$  – інтенсивність випромінювання при  $T=0$  К,  $T$  – термодинамічна температура,  $A$  – константа.

Для переходу зв'язаного екситона енергія активації повинна бути рівною енергії локалізації екситона [95]. У цій роботі енергію активації (14 меВ) отримали із оберненої температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції (рис. 3.11) [6].

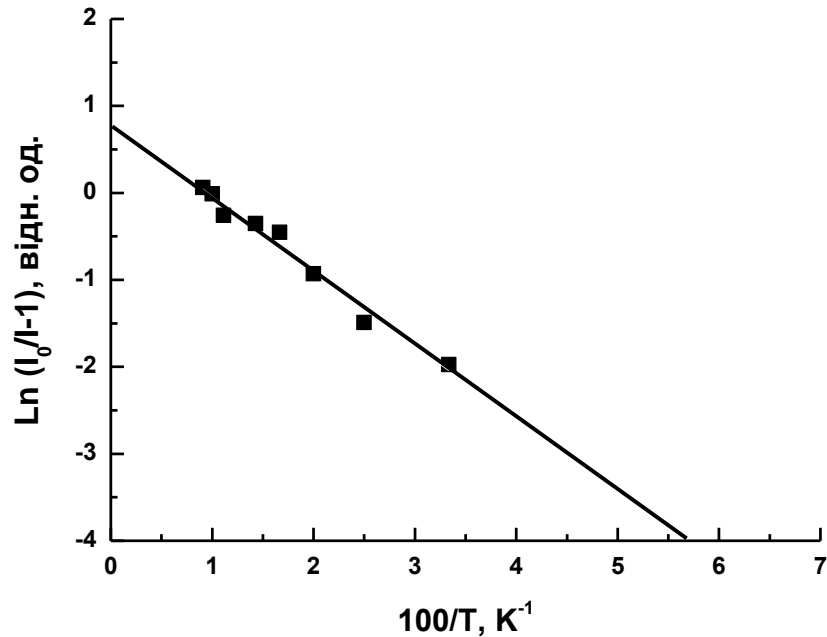


Рис. 3.11 Залежність інтенсивності смуги екситонного випромінювання наностержнів ZnO від оберненої температури

Значення  $E_a$  добре узгоджується з енергією локалізації екситона на дефекті, оскільки відомо, що енергія зв'язку екситона для комплексів з дефектними парами коливається від 10 до 20 меВ [101]. Значення енергії активації термічного гасіння, отримані в нашому дослідженні, виявились досить близькими до результатів Меєра та ін. ( $E_a = 16$  меВ) [102]. Згідно з [102], домішка Ga може розглядатися як донор, що відповідає за наявність смуги  $D_2^0X_A$  в ультрафіолетовій ділянці спектра фотолюмінесценції ZnO.

### 3.3 Електричні і теплопровідні властивості композитів на основі нанота мікропорошків оксиду цинку

Для відведення тепла від теплоутворюючих робочих елементів електронних пристроїв, зокрема процесорів, чіпсетів, відеоприскорювачів комп'ютерів тощо, використовують теплопровідні пасти. Переважно, усі термопасти містять полімер (наприклад, силіконове масло) та різноманітні наповнювачі-загущувачі (наприклад, нітрид алюмінію, нітрид бору, срібло, оксид алюмінію, оксид цинку, графіт) [103].

На сьогоднішній день число публікацій щодо теплопровідності наноструктурованих матеріалів на основі ZnO є дуже незначною [38, 104]. Тому є сенс у проведенні досліджень електрофізичних параметрів, таких як питомий об'ємний електроопір і діелектрична проникність, та перспектив використання теплопровідних властивостей композитів на основі нанота мікропорошків оксиду цинку в комп'ютерній техніці. В роботі [69] було продемонстровано, що при використанні наночастинок ZnO замість мікропорошку ZnO, можна суттєво (більш, аніж утричі) підвищити коефіцієнт теплопровідності композиту. Ця робота була продовженням попередніх досліджень. При цьому особливу увагу у ній приділено вивченню впливу особливостей технології отримання композитів на їхні електрофізичні і теплопровідні характеристики [7].

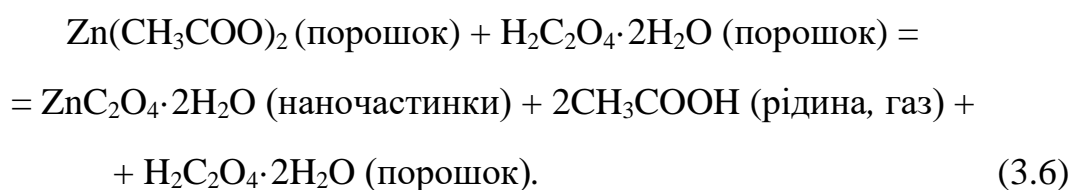
Для досліджень теплопровідних властивостей композитні матеріали попередньо отримували шляхом диспергування експериментально отриманих порошків ZnO в поліметилсилоксані ПМС 1000. Силіконове масло (інша назва поліметилсилоксан) та наповнювачі-загущувачі (нано- і мікропорошок ZnO) брали в об'ємному співвідношенні 3:7. Нанопорошок ZnO синтезували гідротермічним методом, як і в роботі [69].

Мікропорошок ZnO синтезували механохімічними реакціями (хімічні перетворення речовини, ініційовані або прискорені механічною дією) [105]. Для цього у цій роботі [7] суміш 0,1 моль  $Zn(CH_3COO)_2$  та 0,12 моль  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  протягом 30 хв. за кімнатної температури перетирали в агатовій

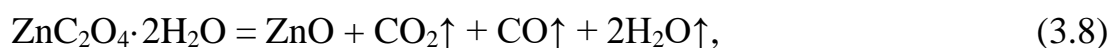
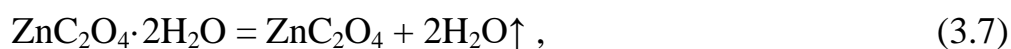
ступці та відпалювали на повітрі при температурі 450 °С ще 30 хв. Після відпалу отриманий порошок 10 хв. повторно перетирали в агатовій ступці. При механічній дії на суміш (перетиранні) деформації, які виникають, викликають появу точкових дефектів, дислокацій з порушенням структури, які є центрами наступних хімічних реакцій; поверхневе руйнування теж викликає виникнення поверхневих активних центрів.

Процес утворення мікрочастинок оксиду цинку можна описати такими реакціями.

При перетиранні:



При відпалі:



Для оцінки розмірів зерен порошоків ZnO, синтезованих механохімічними реакціями та гідротермічним методом, на їхній основі виготовляли спиртову суспензію. Її наносили на скляні підкладки, вкриті прозорою електропровідною плівкою з оксидів індію та олова (ІТО). Після цього зразки осушували на повітрі та досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02.

Отримані на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) мікрофотографії порошоків ZnO, синтезованих гідротермічним методом та



механохімічними реакціями, наведені в однаковому масштабі на рис. 3.12 та на рис. 3.13, відповідно [7].

Технічні характеристики РЕМ не дали змоги отримати чітке зображення зерен порошку, синтезованого гідротермічним методом. Зважаючи на те, що роздільна здатність РЕМ при його роботі в режимі вторинних електронів, згідно з паспортом не перевищує 5 нм, можна припустити, що розмір зерен складає порядку декількох нанометрів. Натомість розмір зерен порошку, синтезованого механохімічними реакціями, виявився в межах 1–3 мкм.

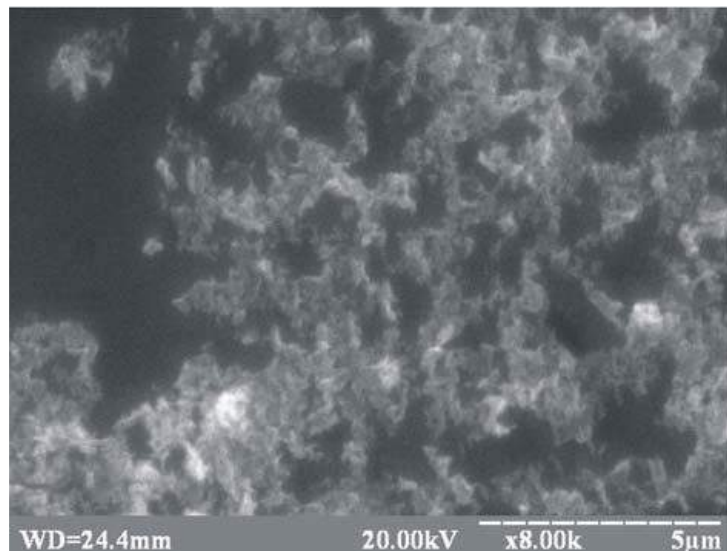


Рис. 3. 12 Мікрофотографія синтезованого гідротермічним методом нанопорошку ZnO

При тестуванні теплопровідних композитів використовували безкоштовне програмне забезпечення “RealTemp” та “CPU Burn-in v1.0”. “RealTemp” – це програма моніторингу температури ядер процесорів EOM. Призначена для процесорів Intel Single Core, Dual Core, Quad Core та Core i7. Кожне ядро на цих процесорах має цифровий термодатчик. “CPU Burn-in v1.0” – це програма, що “нагріває” будь-який процесор з архітектурою “x86” до максимально можливої робочої температури, досяжної за допомогою звичайного програмного забезпечення.

Значення діелектричної проникності та питомого об'ємного електричного опору за кімнатної температури та різної частоти отримували вимірювачем імітансу E7-20 (ВАТ "МНІПІ", м. Мінськ, Білорусь).

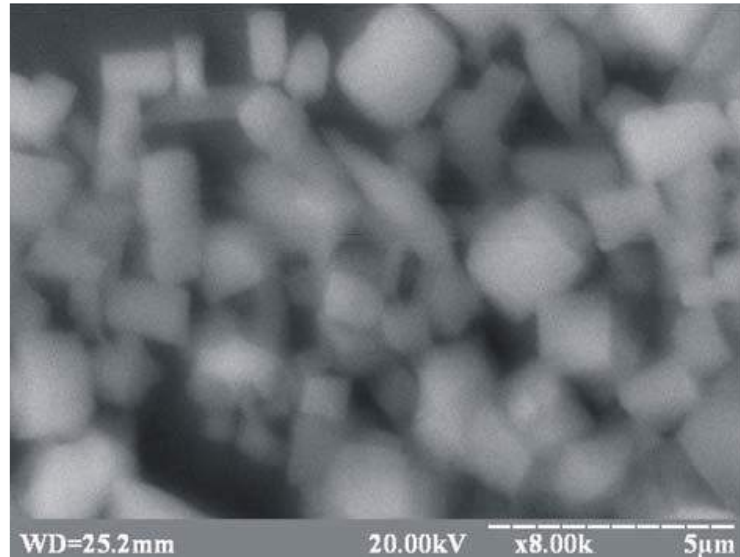


Рис. 3.13 Мікрофотографія створеного механохімічними реакціями мікропорошку ZnO

На рис. 3.14 наведено чотири залежності робочої температури процесора комп'ютера при сталому навантаженні від часу роботи комп'ютера, з використанням для відведення тепла мідного радіатора, як з шаром теплопровідного матеріалу між поверхнями процесора та радіатора, так і без нього [7].

Дотримання однакових початкових умов забезпечувалося тим, що тестування розпочиналися за однакові проміжки часу після увімкнення комп'ютера. За добу отримували експериментальні дані лише для однієї залежності. Після завершення тестування комп'ютер вимикався. Згідно з отриманими результатами, найкраще відводилося тепло за використання композиту на основі порошку ZnO, синтезованого гідротермічним методом. Спостерігався розмірний ефект. При зменшенні розмірів зерен порошків ZnO в теплопровідних композитах відбувається зменшення контактного теплового

опору (опору Капіци) між поверхнями процесора та радіатора [69]. Використання як наповнювача в композиті нанопорошку замість мікропорошку ZnO забезпечує кращий контакт між сусідніми шорсткими поверхнями процесора та радіатора.

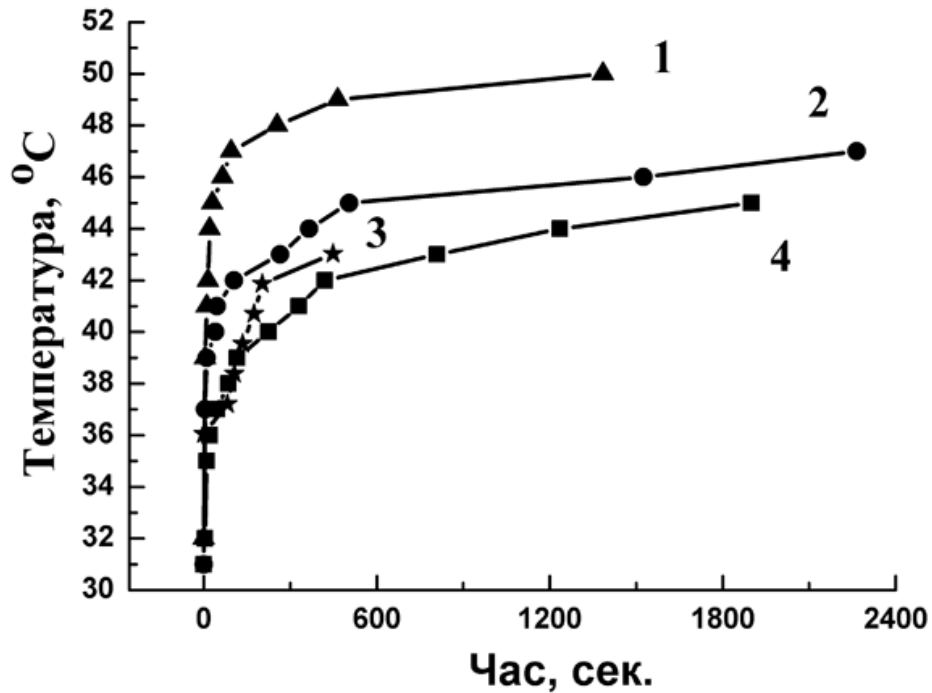


Рис. 3.14 Залежності робочої температури процесора комп'ютера від часу його роботи при сталому навантаженні, з використанням для відведення тепла мідного радіатора: 1 – без шару термопасти між поверхнями процесора та радіатора, 2 – з шаром термопасти КПТ-8 між поверхнями процесора та радіатора, 3 – з шаром теплопровідної пасти з порошку ZnO, синтезованого механохімічними реакціями, між поверхнями процесора та радіатора, 4 – з шаром теплопровідної пасти з порошку ZnO, синтезованого гідротермічним методом, між поверхнями процесора та радіатора

Отримані значення [7] діелектричної проникності та питомого об'ємного електричного опору за кімнатної температури за частот електричного струму 50 Гц та 1 МГц для термопасти КПТ-8 та двох

виготовлених різними методами теплопровідних композитів наведено у Табл. 3.1. У цій роботі встановлено, що менші значення питомого об'ємного електричного опору та вищі значення діелектричної проникності синтезованих композитів порівняно з параметрами термопасти КПТ-8 можуть свідчити про наявність у їхньому складі деякої кількості води [7]. Діелектрична проникність води  $\epsilon$  за кімнатної температури становить приблизно 80 одиниць [106, 107]. Вона є значно більшою за діелектричні проникності аеросилу ( $\epsilon=1,5$ ) [108], силіконового масла ( $\epsilon=2,5$ ) [109] чи оксиду цинку ( $\epsilon=8,5$ ) [74]. Тому навіть невелика кількість води в композиті істотно впливає на його діелектричні характеристики. Вода може адсорбуватися на поверхню порошків ZnO в процесі виготовлення композитів. Як відомо, при зменшенні розмірів сферичних частинок від 30 нм до 5 нм відбувається зростання частки поверхневих атомів з приблизно 5 % до 40 % [110]. Тому композит на основі нанопорошку порівняно з композитом на основі мікропорошку оксиду цинку міститиме більшу кількість адсорбованої води, що й підтверджується результатами електрофізичних досліджень їхніх властивостей [7].

Як відомо, кремнійорганічна теплопровідна паста КПТ-8 [111] складається з поліметилсилоксану – силіконового масла з коефіцієнтом теплопровідності  $\alpha = 0,167$  Вт/(м·К) при кімнатній температурі [69] і наповнювачів-загущувачів – аеросилу SiO<sub>2</sub> марки А-380 з коефіцієнтом теплопровідності  $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·К) при  $T=27^\circ\text{C}$  та цинкових білил ZnO марок БЦ0 і БЦ1. Коефіцієнт теплопровідності монокристалів ZnO знаходиться в діапазоні від 100 Вт/(м·К) до 120 Вт/(м·К) та залежить від технології виробництва і оброблення зразків [69]. Частилки аеросилу розміром 5–15 нм адсорбуються на поверхні частинок ZnO розміром 50–60 мкм і запобігають їхньому укрупненню за рахунок електростатичного відштовхування заряджених функціональних груп, а також за рахунок створення просторових перепон для агломерації.

Таблиця 3.1 Значення діелектричної проникності та питомого об'ємного електричного опору для термопасти КПТ-8 та двох виготовлених різними методами теплопровідних композитів, отримані за кімнатної температури та частот електричного струму 50 Гц та 1 МГц

Назва параметра	КПТ-8	Композит на основі порошку ZnO синтезованого гідротермічним методом	Композит на основі порошку ZnO синтезованого механохімічними реакціями
Питомий об'ємний електричний опір за частоти 50 Гц, Ом·см	$6 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{10}$	$10^{11}$
Діелектрична проникність:			
за частоти 50 Гц	6	8	7
за частоти 1 МГц	4	6	5

Розраховані в цій роботі за методом радіального теплового потоку значення коефіцієнтів теплопровідності термопасти КПТ-8 та композитних матеріалів на основі синтезованих механохімічними реакціями та гідротермічним методом порошків ZnO виявилися рівними відповідно 0,7 Вт/(м·К), 0,9 Вт/(м·К) і 2,4 Вт/(м·К) [7]. Таким чином можна констатувати, що композити на основі мікро- та нанопорошків ZnO володіють вищими значеннями коефіцієнтів теплопровідності порівняно з термопастою КПТ-8, що очевидно пов'язано з відсутністю у їхньому складі аеросилу. Водночас, коефіцієнт теплопровідності композиту при використанні нанопорошку ZnO є істотно вищим, аніж у випадку мікропорошку [7].

### Висновки до розділу 3

1. На основі аналізу спектрів фото- і термостимульованої люмінесценції вирощених з парової фази нанодротів ZnO визначено параметри центрів прилипання: енергію іонізації пасток, переріз захоплення носіїв заряду пасткою та частотний фактор. Їхні значення виявилися рівними  $0,32 \pm 0,03$  еВ,  $6 \times 10^{-18}$  см<sup>2</sup> і  $1,9 \times 10^6$  с<sup>-1</sup>, відповідно. Показано, що “зелена” смуга люмінесценції в ZnO виникає внаслідок електронних переходів з донорних рівнів  $Zn_i^+$  на акцепторні рівні  $V_{Zn}$ .
2. Встановлено, що при температурі зрідження гелію, зв’язані на нейтральному донорі екситони, мають домінуючий вплив на вигляд спектру фотолюмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом, в ультрафіолетовій області. Інтенсивну смугу свічення з максимумом при 3,36 еВ віднесено до випромінювальної рекомбінації зв’язаних на нейтральному донорі А-екситонів ( $D_2^0 X_A$ ). Наявність у спектрі смуги-сателіта двоелектронних переходів дала можливість визначити енергію зв’язку донора  $E_D$  (приблизно 53 меВ). На основі вимірювань, проведених за різних температур, було отримано значення енергії активації процесу термічного гасіння люмінесценції ( $E_a = 14$  меВ).
3. В результаті досліджень теплопровідних властивостей у композитах на основі оксиду цинку було виявлено прояв розмірного ефекту. Зростання величини діелектричної проникності та зменшення питомого об’ємного електричного опору при зменшенні розмірів зерен порошоків ZnO в композитах пов’язано зі зростанням кількості адсорбованої води на поверхні порошоків ZnO у процесі синтезу. Вищі значення коефіцієнтів теплопровідності композитів порівняно з величиною коефіцієнта теплопровідності термопасти КПТ-8 пов’язані з відсутністю у їхньому складі аеросилу.
4. Наведені у цьому розділі експериментальні результати засвідчують перспективність використання наноструктур ZnO, синтезованих

доступними і дешевими методами, для виготовлення ефективних світлодіодів та лазерів. Крім цього, електрофізичні дослідження засвідчують перспективність застосування композитів на основі нанопорошків для відведення тепла в комп'ютерах та інших електронних пристроях. Водночас, властивості зазначених матеріалів можуть бути оптимізовані за рахунок цілеспрямованих змін у технології їхнього виготовлення.

## РОЗДІЛ 4

### ПРОЦЕСИ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В НАНО- І МІКРОСТРУКТУРАХ ZnO ТА ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ

З кожним роком загострюються екологічні проблеми, пов'язані з забрудненням водних ресурсів, тому актуальним є пошук нових і вдосконалення існуючих методів видалення органічних домішок з водних середовищ. Серед відомих способів очищення стічних вод широко застосовується гетерогенний фотокаталіз (ГФ), оскільки він є економічно ефективним, нетоксичним, має здатність до розширеного використання без істотної втрати фотокаталітичної активності, знижує потенціал токсичності та сприяє повній мінералізації органіки, володіє високим коефіцієнтом швидкості реакції та невеликими розмірами каталізаторів. У зв'язку з цим для фоторозкладання органічних забруднювачів доцільно використовувати нано- і мікроструктурований оксид цинку.

У цій роботі проведені дослідження, присвячені вивченню перенесення заряду в таких фотокаталітичних системах з метою підвищення ефективності розкладання широкого кола органічних забруднювачів. Актуальним питанням є визначення факторів, які позитивно впливають на швидкість перенесення заряду. Зокрема, важливим завданням є дослідження впливу морфології поверхні та поверхневих дефектів, які напряму залежать від вибраної методики синтезу нано- і мікроструктур ZnO, на параметри фоторозкладання барвника.

#### **4.1 Вплив іонного бомбардування наноструктур ZnO на рекомбінацію носіїв заряду в процесі каталізу**

Визначення ефективності застосування іонного бомбардування аргонном поверхні наноструктурованого оксиду цинку для підвищення ефективності перенесення заряду під час фотокаталітичного розкладання барвника є актуальним завданням. Вивчення взаємозв'язку між технологією синтезу,



поверхневими дефектами, а також властивостями наноструктурованого оксиду цинку дозволяє шляхом удосконалення процесу прискорити перехід до більш прогресивних технологій підвищення якісних характеристик фотокаталізаторів на основі ZnO і збільшення ресурсу їхньої роботи.

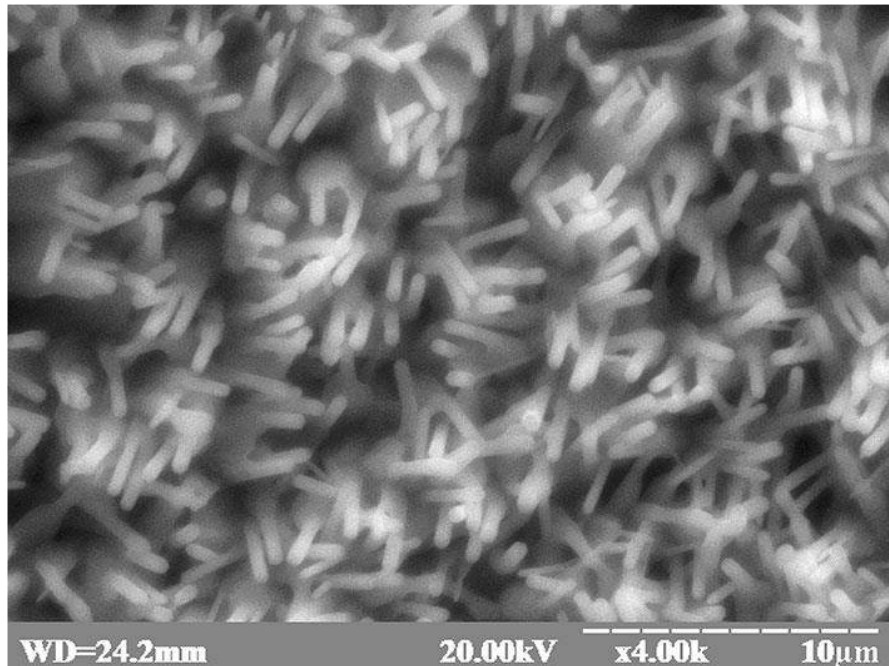


Рис. 4. 1 Морфологія наностержнів ZnO, вирощених з парової фази

Наноструктури ZnO вирощували на кремнієвих (001) підкладках двома різними методами. Аналіз морфології поверхні зразків відігравав істотну роль в роботі, оскільки наші дослідження стосуються впливу поверхневих дефектів ZnO наноструктур, вирощених різними методами, на перенесення заряду в фотокаталітичній системі. На рис. 4.1 показано наностержні ZnO, які були одержані з парової фази [76].

Фотографії морфології наноструктур у цій роботі отримані з використанням растрового електронного мікроскопа REMMA-102-02 [4]. З парової фази одержано наностержні ZnO діаметром 500 нм і довжиною 2–2,5 мкм. На рис. 4.2 показано наностержні ZnO, вирощені гідротермічним методом [66]. Вони мали довжину приблизно 2 мкм і діаметр 200–250 нм.

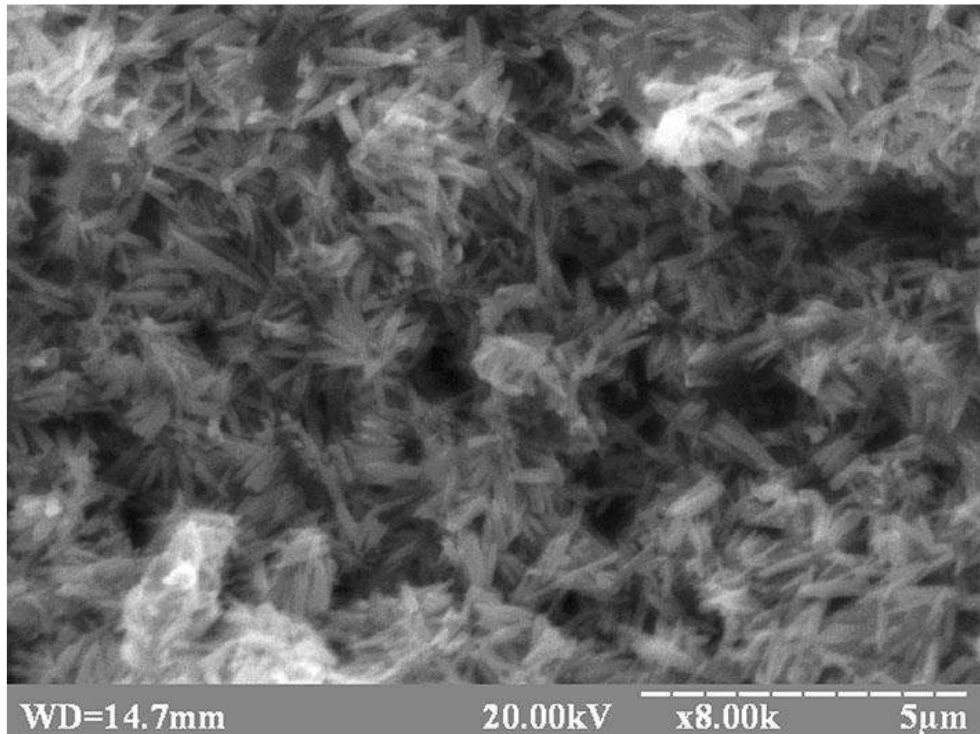


Рис. 4. 2 Морфологія наностержнів ZnO, вирощених гідротермічним методом

Наступним кроком після дослідження морфології поверхні синтезованих зразків було вимірювання оптичної густини розчинів через кожні 20 хвилин після опромінення зразків ультрафіолетовим світлом. Для поглинання світла речовиною справедлив є закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon Cl, \quad (4.1)$$

де  $I_0$  і  $I$  – інтенсивність світла до і після проходження через шар товщиною  $l$  (см) розчину речовини з концентрацією  $C$  (моль/л). Величина  $\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)$  називається оптичною густиною. Величина  $\varepsilon$  – це молярний коефіцієнт екстинкції, який рівний оптичній густині розчину з концентрацією 1 моль/л і довжиною оптичного шляху 1 см.

Інтенсивність проходження реакцій розкладання барвника визначається швидкістю реакції – зміною концентрації реагента або продукту реакції за одиницю часу ( $\vartheta = \frac{\Delta C}{\Delta t}$ ). Швидкість реакції деградації барвника залежить від кількості зіткнень реагуючих частинок за одиницю часу в одиниці об'єму.

Тому незалежно від ступеня завершеності хімічної реакції її швидкість буде визначатися концентрацією вихідних речовин  $C$ , бо саме величини концентрацій задають частоту зіткнень. Отже, можна прийняти як постулат, що швидкість хімічної реакції пропорційна до концентрації вихідних речовин у певний момент часу. Відносну концентрацію барвника  $C_r$  розраховували за формулою [4, 112]:

$$C_r = [C_t/C_0] \times 100\% = (A_t^{465}/A_0^{465}) \times 100\%, \quad (4.2)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація барвника;  $C_t$  – концентрації барвника після УФ-опромінення протягом часу  $t$ ;  $A_0^{465}$  і  $A_t^{465}$  – оптичні густини при 465 нм до і після опромінення протягом часу  $t$ .

На рис. 4.3 показано зміни відносної концентрації барвника  $C_r$  у вигляді функції фотодеградації з участю нетравленого і травленого аргоном каталізатора від часу УФ опромінення.

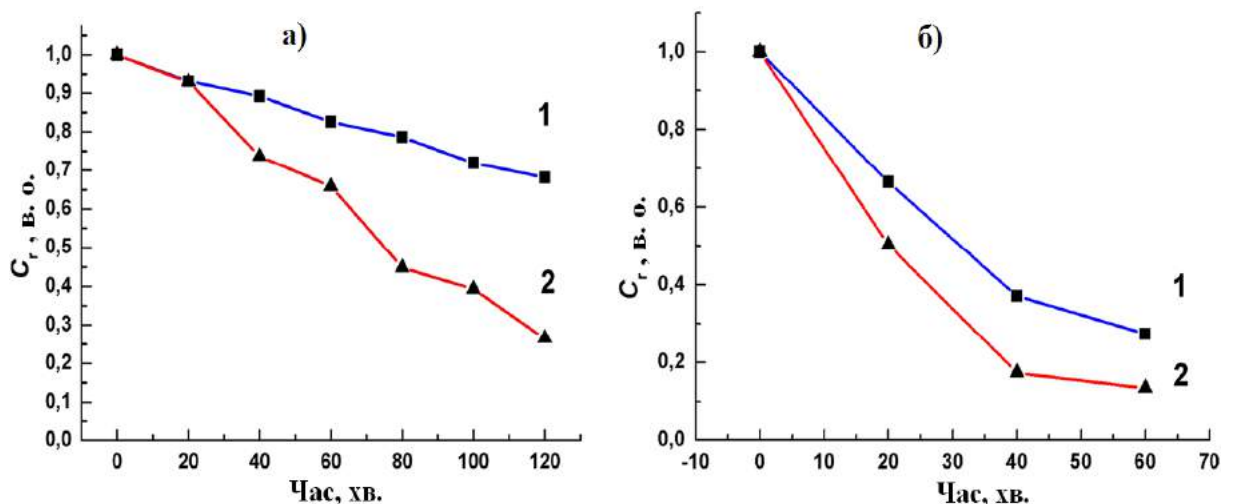


Рис. 4.3 Деградація МО при УФ-опроміненні нетравлених (1) та травлених іонами Ar (2) зразків з наностержнями ZnO, вирощеними: з парової фази (а); та гідротермічним методом (б)

У цій роботі було виявлено, що після 1 години УФ опромінення з участю нетравлених і травлених аргоном наноструктур, вирощених з парової фази,

концентрація барвника істотно не змінюється – зменшується лише на 18 і 34 %, відповідно [4]. У той час як для зразка з ZnO наностержнями, вирощеними гідротермічним методом протягом того ж періоду, концентрація МО зменшується на 73 і 87 %, відповідно. Таким чином, травлення аргонном покращує фотокаталітичну активність обох зразків [4].

У зв'язку з тим, що процес фотодеградації включає в себе велике число хімічних реакцій з різними проміжними продуктами, точний математичний опис кінетики реакції досить складний. Однак, для практичних цілей, активність каталізаторів, отриманих різними методами, дуже часто описують за допомогою моделі Ленгмюра-Хіншельвульда [113, 114]:

$$r = dC_t/dt = \frac{kK C_t}{1+K C_t}, \quad (4.3)$$

де  $r$  – швидкість розкладання реагента;  $C_t$  – концентрація барвника після опромінення УФ за час  $t$ ;  $t$  – час УФ опромінення;  $k$  – константа швидкості реакції;  $K$  – коефіцієнт адсорбції реагента.

Коли початкова концентрація барвника дуже мала ( $C_0 = 5$  мг/л для МО в нашому експерименті), рівняння (4.3) може бути спрощене до кінетики першого порядку цієї моделі [113, 114].

$$\ln[C_t/C_0] = -kt, \quad (4.4)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація барвника;  $C_t$  – концентрації барвника після УФ опромінення протягом часу  $t$ ;  $k$  – константа швидкості реакції.

На рис. 4.4 представлено результати апроксимації кінетики фотодеградації з використанням рівняння першого порядку (4.4) [4].

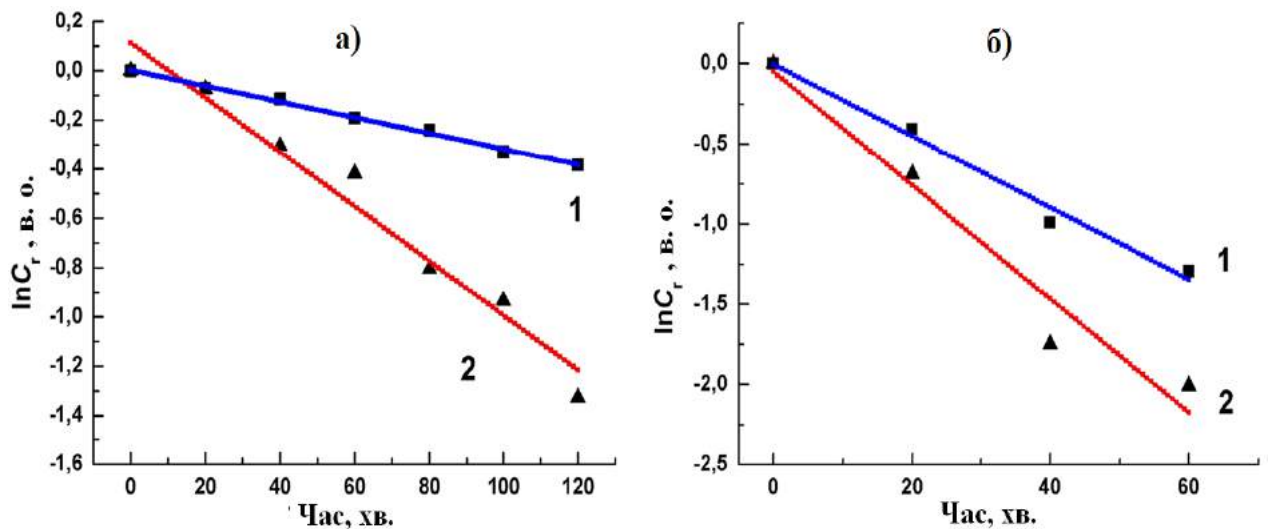


Рис. 4.4 Часові залежності значень  $\ln C_r$  для необроблених (1) та оброблених іонами Ar (2) зразків наностержнів ZnO, вирощених: з парової фази (а) та гідротермічним методом (б)

Залежність  $\ln[C_t/C_0]$  як функцію від часу апроксимували прямими лініями. Для оцінки адекватності обраної моделі використовують коефіцієнт кореляції  $r$  (який визначається автоматично при апроксимації з використанням програмного пакета Origin). У нашому випадку [4] коефіцієнти кореляції для кінетики реакцій кривих, що відповідають нетравленим і травленим аргонем наноструктурам ZnO, вирощеним з парової фази, рівні  $r = 0,9944$  і  $r = 0,9585$ , відповідно, а для зразків з наностержнями ZnO, вирощеними гідротермічним методом,  $r = 0,9808$  і  $r = 0,9345$ , відповідно. Константи швидкості реакції фотодеградації MO за використання нетравлених зразків з наноструктурами ZnO, вирощеними з парової фази та гідротермічним методом, відповідно рівні  $5,3 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  і  $3,7 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Для зразків, травлених аргонем, ці константи рівні відповідно  $1,85 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  і  $5,9 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  [4].

Крім цього було досліджено вплив іонного травлення на фотокаталітичну активність структур ZnO з різною морфологією поверхні (гранулоподібні, мікроголки та мікрооктаподи), синтезованих на кремнієвих підкладках [115]. Отримано такі значення коефіцієнта  $k$  до і після іонного травлення зразків: для гранулоподібних структур –  $7,2 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  і  $8,1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ;

для мікрогололок –  $5,3 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  і  $5,7 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ; для мікрооктаподів –  $1,9 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  та  $4,3 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , відповідно [4].

Розглянемо детальніше механізм перенесення заряду у досліджуваній фотокаталітичній комірці. Під дією УФ-опромінення розчину з органічним забруднювачем і поміщеного в нього фотокаталізатора (з наностержнями ZnO) світлом з енергією фотонів, більшою за ширину забороненої зони оксиду цинку, генеруються вільні носії заряду. Електрон збуджується і переходить з заповненої валентної зони (ВЗ) до порожньої зони провідності (ЗП). Це збудження електронів від ВЗ до ЗП приводить до утворення збудженої електрон ( $e^-$ ) – діркової ( $h^+$ ) пари. Фотогенеровані електрони ( $e^-$ ) і дірки ( $h^+$ ) виконують роль відновника і окисника. Отже, ці вільні носії заряду –  $e^-$  і  $h^+$  – можуть або відновлювати, або окислювати різні органічні сполуки на поверхні фотокаталізатора або можуть рекомбінувати, генеруючи тепло без взаємодії з відповідним барвником [116]. Вихідна структура оксиду цинку залишається незмінною, якщо протягом реакції або рекомбінації витрачається однакова кількість електронів та дірок [117].

Зазвичай час життя пари  $e^- h^+$  – це наносекунди [118], але цього часу достатньо для ініціювання окисно-відновних реакцій у фотокаталітичній системі. Участь фотоіндукованих носіїв заряду в окисно-відновних реакціях схематично відображено на рис. 4.5.

У водній фотокаталітичній системі індуковані дірки або здійснюють окиснення води до потужних окислювальних видів радикалів, як правило, гідроксидних радикалів (однак, в залежності від  $pH$  системи можуть утворюватися і інші види радикалів), що додатково допомагає в окисненні органічних сполук, або взаємодіють з донором електронів. Аналогічно, електрон, що утворюється при УФ-опроміненні, зазвичай захоплюється або акцептором електронів, таким як молекула кисню ( $O_2$ ), або іоном металу. Якщо значення  $pH > 0$ , то внаслідок поглинання  $O_2$  утворюється супероксидний радикал, який реагуючи з водою, утворює  $H_2O_2$ . Перекис водню при подальшому окисненні породжує гідроксильні радикали ( $OH^\bullet$ ) [4].

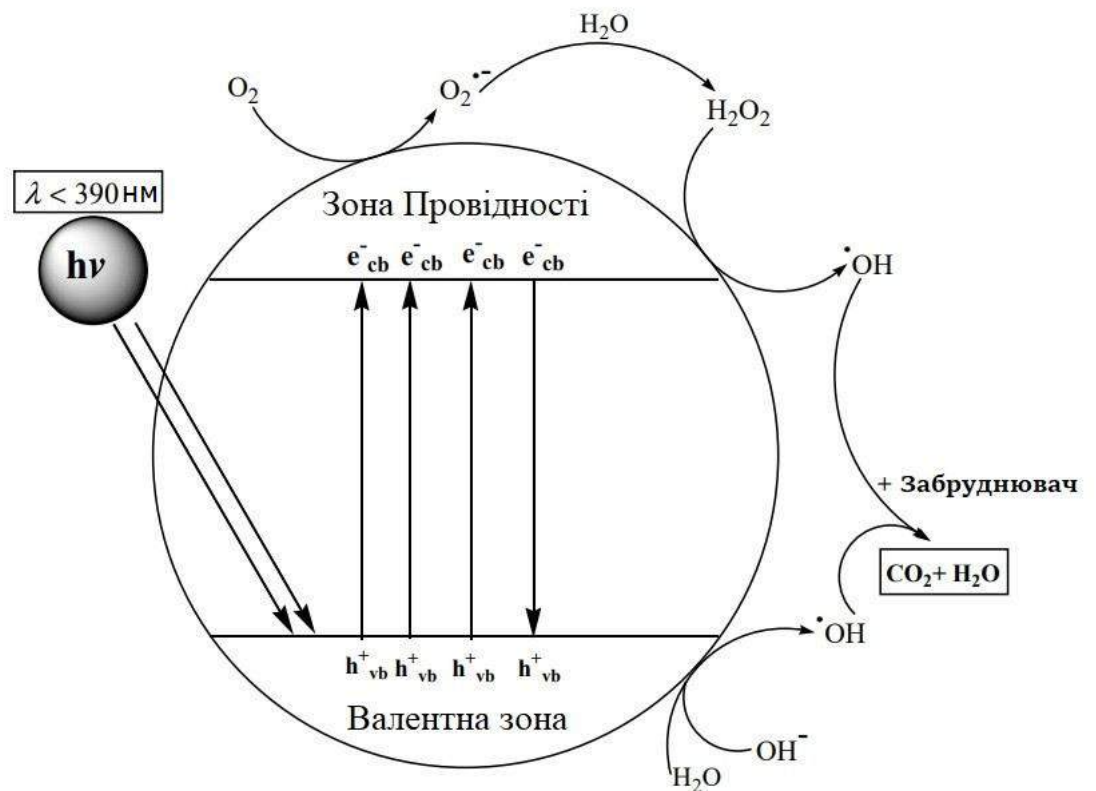


Рис. 4. 5 Схема механізму фотокаталізу в оксиді цинку [45]

Ці радикали додатково розкладають реагенти у вуглекислий газ ( $CO_2$ ), воду і мінерали. Якщо індукований електрон захоплюється іоном металу, який має окислювально-відновний потенціал, більший за ширину забороненої зони фотокаталізатора, то іон металу може перейти до свого нижнього валентного стану і адсорбуватись на поверхні каталізатора. Через те що кисень переважно вступає в реакцію з іншими видами реагентів, окиснення іонів металу є вкрай рідкісним явищем. Загалом, електронний процес стає більш ефективним, якщо учасники реакції попередньо адсорбуються на поверхні каталізатора [119]. Отже, індукована електронно-діркова пара допомагає у формуванні гідроксильних радикалів (первинного окисника), які в кінцевому підсумку використовуються в окисненні органічних і неорганічних сполук, присутніх в реакційній системі [120,121].

Можна припустити, що відмінності в фотокаталітичній активності пов'язані з переважанням різних типів дефектів на поверхні ZnO наностержнів, вирощених різними методами. Інформацію про структуру дефектів можна отримати зі спектрів фотолюмінесценції, які подані на рис. 4.6 [4].

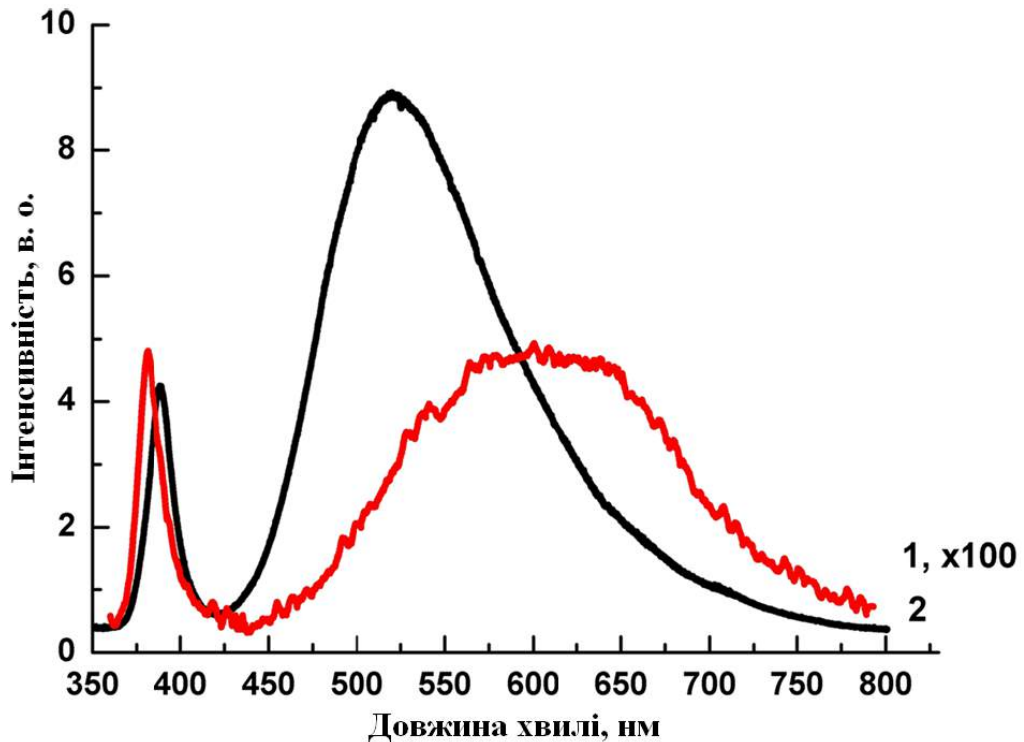


Рис. 4.6 Спектри ФЛ наностержнів ZnO, вирощених: з парової фази (чорна крива); та гідротермічним методом (червона крива)

Спектри ФЛ при кімнатній температурі ZnO наностержнів (рис. 4.6), вирощених різними методами, складаються з двох смуг в УФ і видимій областях. Смуга при 388 нм є типовою для ZnO і виникає в результаті рекомбінації вільних екситонів, зв'язаних екситонів і переходів в донорно-акцепторних парах [66]. Широка смуга в діапазоні від приблизно 450 нм до 750 нм обумовлена дефектами (наявність неконтрольованих домішок і відхилення від стехіометрії) [66].

Для вирощених гідротермічним методом наноструктур ZnO, згідно з [66, 122-126], широкий пік люмінесценції поблизу 600 нм пов'язаний з гідроксильними групами, що утворюються на поверхні ZnO. Як і в напівпровідника TiO<sub>2</sub> [127, 128], при фотокаталітичному процесі в ZnO



гідроксильні групи на поверхні беруть активну участь в процесі окиснення органічних сполук шляхом захоплення дірок ( $h^+$ ) з напівпровідника, що приводить до утворення гідроксильних радикалів. Підвищення вмісту гідроксидних груп на поверхні посилює фотокаталітичну активність [127, 128].

Оскільки наностержні ZnO були вирощені з парової фази у збагачених киснем умовах, можна очікувати домінування дефектів акцепторного типу, таких як вакансії цинку  $V_{Zn}$ , атоми кисню у міжвузлях  $O_i$  і атоми кисню у вузлах кристалічної решітки, що заміщують атоми цинку  $O_{Zn}$  [129]. Вакансія цинку володіє найменшою енергією утворення серед власних дефектів *n*-типу ZnO і діє як компенсаційна домішка [130]. На основі публікацій [130-133] можна припустити, що зелене випромінювання на довжині хвилі 520 нм обумовлене переходом із зони провідності (або неглибокого рівня донора) на рівень вакансій цинку, розташований на 0,9 еВ вище від стелі валентної зони [4].

Підвищення фотокаталітичної активності під дією іонного травлення розглядалося й іншими дослідниками [44-134]. В [44] цей ефект пояснюють збільшенням концентрації вакансій кисню, яке запобігає рекомбінації фотогенерованих електронів і дірок. В [134] стверджувалось, що підвищення фотокаталітичної активності під дією плазмової обробки можна пояснити зменшенням розміру частинок, підвищенням ефективності поділу зарядів і збільшенням площі поверхні.

У нашому випадку [4], під час короткочасного бомбардування наноструктур іонами  $Ar^+$  з малою кінетичною енергією у вакуумі має місце очищення поверхні від забруднень і розпилення ZnO через руйнування хімічних зв'язків між цинком і киснем у кристалічній решітці. Атомна маса аргону (39,948 а. о. м) більша за атомну масу кисню (15,999 а. о. м) і менша за атомну масу цинку (65,409 а. о. м). Тому, у випадку пружних зіткнень відповідно до законів збереження імпульсу та енергії, атоми кисню видалятимуться більш легко. Концентрація вакансій кисню на поверхні ZnO

буде зростати в результаті іонного бомбардування [135-138]. Оскільки водяна пара завжди присутня навіть при високому рівні вакууму, гідроксильні групи безпосередньо адсорбуються на цих поверхневих дефектах [139, 140]. А як вже було згадано, підвищення концентрації гідроксильних груп на поверхні збільшує фотокаталітичну активність.

Отже, встановлено, що наностержні ZnO, вирощені гідротермічним методом, проявляють кращі фотокаталітичні властивості порівняно з наностержнями, вирощеними з парової фази [4], внаслідок переважання різних типів дефектів на їхніх поверхнях [141]. Більш сприятливим для процесу фоторозкладання органічного барвника є висока концентрація ОН-груп. Іонне бомбардування поверхні збільшує площу поверхні і концентрацію вакансій кисню на поверхні, що також є сприятливим для абсорбції ОН-груп. Застосування іонного бомбардування аргоном дозволяє підвищити якісні характеристики фотокаталізаторів на основі ZnO на 16 % для зразків, вирощених з парової фази, та на 14 % – для вирощених гідротермічним методом [4]. Результати досліджень підтверджують перспективність використання технологічно простого, безпечного та економічно вигідного гідротермічного методу синтезу наноструктур оксиду цинку для очищення стічних вод від широкого спектру органічних забруднень [4].

#### **4.2 Вплив електричного поля на процеси фотодеградації метилоранжу**

Іншою, не менш перспективною методикою підвищення ефективності розкладання органічного барвника каталізатором на основі ZnO, є прикладання зовнішнього електричного поля до досліджуваної фотокаталітичної комірки. Цю методику, що є поєднанням електрокаталізу і фотокаталізу, називають фотоелектрокаталізом. Опромінення каталізатора ультрафіолетовим світлом, що лежить в основі фотокаталізу, спричиняє генерування вільних носіїв заряду, тоді як прикладання електричного поля

сприяє ефективному розділенню дірок та електронів, що дозволяє уникнути швидкої рекомбінації зарядів.

Мікроструктури ZnO, які вирощували з парової фази реакцій [40] на провідних кремнієвих (001) підкладках, використовували як каталізатори для дослідження їхніх каталітичних параметрів за різних умов – з і без прикладання напруги. Встановлено, що для того, щоб концентрація нано- і мікроструктур ZnO на підкладці була значною, при вирощуванні гідротермічним методом необхідно використовувати попереднє нанесення буферного шару зародків ZnO. Визначено, що метод вирощування з парової фази дає змогу отримувати нано- і мікроструктури з кращою адгезією до підкладки порівняно з гідротермічними методами. Аналіз морфології поверхні зразків є істотним у цій роботі, оскільки ефективна площа поверхні істотно впливає на фотокаталітичну активність ZnO. На рис. 4.7 а і б з різним збільшенням показано мікростержні ZnO [9].

Зображення морфології мікроструктур були отримані з використанням растрового електронного мікроскопа REMMA-102-02. Як видно, мікрострижні ZnO діаметром 2–10 мкм і довжиною до 20 мкм виростили під різними кутами до площини підкладки.

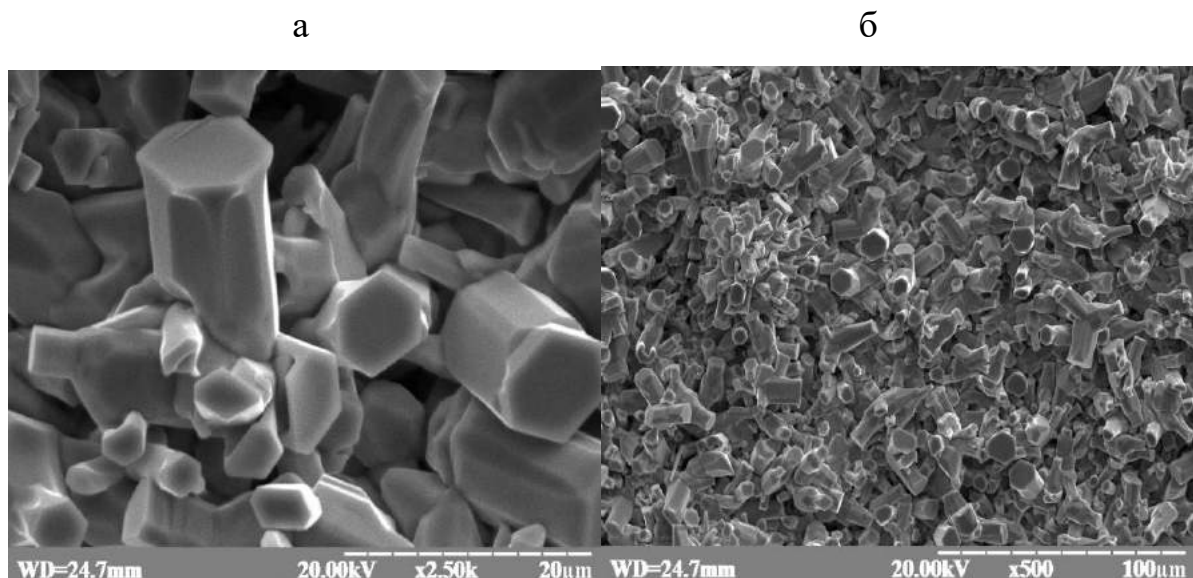


Рис. 4.7 Морфологія мікроструктур оксиду цинку, синтезованих з парової фази

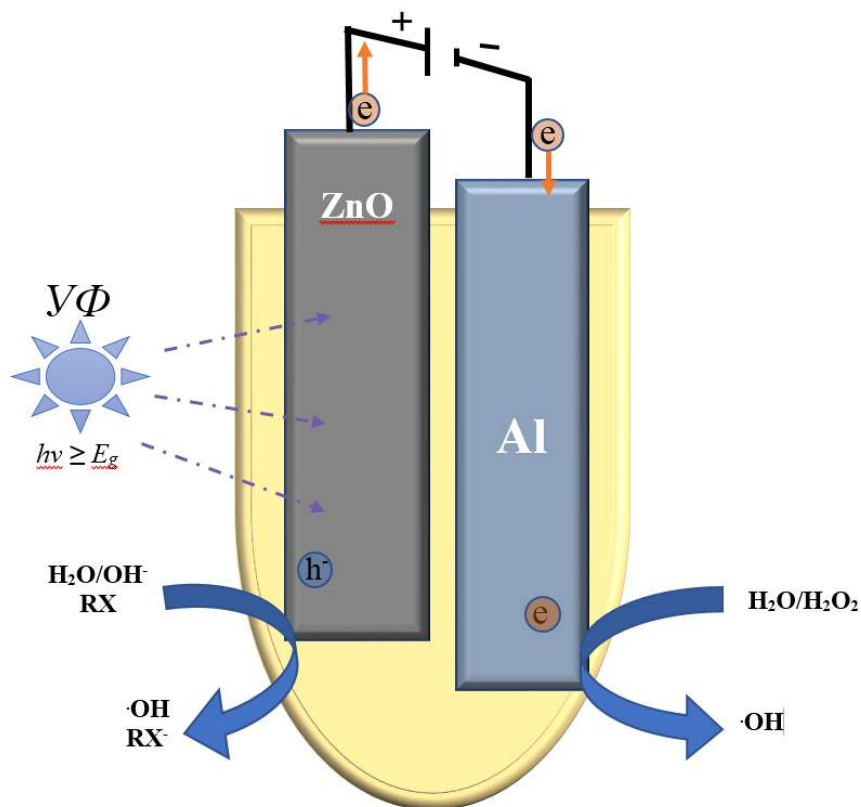


Рис. 4. 8 Схематичне зображення механізму розділення та рекомбінації зарядів у фотоелектрокаталізі та механізму поділу заряду у фотоелектрохімічній системі, де створюється градієнт потенціалу

На рис. 4. 8 схематично зображено фотоелектрокаталітичну систему, яку використовували в експерименті. Виходячи з наявної концентрації каталізатора (5 мг/л), для дослідження швидкості розкладання метилоранжу було підібрано оптимальну концентрацію барвника (10 ppm) [9]. Варто зауважити, що така кількість каталізатора обумовлена тим, що при роботі з фотоелектрокаталізом технологічно легше працювати з більшими за площею фотоелектродами. Для фотоелектрокаталітичного розкладання барвника у водний розчин поміщали зразок (мікростержні ZnO на Si підкладці), який у цій системі є анодом, та катод з алюмінію. Протягом 5 циклів по 20 хв. до цих двох електродів прикладали різницю потенціалів 1,5 В і одночасно їх опромінювали ультрафіолетовим (УФ) світлом [9].

Процеси передачі та рекомбінації заряду в каталізаторі на основі ZnO, які можна розглядати після прикладання електричного поля до

фотокаталітичної комірки (рис. 4.8), проілюстровано на діаграмі (рис. 4.9) [142].

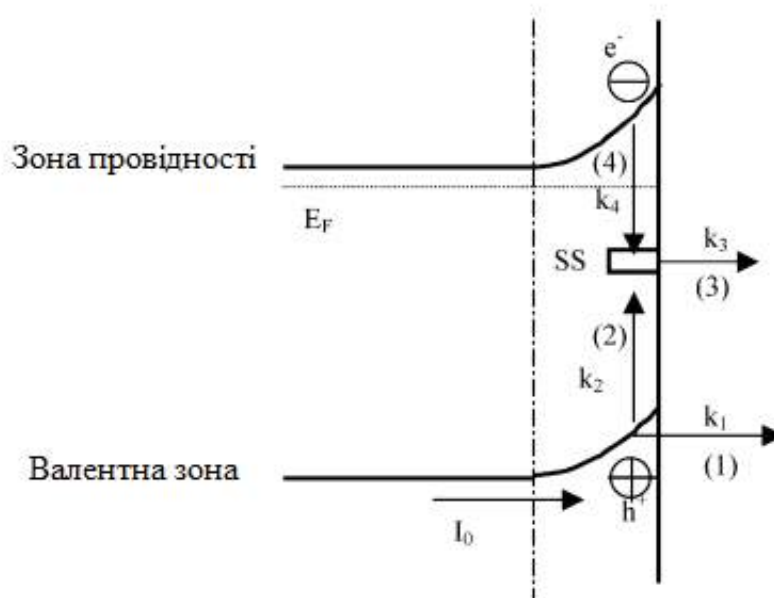
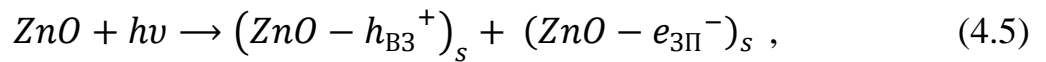


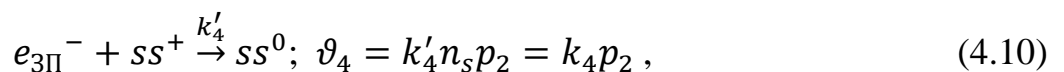
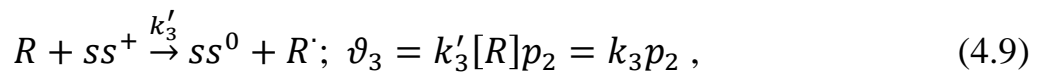
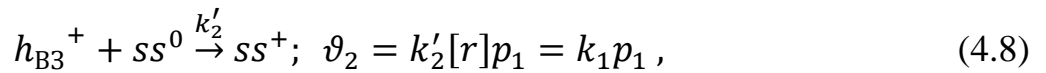
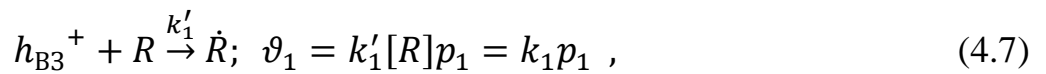
Рис. 4.9 Діаграма елементарних процесів передачі та рекомбінації зарядів, що відбуваються на освітленому інтерфейсі ZnO / електроліт

При освітленні фотогенеровані дірки переміщуються на поверхню каталізатора. Для адекватного кінетичного аналізу каталітичних реакцій використовують поняття константи швидкості реакції  $k$ . Припускають, що фотогенеровані дірки переміщуються на поверхню, де вони можуть або бути перенесеними безпосередньо до будь-якого поверхневого комплексу зі сталою швидкістю  $k_1'$  (4.7), або бути захопленими поверхневими структурами зі сталою швидкістю  $k_2'$  (4.8). Дірки, захоплені поверхневими структурами, також можуть переноситися в органіку  $R$  зі сталою швидкістю  $k_3'$  (4.9) або рекомбінувати з електронами зі сталою швидкістю  $k_4'$  (4.10). Оберненою реакцією процесу (4.8) можна знехтувати, якщо до досліджуваної комірки прикладено достатнє анодне зміщення [9].

Таким чином, загальні процеси фотоелектрокаталітичного окиснення на фотоелектроді ZnO можуть бути представлені як [9, 142]:



$$\vartheta_0 = I_0, \quad (4.6)$$



де  $p_1$  – густина заряду, пов'язана з вільними дірками на поверхні,  $p_2$  – густина заряду для дірок, захоплених поверхневими структурами,  $n_s$  – густина електронів на поверхні, а  $I_0$  – густина струму, що відповідає потоку фотогенерованих дірок у напрямі поверхні. Всі швидкості  $\vartheta$ , задані в  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , а в квадратних дужках представлено поверхневу концентрацію метилоранжу в  $\text{см}^{-2}$ . Цей механізм ідентичний механізму, запропонованому Гофманом та іншими, якщо поверхневі структури замінити радикалами ОН, оскільки відомо, що радикал ОН є первинним окиснювачем у більшості фотокаталітичних систем [9].

Зміни в спектрах оптичної густини водного розчину барвника від часу опромінення УФ продемонстровані на рис. 4. 10 (а, б) при фотокаталізі та фотоелектрокаталізі, відповідно. Ці спектри реєстрували в діапазоні довжин хвиль від 300 до 600 нм [9].

На рис. 4.10 показано, що як для фотокаталізу (а), так і для фотоелектрокаталізу (б), максимум поглинання барвника при 465 нм знижується поступово протягом досліджуваного часу 100 хв., але крім цього, спостерігається зміщення максимуму поглинання з часом опромінення, що може бути пов'язаним з утворенням побічного продукту під час процесу деградації. Під час експериментів з деградацією концентрація МО знижується за рахунок фотоелектрохімічного окиснення МО, що знаходиться у

забрудненій воді. Постійне зменшення абсорбції вказує на зниження концентрації МО, яке візуально підтверджується знебарвленням реакційного розчину [9].

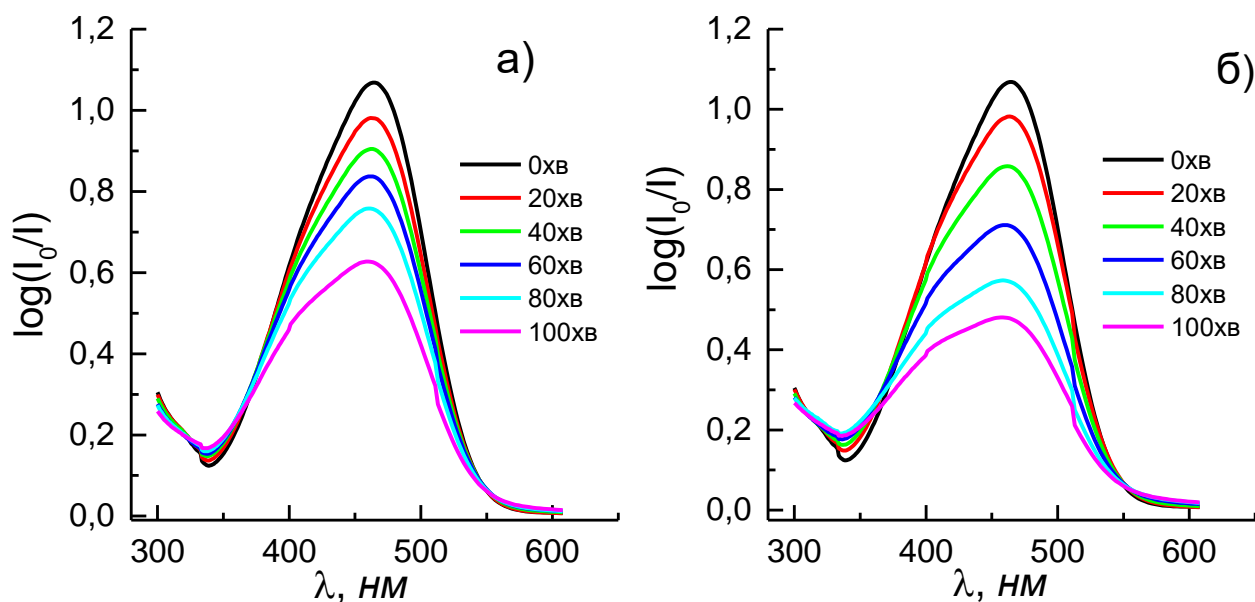


Рис. 4.10 Абсорбційні спектри водного розчину метилоранжу, зняті через різні проміжки часу опромінення УФ при фотокатализі (а) і фотоелектрокатализі (б) з використанням каталізатора на основі мікростержнів ZnO

На рис. 4.11 представлено зміни відносної концентрації барвника  $C_t/C_0$  у вигляді функції деградації за участю каталізатора від часу УФ опромінення при фотокатализі та фотоелектрокатализі. Відносну концентрацію барвника  $C_r$ , як і в попередньому дослідженні, розраховували за формулою (4.2) [9].

За 100 хв концентрація барвника при фотокатализі (“червона” крива) знизилася на 41 %, а при фотоелектрокатализі (“чорна” крива) – на 59 %. В результаті цих проміжних досліджень [9] було виявлено, що МО не розкладається під дією УФ випромінювання без застосування фотокатализаторів ZnO.

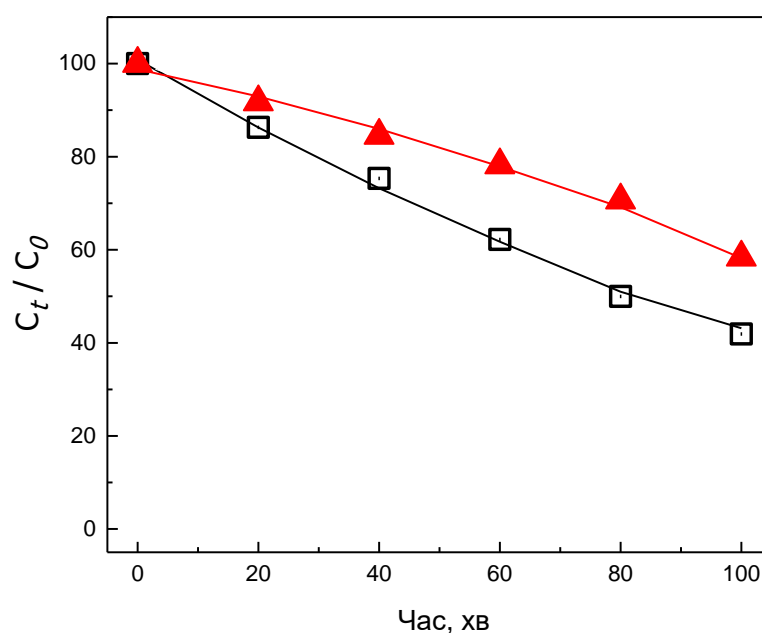


Рис. 4.11 Зміна відносної концентрації МО з часом УФ опромінення при фотокатализі (червоні символи) і фотоелектрокатализі (чорні символи)

Ефективність каталітичної реакції  $E_{ef}$  оцінювалася за формулою [44]:

$$E_{ef} = \left[ C_0 - \frac{C_t}{C_0} \right] \times 100\% = (A_0^{465} - A_t^{465} / A_0^{465}), \quad (4.11)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація барвника;  $C_t$  – концентрації барвника після УФ-опромінення та прикладання електричного поля протягом часу  $t$ ;  $A_0^{465}$  і  $A_t^{465}$  – оптичні густини при 465 нм до і після опромінення та прикладання електричного поля відповідно [9].

Оскільки, маємо справу з реагентами, які перебувають у різних фазах, то швидкість реакції залежатиме від площі поверхні контакту фаз. Речовини, які реагують в адсорбованому стані, повинні бути попередньо перенесені на поверхню, а потім продукти реакції мають десорбувати з поверхні [114].

Порядок реакції у цій роботі було визначено графічним методом [9]. Якщо відкласти по осі ординат деяку функцію від концентрації, а по осі абсцис



– час, то пряmolінійна залежність свідчатиме про правильно вибраний порядок реакції. У нашому випадку [9] одержана графічна залежність – пряmolінійна в координатах  $\ln[C_t/C_0]$  від часу, що відповідає кінетиці першого порядку.

Рисунок 4.12 ілюструє результати апроксимації кінетики фотодеградації, з використанням рівняння першого порядку (4.4). Залежність  $\ln[C_t/C_0]$  як функцію від часу апроксимували прямими лініями [9].

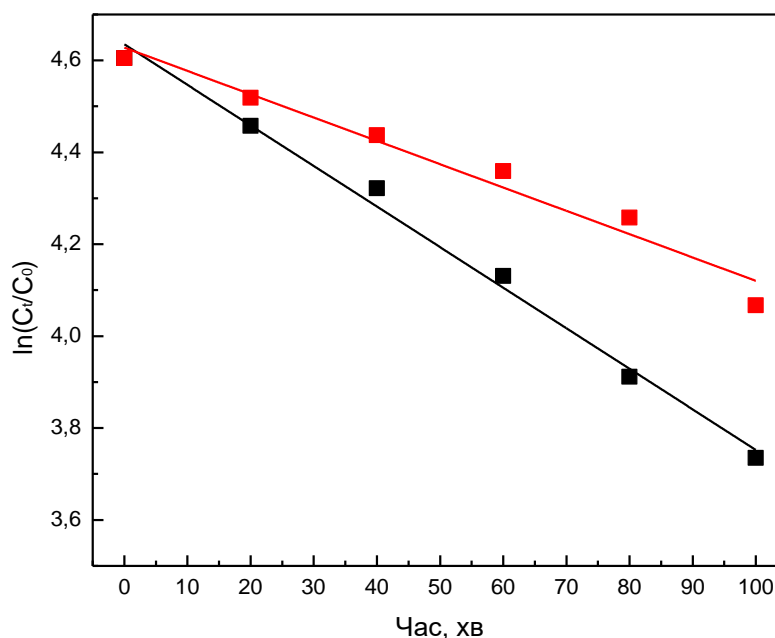


Рис. 4.12 Лінійна апроксимація кінетичних кривих фотодеградації МО (“червона” лінія) та фотоелектродеградації (“чорна” лінія) при використанні мікроструктур ZnO

Константи швидкостей реакцій деградації МО за використання мікроструктур ZnO у фотокаталізі та фотоелектрокаталізі, виявилися рівними  $k = 5,08 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$  та  $k = 8,83 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ , відповідно [9]. Коефіцієнти кореляції для них  $r = 0,983$  та  $r = 0,997$ , відповідно. У роботі встановлено, що загалом, ефективність фотокаталітичного процесу визначається конкуренцією між

двома процесами: рекомбінацією дірки/електрона та перенесенням міжфазного заряду до донора/акцептора електронів [9].

Варто зауважити, що на швидкість реакцій впливає ступінь і сила адсорбції реагентів на поверхні мікроструктур ZnO [9]. Зокрема, сильно адсорбовані види органіки (або первинні реагенти, або проміжні продукти) також можуть спричинити гальмування процесу фотокаталітичної деградації. Проте, з іншого боку, поверхневі структури відіграють позитивну роль у процесі транспортування дірок у досліджуваній фотоелектрокаталітичній системі. Під час початкової стадії фотоелектрокаталітичної деградації барвника фотоокиснення відбувається непрямим способом з допомогою валентних дірок поверхні або міжфазних радикалів OH<sup>•</sup>. Оскільки рівноважний окислювально-відновний рівень розташований значно вище вершини валентної смуги, ймовірність прямого перенесення дірки до розчиненого в розчині метилоранжу в досліджуваній системі буде дуже низькою. Водночас, перенесення міжфазної дірки між заповненим основним станом молекули метилоранжу та радикалом OH є більш кінетично сприятливе за процес перенесення між молекулою та діркою у валентній зоні, тому що різниця енергії у першому випадку менша, ніж у другому. Отже, основний внесок у процес фоторозкладання барвника вносять адсорбовані групи OH [142]. Під час прикладання електричного поля до фотокаталітичної комірки на поверхні каталізатора активніше і в більшій кількості адсорбуються радикали, внаслідок цього електронний процес стає більш ефективним [9].

Застосування методики прикладання струму до фотокаталітичної комірки дозволяє підвищити ефективність каталізатора на основі мікроструктур ZnO на 18 відсотків. Це підвищення порівняно з простим фотокаталізом пов'язане з більшою кількістю адсорбованих гідроксильних груп та більш ефективнішим перерозподілом зарядів, що виникає за рахунок різниці потенціалів 1,5 В між анодом і катодом [9].

#### Висновки до розділу 4:

1. Досліджено каталітичну активність наноструктур ZnO, вирощених з парової фази та гідротермічним методом, на основі фотодеградації водного розчину метилоранжу під дією УФ випромінювання. Розраховані з використанням апроксимації першого порядку константи швидкості реакції виявилися рівними  $5,3 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  і  $3,7 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , відповідно. Встановлено, що відмінність у фотокаталітичних властивостях зумовлена переважанням дефектів різних типів на поверхні ZnO наностержнів, вирощених двома різними методами.
2. Досліджено вплив бомбардування іонами Ar поверхні наноструктур ZnO на їхні фотокаталітичні показники. Встановлено, що після короткотривалого оброблення поверхні іонами аргону швидкість реакції збільшується – до  $1,85 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  і  $5,9 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  для наноструктур ZnO, синтезованих з парової фази та гідротермічним методом, відповідно.
3. Встановлено, що для ZnO наностержнів, вирощених з парової фази, переважаючими дефектами поверхні є вакансії цинку, тоді як на поверхні ZnO наностержнів, вирощених гідротермічним методом, є значно вищою концентрація гідроксильних груп. Для ефективного фоторозкладання барвника більш сприятливими є велика концентрація адсорбованих ОН груп. Тому наностержні, вирощені гідротермічним методом, володіють кращими фотокаталітичними параметрами.
4. Досліджено вплив прикладання електричного поля на фотокаталітичні параметри мікроструктур ZnO, синтезованих з парової фази. Виявлено, що вище значення ефективності каталізатора при фотоелектрокаталізі порівняно з фотокаталізом пов'язане з ефективнішим перерозподілом зарядів при прикладанні напруги 1,5 В та більшою концентрацією гідроксильних радикалів на поверхні каталізатора. Розраховані константи швидкості реакції виявилися рівними  $5,08 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$  та  $8,83 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$  для фотокаталізу та фотоелектрокаталізу, відповідно.

Експериментальні результати наведені в цьому розділі показують, що наноструктури оксиду цинку, вирощені дешевим і доступним гідротермічним методом можуть бути перспективними для отримання ефективних каталізаторів. Велика кількість адсорбованих на поверхні гідроксильних груп є характерною для зразків синтезованих цим методом, і робить процес фоторозкладання барвника швидким та ефективним. Крім цього, застосуванням таких технологічних методик, як іонне травлення поверхні каталізатора та прикладання електричного поля до фотокаталітичної комірки, вдається істотно збільшити швидкість фоторозкладання органічних сполук. Результати, наведені в цьому розділі заклали науковий фундамент для майбутніх досліджень в напрямі ефективною модифікації та інженерії каталізаторів на основі ZnO.

## РОЗДІЛ 5

### ІНЖЕНЕРІЯ НАНОКОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

Вода покриває майже три чверті поверхні Землі, що робить її одним з найбагатших природних ресурсів [143]. Враховуючи те, як стрімко “випиває” людство наявні в його розпорядженні водні ресурси, а також те, що світові потреби у воді для виробничих цілей збільшуються, створення нових прогресивних технологій очищення води є одним з найактуальнішим завдань людства. Як вже було встановлено в попередньому розділі, фотокаталітичне очищення води з допомогою наноструктур оксиду цинку, синтезованих дешевим і доступним гідротермічним методом, є перспективним способом для вирішення цього завдання. При цьому основну увагу було приділено впливу на фотокаталіз процесів перенесення заряду і ролі поверхневих дефектів. Водночас, для оптимізації параметрів мікро- і наноструктур на основі оксиду цинку для різних застосувань ключовим є визначення впливу методу вирощування й інших технологічних факторів на фрактальні параметри. Такий підхід дасть змогу не тільки на якісному рівні, але й кількісно пояснити згаданий вплив, в тім числі, і для систем, описаних у попередньому розділі. З іншого боку, поєднання у композитах оксиду цинку з іншими матеріалами дає змогу розширити спектральну область збудження носіїв заряду і підвищити таким чином фотокаталітичну ефективність очищення води від органіки.

#### **5.1 Фрактальний аналіз поверхні нано- і мікророзмірних структур на основі ZnO**

Електричні, механічні та оптичні властивості тонких плівок і наноструктур на основі ZnO істотно залежать від морфології поверхні. Незважаючи на значне число публікацій, які стосуються оптичних, електричних та структурних властивостей таких матеріалів, у них мало

недостатню увагу приділяли аналізу морфології поверхні на основі вивчення її фрактальних властивостей [144].

Фрактальний аналіз застосовували для дослідження поверхні фталоціаніну цинку (ZnPc) та титанілу фталоціаніну (TiOPc) [145], тонких плівок оксидів олова та індію (ІТО) [146] та оксиду цинку [147].

При інженерії наноструктурованих і композитних матеріалів, які вивчалися у цій роботі, доволі інформативним є фрактальний аналіз їхньої поверхні. Особливо актуальним він є для вивчення синтезованих нано- і микроструктур оксиду цинку для фотокаталітичного очищення води. Об'єктами дослідження були поверхні микроструктур ZnO (рис.4.7) та наностержні ZnO (рис.5.1), які порівнювали з іншими матеріалами [147-149]: мікрогранулами та нанодротами ZnO (рис.5.2), які потенційно теж можуть бути застосовані як фотокаталізатори. Мікрофотографії отримували растровим електронним мікроскопом РЕММА-102-02.

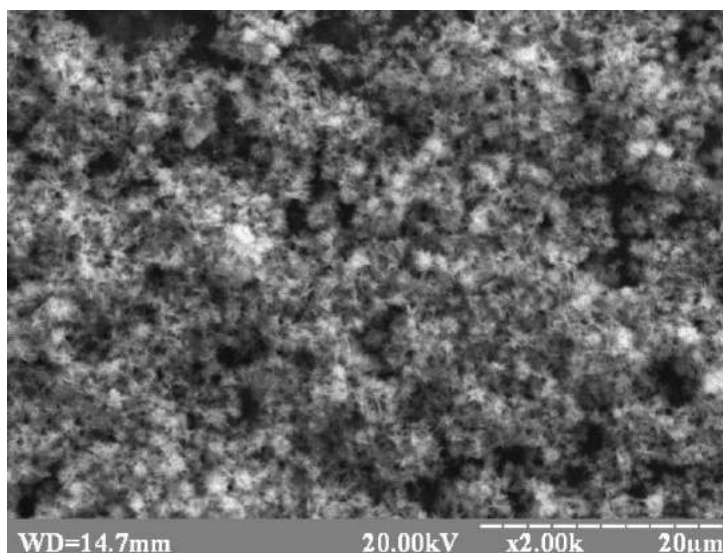


Рис. 5.1 Мікрофотографія наностержнів ZnO, синтезованих гідротермічним методом на кремнієвій підкладці

Морфологія поверхні матеріалу залежить від обраної методики синтезу. Микроструктури ZnO з розвинутою поверхнею, що були вирощені з парової фази [39] на провідних кремнієвих (001) підкладках (рис. 4.7), мали елементи

діаметром 2–10 мкм і довжиною до 20 мкм. Наностержні ZnO (рис. 5.1), отримані гідротермічним методом на Si (001), володіли такими геометричними розмірами: довжина – до 1 мкм, діаметр – 100–300 нм. Гранулоподібні мікроструктури ZnO були вирощені на підкладці з кремнію *n*-типу шляхом термічного випаровування металевого порошку цинку (чистота 99,99 %) при температурі 700 °C [148]. Діаметр гранул – від 2 до 60 мкм. Крім цього, наностержні ZnO отримували з парової фази [147]. Візуально помітно, що наностержні ZnO володіють більш розвинутою поверхнею порівняно з гранулоподібними мікроструктурами, оскільки, переважно, зорієнтовані в напрямі, перпендикулярному до поверхні підкладки. Їхній діаметр є істотно меншим за 1 мкм, а довжина – до 5 мкм. Нанодроти ZnO були синтезовані на кварцовій підкладці методом електронного розпилення у вакуумі [149]. Як видно з рис. 5. 2, нанодроти володіють ще меншим діаметром – приблизно 60–130 нм, і довжиною до 5 мкм.

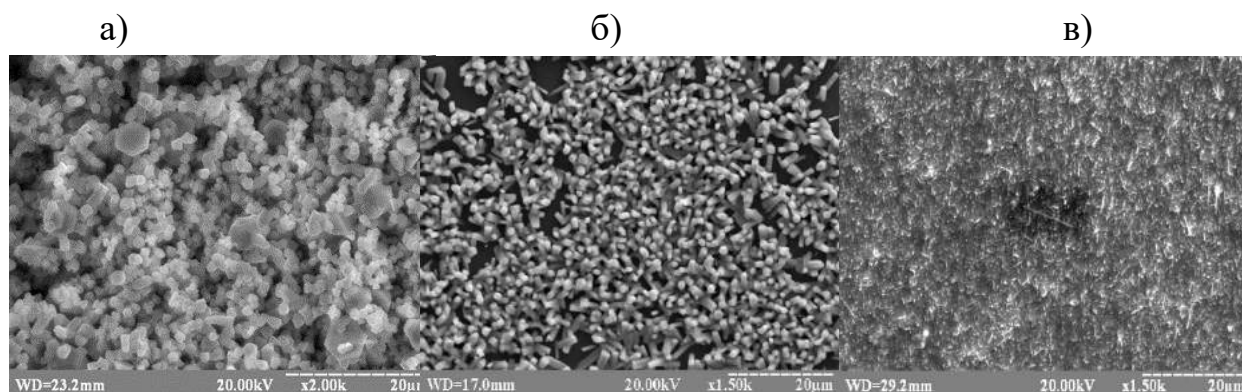


Рис. 5. 2 О'бєкти дослідження, які використовували для порівняння: а) мікрогранули ZnO [148], б) наностержні ZnO [147], в) нанодроти ZnO [149]

Принциповим моментом у застосуванні фрактального аналізу (ФА) до опису стану поверхні ZnO є конкретний вибір того фізичного параметра, який найповніше описує її характер і підлягає фрактальній параметризації [150]. Серед можливих геометричних параметрів просторових форм, що

утворюються на поверхні, була обрана площа поверхні. Для аналізу поверхні використовували статистичний підхід для визначення деякого набору параметрів, що характеризують цю поверхню. З цією метою використовували безкоштовне програмне забезпечення Gwiddion 2.55 [151].

У середовищі програми Gwiddion використовують такий математичний алгоритм знаходження площі поверхні. Дані представляють як двовимірне поле даних розміру  $N \times M$ , де  $N$  і  $M$  – число рядків і стовпців поля даних, відповідно. Справжня площа цього поля позначається як  $L_x \times L_y$ , де  $L_x$  і  $L_y$  – розміри вздовж відповідних осей. Інтервал дискретизації (відстань між двома сусідніми точками) позначається  $\Delta$ . Висота поверхні в заданій точці  $(x, y)$  може бути описана випадковою функцією  $\zeta(x, y)$  з заданими статистичними властивостями.

Площу поверхні оцінювали методом простої триангуляції [152]. Нехай  $z_i$  для  $i = 1, 2, 3, 4$  позначає значення у чотирьох сусідніх точках (центрах пікселів), а  $h_x$  і  $h_y$  – розміри пікселів уздовж відповідних осей. Якщо додаткова точка розміщується в центрі прямокутника, який відповідає спільному кутку чотирьох пікселів (використовуючи середнє значення чотирьох пікселів), утворюються чотири трикутники і площа поверхні може бути наближено оцінена підсумовуванням їхніх площ. Це приводить до таких формул для площі одного трикутника (5.1) і площі поверхні для одного пікселя (5.2):

$$A_{12} = \frac{h_x h_y}{4} \sqrt{1 + \left(\frac{z_1 - z_2}{h_x}\right)^2 + \left(\frac{z_1 + z_2 - 2z}{h_y}\right)^2}, \quad (5.1)$$

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}. \quad (5.2)$$



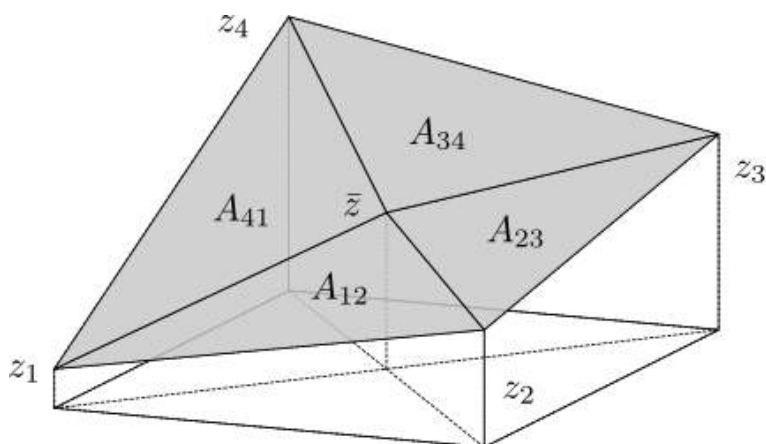


Рис. 5. 3 Схема триангуляції при розрахунку площі поверхні

Цей метод добре визначений для внутрішніх точок області. Кожне значення точки  $z_i$  потрапляє у вісім трикутників, по два з кожним із чотирьох сусідніх значень (рис. 5.3). Половина з цих трикутників лежить всередині одного пікселя, інша половина – в іншому пікселі. Загальна площа визначається також для зерен і областей під маскою на основі підрахунку площі, що лежить всередині кожного пікселя. Площа поверхні для граничних пікселів цілого поля даних здійснюється на основі розширення поля даних копією граничного ряду пікселів з кожного боку, таким чином перетворюючи потрібні нам пікселі у внутрішні.

Для мікроструктур з розвинутою поверхнею та наностержнів ZnO, вирощених гідротермічним методом, характерні такі значення площі поверхні: 10183 мкм<sup>2</sup>, 10975 мкм<sup>2</sup>, тоді як для гранулоподібних мікроструктур, наностержнів, вирощених з парової фази, та нанодротів ZnO – 7998 мкм<sup>2</sup>, 7814 мкм<sup>2</sup>, 9126 мкм<sup>2</sup>, відповідно. Від величини ефективною площі поверхні зразків прямо залежить їхня фотокаталітична активність. Тому важливою характеристикою зразків є відношення площі поверхні до площі проєкції, яке визначає робочу площу поверхні, а отже, і фотокаталітичну активність зразків. Для гранулоподібних наноструктур, наностержнів, вирощених з парової фази, та нанодротів ZnO це значення рівне 1,255; 1,226; 1,432, а для мікроструктур з розвинутою поверхнею та наностержнів ZnO, вирощених гідротермічним

методом – 1,358 і 1,463, відповідно. Тут слід враховувати роздільну здатність зображення більших структур. Мікрогранули розподілені по поверхні зразка рівномірніше, однак наностержні на практиці мають більшу площу поверхні, оскільки зорієнтовані перпендикулярно до підкладки.

Для аналізу розподілу коливань висоти наноструктур на поверхні зразка використовували метод аналізу профілограм [153]. Використане програмне забезпечення аналізує зображення і визначає геометричну висоту між найсвітлішим і найтемнішим пікселем зображення, що відповідають геометричній висоті між найвищим піком і найглибшою впадиною досліджуваної поверхні. Верхня частина рис. 5.4 ілюструє усереднену профілограму поверхні для мікроструктур ZnO, вирощених з парової фази (а) та наностержнів, синтезованих гідротермічним методом (б).

Фрактальна розмірність  $D$  – поняття фрактальної геометрії, що означає статистичну величину, яка визначає, наскільки повно фрактал заповнює простір, коли деталізувати його до дрібніших деталей. Дослідження цього параметра є актуальним при аналізі ефективної поверхні осаджених нано- і мікроструктур ZnO на підкладках. Для фрактального аналізу структур у цій роботі використано метод підрахунку кубів, який виводять безпосередньо з визначення фрактальної розмірності, заснованого на підрахунку блоків [152].

В основі алгоритму лежать такі кроки: кубічна ґратка зі сталою ґратки  $l$  накладається на розширену по осі  $z$  поверхню. Спочатку  $l$  задається рівною  $X/2$  (де  $X$  – це довжина краю поверхні), в результаті виходить ґратка з  $2 \times 2 \times 2 = 8$  кубів. Тоді  $N(l)$  – це число всіх кубів, що містять хоча б один піксель зображення. Стала ґратки  $l$  на кожному кроці зменшується у два рази, і процес повторюється до тих пір, поки  $l$  не дорівнюватиме відстані між двома сусідніми пікселями. На нижній частині рис. 5.4 подано залежність  $\log(N(l))$  від  $\log(1/l)$  для мікроструктур ZnO, вирощених з парової фази (в) та наностержнів, синтезованих гідротермічним методом (г). Тангенс кута нахилу прямолінійної залежності  $\log(N(l))$  від  $\log(1/l)$  безпосередньо визначає фрактальну розмірність  $D_f$  [154].

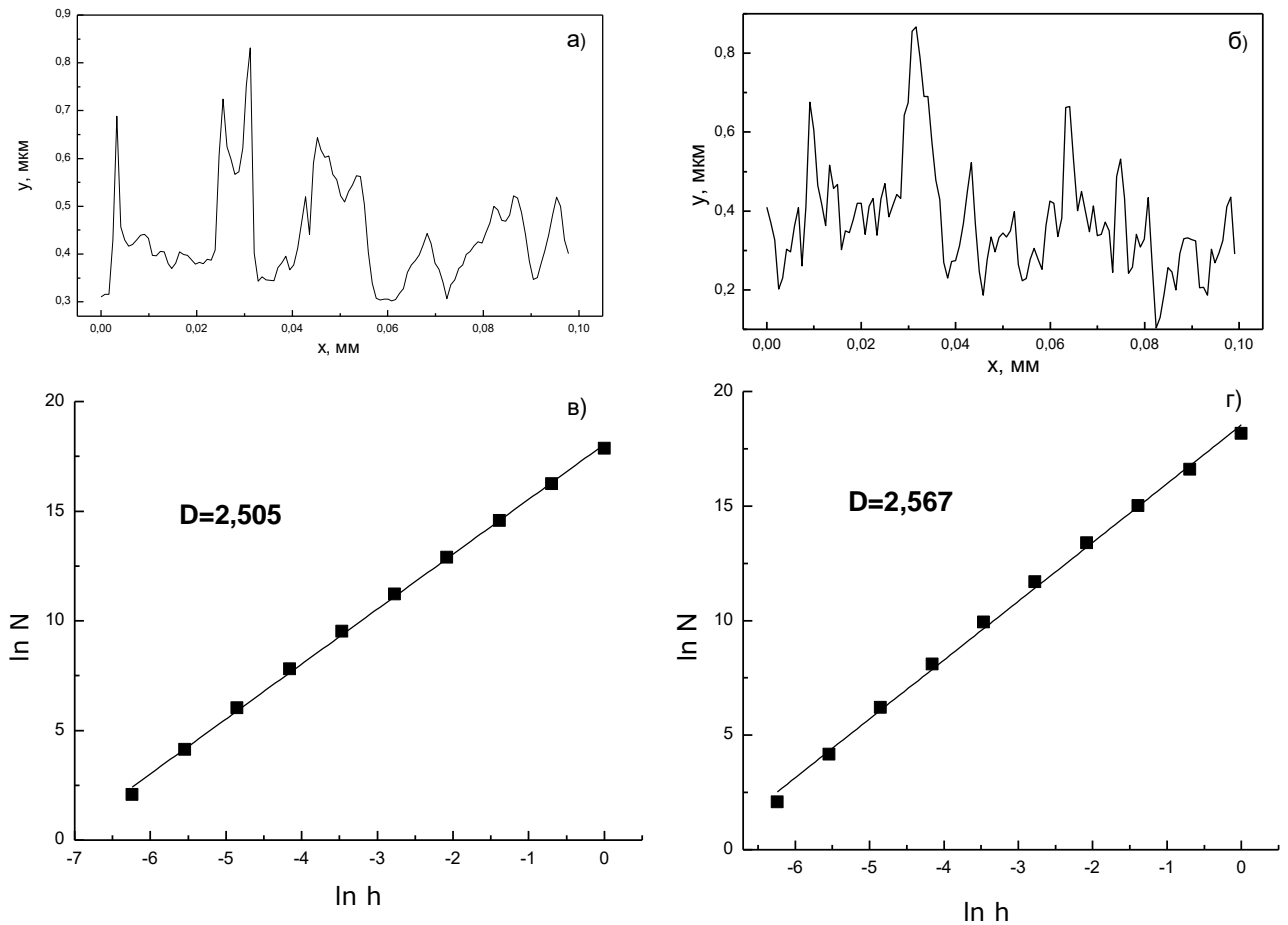


Рис. 5.4 Профілограми мікроструктур ZnO (а) та наностержнів ZnO, вирощених гідротермічним методом (б) та графіки визначення фрактальної розмірності для них (в і г, відповідно) методом підрахунку кубів

Аналогічним чином крім досліджуваних у цій роботі мікроструктур і наностержнів ZnO було визначено фрактальну розмірність і для об'єктів, що використовувалися для порівняння: гранулоподібних мікроструктур ZnO, вирощених методом термічного випаровування металічного порошку Zn; наностержнів ZnO, синтезованих з парової фази та нанодротів ZnO, отриманих методом електронного розпилення у вакуумі. Результати фрактального аналізу досліджуваних систем подано в таблиці 5.1 [154]. Вони ілюструють залежність значень фрактальної розмірності та робочої площі поверхні від

методу синтезу, типу структури та характерних розмірів елементів мікро- і наноструктур на основі ZnO.

Таблиця 5.1. Параметри фрактального аналізу для структур ZnO з різною розмірністю, синтезованих різними методами

Назва об'єкта	Метод синтезу	Геометричні розміри елементів структури	Площа поверх.	Відношення площі поверхні до площі проекції	Фракт. розмірність
Гранулоподібні мікроструктури ZnO	Термічне випар. метал. порошку Zn	Діаметр гранул 2–60 мкм	7998 мкм <sup>2</sup>	1,225	2,4914
Мікроструктури ZnO з розвинутою поверхнею	З парової фази	Діаметр 2 – 10 мкм Довжина до 20 мкм	10183 мкм <sup>2</sup>	1,358	2,505
Наностержні ZnO	З парової фази	Діаметр $\approx$ 1 мкм Довжина до 5 мкм	7814 мкм <sup>2</sup>	1,226	2,5338
Наностержні ZnO	Гідро-термічний метод	Діаметр 100-300 нм Довжина до 1 мкм	10975 мкм <sup>2</sup>	1,463	2,567
Нанодропи ZnO	Електрон. розпил. у вакуумі	Діаметр 60-130 нм Довжина до 5 мкм	9126 мкм <sup>2</sup>	1,432	2,601

Аналіз отриманих результатів засвідчив, що усім п'ятьом зразкам притаманні фрактальні розмірності між 2 та 3. Це дозволяє припустити, що їхня поверхня виявляє фрактальну поведінку, притаманну 3D-об'єктам [155]. Більше того, всі зразки володіють значенням фрактальної розмірності  $\geq 2,5$ , що дуже добре для структур – перспективних для використання в сенсорній та

фотоелектронній техніці. Крім цього, найбільше значення фрактальної розмірності та співвідношення площі поверхні до площі проекції притаманне наностержням (гідротермічний метод) та нанодротам ZnO, що є ключовим фактором при застосуванні цих структур не тільки як фотокаталізаторів, але й і в багатьох інших напрямках, таких як сенсорна техніка, створення світловипромінювальних пристроїв чи елементів сонячних батарей. Варто зауважити, що ці два типи структур володіють елементами найменших розмірів, і синтезовані двома різними методами. Наностержні синтезовані гідротермічним методом, а нанодроти – методом електронного розпилення у вакуумі. Зважаючи, на той факт, що їхні високі значення фрактальної розмірності відрізняються лише на 0,034, гідротермічний метод синтезу можна вважати найперспективнішим для подальшого синтезу зразків з розвинутою поверхнею для фотокаталізу та інших застосувань, з огляду на його простоту і дешевизну і якісні характеристики отриманих наноструктур [154].

Для процесу фотокаталізу важливим є значення фрактальної розмірності – чим воно вище, тим більше енергії світла поглинеться, і можна досягнути вищої ефективності деградації барвника [156]. Виготовлення фотокаталізаторів у нанометровими елементами структури для видимого світла є ключовим фактором комерційних застосувань у майбутньому. Водночас, доволі перспективною можна вважати модифікацію фотокаталізатора шляхом вирощування наноструктур оксиду цинку з високим значенням фрактальної розмірності і великою робочою площею поверхні на поруватих підкладках, що дасть змогу ще більше підвищити фотокаталітичну активність [154].

## **5.2 Нанокompозити на основі оксиду цинку та поруватого кремнію**

Поруватий кремній (*p*-Si) є ідеальною основою для осадження та інфільтрації наночастинок різної природи, зокрема і оксиду цинку, завдяки розгалуженій системі пор. Модифікація поверхні *p*-Si наноструктурами ZnO

може привести до появи нових властивостей гібридного нанокompозита ZnO/*p*-Si порівняно з тими, що притаманні окремим його компонентам. Використання поруватого шару, як підкладки для осадження, зменшує механічні напруження, зумовлені невідповідністю параметрів кристалічної ґратки і коефіцієнта теплового розширення кремнію та оксиду цинку, що дає змогу вирощувати структурно якісні кристалічні масиви ZnO [54].

Композитний фотокаталізатор складається з шару зародків ZnO і “наноквітів” ZnO з *n*-типом електропровідності та поруватого кремнію з *p*-типом провідності. Поруватий кремній виявляє інтенсивну видиму фотолюмінесценцію, велику абсорбувальну площу поверхні й підвищену ширину забороненої зони внаслідок квантово-розмірних ефектів порівняно з кремнієвими монокристалічними [157]. Залежно від технології виготовлення ширина забороненої зони поруватого кремнію варіюється в межах 2,2–3 еВ [158], тоді як для оксиду цинку характерною є величина порядку 3,36 еВ.

На спосіб виготовлення цього фотокаталізатора виданий патент на корисну модель [159]. Його можна проілюструвати так. Для отримання поруватого кремнію використовують пластини монокристалічного кремнію (100) товщиною 550 мкм з *p*-типом електропровідності та з питомим опором 7 Ом·см. Анодують пластини протягом 20–30 хв. в етаноловому розчині плавикової кислоти (40 %) за густини струму 90 мА·см і за освітлення вольфрамовою лампою потужністю 150 Вт. Відтак пластинку з шаром поруватого кремнію промивають у чистому етанолі і висушують у вакуумі за температури 373–393 К. Після цього на пластинку з шаром поруватого кремнію осаджують шар зародків ZnO з *n*-типом провідності гідротермічним методом [66]. “Наноквіти” ZnO вирощують за температури 90°C протягом 90 хв. Після синтезу зразок осушують протягом 1 год. за температури 350°C у вакуумі за тиску  $5 \cdot 10^{-3}$  Па.

Моніторинг поверхні отриманого композитного фотокаталізатора здійснювали за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора “РЕММА-102-02”.

“Наноквіти” ZnO формуються за рахунок того, що на кожному зародку виростає більше, ніж один наностержень ZnO [5].

Морфологія поверхні створеного нанокompозитного фотокаталізатора зображена на рис. 5.5 [5].

Для дослідження фотокаталітичних властивостей композиту оксиду цинку масою 1 мг (у формі плівки або наноструктур) на підкладках з поруватого кремнію поміщали у водний розчин метилоранжу (5 мг/л). Водний розчин із барвником і поміщеним у ньому каталізатором опромінювали ультрафіолетовим світлом.

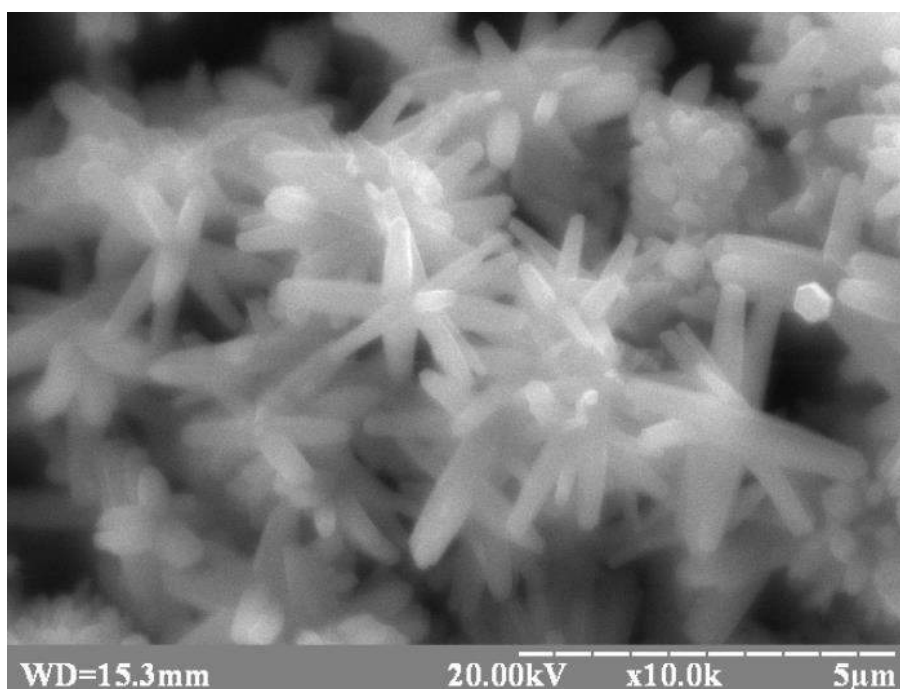


Рис. 5. 5 Мікрофотографія нанокompозитного фотокаталізатора

Кінетику фотодеградації барвника досліджували за зміною його концентрації шляхом вимірювання оптичної густини в максимумі поглинання барвника (465 нм). Ефективність деградації барвника розраховували за формулою (4.11).

На рис. 5.6 і рис. 5.7 показано залежності ефективності деградації барвника від часу для випадків використання оксиду цинку у формі плівки та наноструктур [5, 159].

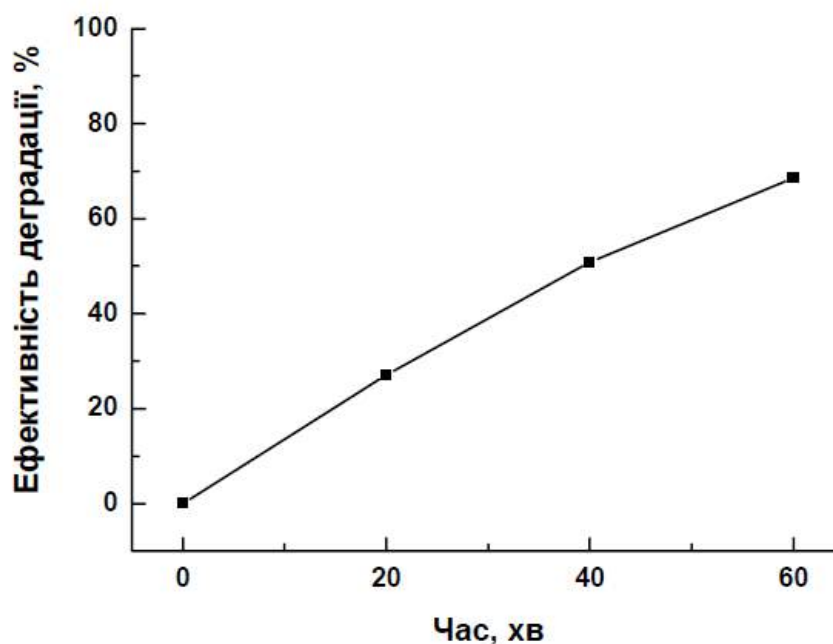


Рис. 5. 6 Залежність ефективності деградації барвника – метилоранжу від часу опромінення світлом від ртутної лампи ДРТ-125 за використання композитного фотокаталізатора на основі плівки ZnO товщиною 600 нм з *n*-типом електропровідності та поруватого кремнію з *p*-типом провідності

Механізм фотодеградації в ZnO відбувається так. Освітлення поверхні ультрафіолетовим світлом з енергією, що перевищує або дорівнює ширині забороненої зони в оксиді цинку, генерує електрони в зоні провідності й дірки у валентній зоні. Дірки можуть вступати в реакцію з адсорбованими на поверхні ZnO молекулами води, утворюючи надзвичайно реакційноздатні гідроксильні радикали ( $\text{OH}^{\bullet}$ ). Водночас на поверхні оксиду цинку кисень відновлюється до супероксиду ( $\text{O}_2^-$ ), спричиняючи виникнення гідроксильних радикалів ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) [5]. Утворені радикали мають потужну здатність до розкладання органічного барвника шляхом окиснення [49, 160].



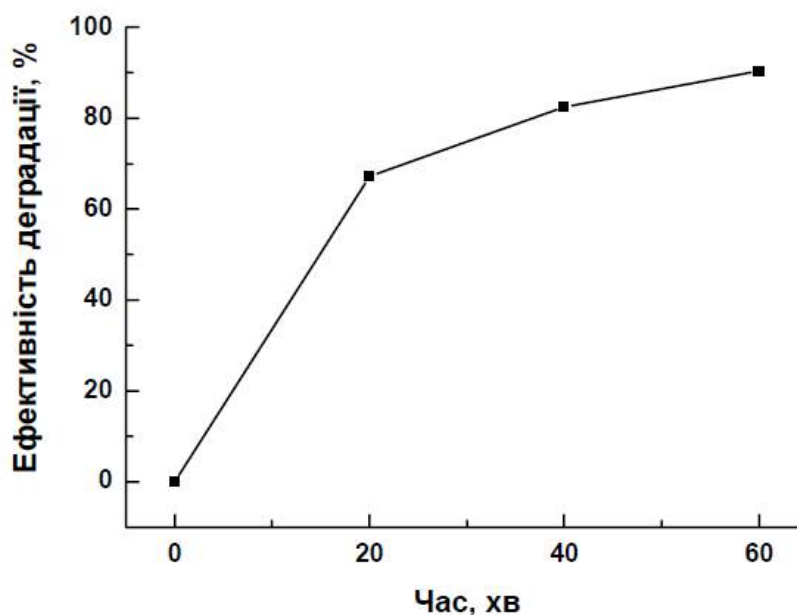


Рис. 5. 7 Залежність ефективності деградації барвника – метилоранжу від часу опромінення світлом від ртутної лампи ДРТ-125 за використання композитного фотокаталізатора на основі “наноквіток” ZnO з *n*-типом електропровідності та поруватого кремнію з *p*-типом провідності

Процес фоторозкладання метилоранжу з допомогою каталізаторів є багаторічним і включає в себе дифузію реагентів до поверхні каталізатора; адсорбцію реагентів на активних центрах каталізатора; хімічну взаємодію адсорбованих молекул реагентів; десорбцію продуктів реакції з поверхні каталізатора; дифузію молекул продуктів реакції в глибину фази.

Варто зауважити, що накопичення і видалення з поверхні реагентів та продуктів реакції, активніше відбувається в каталізаторах з поруватою або добре розвинутою структурою. Крім цього, від площі поверхні каталізатора, освітленої джерелом світла, залежатиме кількість згенерованих електронно-діркових пар і, відповідно, й каталітична активність композитного фотокаталізатора [161]. “Наноквіти” ZnO мають більш розвинену поверхню порівняно з плівками чи вертикально орієнтованими наностержнями оксиду

цинку [5,158]. Тому на шар, сформований з “наноквітів” ZnO, потраплятиме більше фотонів від джерела світла і, відповідно, ефективність фотодеградації органічних сполук за використання композиту на їхній основі буде вищою [5].

### **5.3 Нанокompозити на основі оксиду цинку та відновленого оксиду графену**

Інша важлива задача, яка стоїть перед науковцями, крім збільшення ефективної площі поверхні каталізаторів, є розширення робочого діапазону каталізаторів, адже ультрафіолетовий діапазон це лише 4–5 % повного спектра сонячного випромінювання. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є створення композитних матеріалів на основі наноструктур оксиду цинку і відновленого оксиду графену (rGO) для зменшення ефективної забороненої зони каталізатора, що дозволить використовувати видиме світло для фотокаталітичного окиснення [162]. Модифікації такого типу в перспективі дозволять очищувати стічні води від широкого спектру органічних забруднень під дією сонячного світла без жодних енергетичних затрат.

Оксид графену привертає усе більшу увагу, оскільки володіє не лише аналогічними властивостями до графену, а й спеціальними поверхневими структурами з гідроксильними та карбоксильними групами, які є важливими для створення композитів з оксидом графену (GO) [163-172]. Синтез композиту ZnO з GO або з відновленим rGO дасть змогу розширити спектральну область збудження носіїв заряду і збільшити фотокаталітичну ефективність за рахунок пригнічення GO небажаної електрон-діркової рекомбінації.

### 5.3.1 Синтез та абсорбційні властивості нанокompозитного фотокаталізатора

Відома низка публікацій [164, 173-175], які описують фотодеградацію органічного барвника у воді за допомогою фотокаталізатора ZnO/rGO у вигляді порошку. Однак при використанні порошку необхідно відокремити розчин барвника від залишків каталізатора за допомогою фільтрації або центрифугування. Очевидно, що технологічно вигідніше синтезувати каталізатор ZnO/rGO у вигляді нанокompозитної плівки на підкладці. У цьому випадку відокремлення розчину від каталізатора є простим і практично не вимагає великих зусиль. Однак, наскільки нам відомо, є обмежена кількість публікацій [170, 176], де каталізатор ZnO/rGO використовували у вигляді плівки, нанесеної на твердий субстрат. Наприклад, Рохсат та Ахван виготовили плівку оксиду графену методом краплинного лиття на поверхню гідротермічно синтезованих плівок з наностержнями ZnO [170]. Потім GO перетворювали на rGO з використанням УФ-оброблення. Чаучан та ін. синтезували нанокompозит шляхом змішування наночастинок GO і ZnO в розчині з подальшим нанесенням суміші центрифугуванням на підкладку Si [176]. Потім зі затравочного розчину вирощували структури – “наноквіти” ZnO.

У цій роботі продемонстровано інший спосіб виготовлення нанокompозитних плівкових фотокаталізаторів ZnO/rGO на підкладці SiO<sub>2</sub>, прозорій у видимому та ультрафіолетовому діапазоні [8]. На спосіб виготовлення цього фотокаталізатора видано патент на корисну модель [177]. Перший важливий етап синтезу нанокompозита полягав у виготовленні високопровідного та прозорого нанорозмірного бішару (подвійного шару) на поверхні кварцової підкладки. Бішари rGO були отримані шляхом нанесення на поверхню підкладки листів GO, інкапсуляції у щільний молекулярний розчин полімеру, і термічного відновлення при 1100 °C в азоті. Деталі щодо виготовлення, структури та властивостей шаблонів rGO подані детально у публікації [178]. Як було показано в [4, 66], наноструктури ZnO, вирощені

гідротермічним методом, є досить ефективними фотокаталізаторами. Тому такий самий спосіб приготування шару наноструктур ZnO використовували для нашої нанокompatивної плівки. З розчину реагентів вирощували шар наноструктур ZnO з *n*-типом електропровідності на кварцовій підкладці, вкритій бішаром оксиду графену і масивом зародків ZnO з *n*-типом електропровідності [8].

Двошарові плівки rGO мали такі характеристики: товщина  $\sim 3,5$  нм, опір листів 1,370 кОм/кВ, провідність – 2300 См/см і оптична прозорість  $\sim 90$  %. На рис. 5.8 показана морфологія синтезованих бішарів rGO. Оскільки, як повідомляється, щільність rGO [179] становить приблизно  $2,2$  г/см<sup>3</sup>, то можна оцінити, що поверхнева концентрація rGO на кварцовій поверхні становила  $\sim 0,001$  мг/см<sup>2</sup>.

5x5 мкм<sup>2</sup>

15x15 мкм<sup>2</sup>

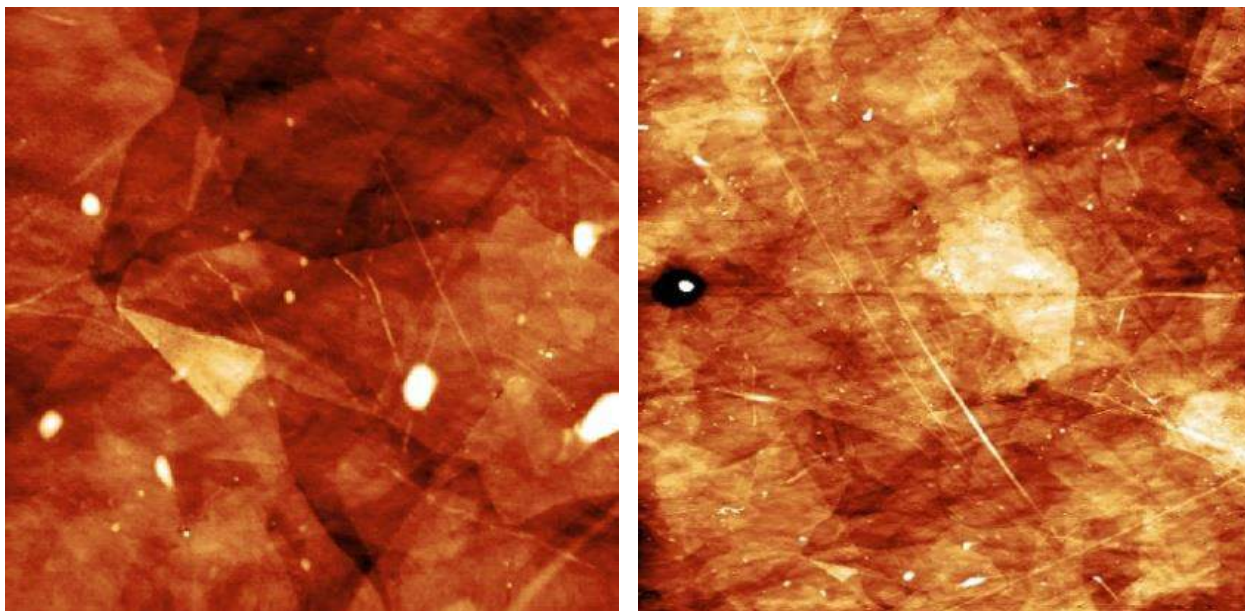


Рис. 5.8 АСМ зображення бішару rGO на кварцовій підкладці. Вертикальна шкала: 60 і 10 нм для  $15 \times 15$  мкм<sup>2</sup> та  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup>, відповідно

На рис. 5.9 ліворуч показані типові наноструктури ZnO, отримані гідротермічним методом на SiO<sub>2</sub>/rGO. Наностержні ZnO характеризувалися

середньою довжиною приблизно 4 мкм та діаметром від 0,4 мкм до 0,6 мкм. Гравіметрично було визначено, що поверхнева концентрація наностержнів становить приблизно 5 мг/см<sup>2</sup> [8].

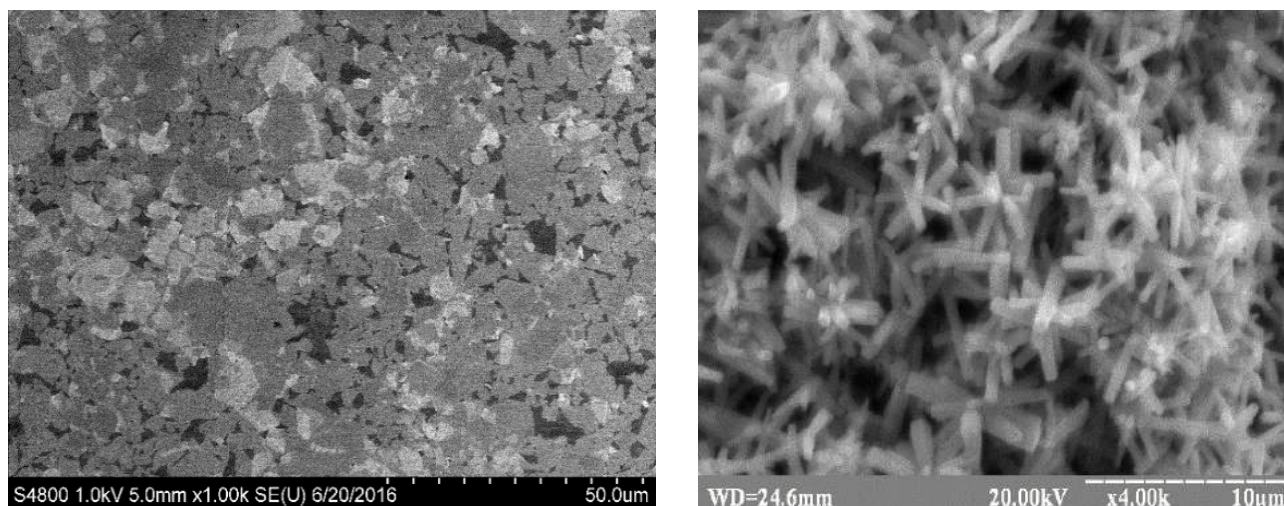


Рис. 5.9 Ліворуч: РЕМ зображення двошарової плівки rGO, нанесеної на кварцову підкладку. Праворуч: РЕМ -зображення наностержнів ZnO, нанесених на бішар rGO

Оскільки, як відомо, щільність ZnO [181] становить 5,61 г/см<sup>3</sup>, об'єм наностержнів ZnO на поверхні може бути оцінений як 0,0009 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>. Згідно з даними візуального спостереження морфології шару ZnO щільність упакування наностержнів у шарі становить від 0,4 до 0,6. Тому товщину шару можна оцінити в межах від 15 до 22,5 мкм [8].

Вимірювання еліпсометрії “ex situ” шарів rGO на аморфній кварцовій пластині проводили із застосуванням одношарової моделі [181]. Було встановлено, що ефективний показник заломлення та товщина двошарових шарів rGO приблизно рівні 1,8 та 13 нм, відповідно. Наші результати еліпсометрії [8] добре співвідносяться з даними статті [182].

Наноструктуровані матеріали на основі ZnO широко використовують як дешеві каталізатори для деградації барвника, але процес каталізу часто буває повільним. Є дві причини: ZnO не є фотоактивним при видимому світлі через його значення ширини забороненої зони, близьке до  $E_g$  TiO<sub>2</sub> (3,2–3,37 eV), а

іншою причиною є висока швидкість рекомбінації електронно-діркових пар, що знижує ефективність фотокаталітичних реакцій [175, 183]. Тому в цій роботі для розширення області поглинання фотокаталізатора на видимому області оптичного спектра в нанокompозиті використовували двошаровий відновлений оксид графену [8]. Для оцінки поглинання оксиду графену у видимому спектральному діапазоні було визначено мінімальну енергію електронного переходу. Оптичний спектр поглинання двошарового rGO вимірювали при кімнатній температурі за допомогою оптичного спектрометра. Спектр поглинання двошарового rGO містить два чіткі максимуми (рис. 5.10) [8].

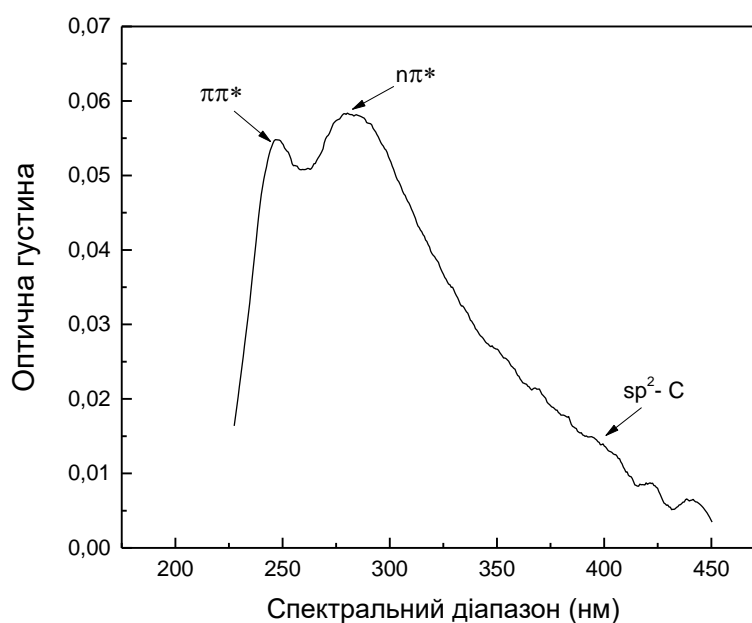


Рис. 5. 10 Спектр поглинання бішару rGO

Перший з них (при 247 нм) відповідає електронному  $\pi\pi^*$  переходу (колективне збудження) у графітоподібних фрагментах  $sp^2$ -гібридизованого вуглецю [183]. Положення цього максимуму, яке також називають особливістю  $\pi$ -плазмона або Ван Хова [184], залежить від глибини окиснення вихідних газів і коливається від 225–240 нм для глибоко окислених вихідних газів і до 270 нм для неокисленого графену. Плече при 290–320 нм відповідає

пл-переходам за участю нерозділених електронних пар атомів кисню карбонільних груп [183]. Крім цього, зразок поглинає у видимому діапазоні. Поглинання rGO-шару в цьому діапазоні пов'язане з електронними переходами в кластерах  $sp^2$ -C, енергія яких зменшується зі збільшенням розміру кластера [8, 185]. Для оцінки мінімальної енергії електронного переходу  $E_{et}$  був проведений аналіз для області  $\lambda > 400$  нм (рис. 5.11) [8].

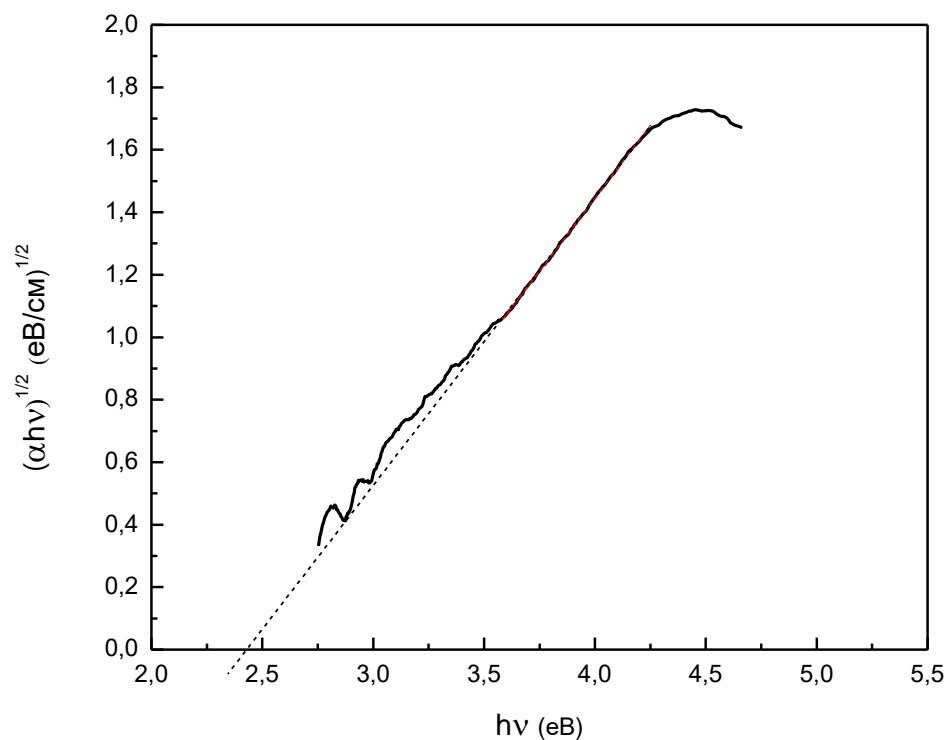


Рис. 5.11 Спектр поглинання бішару rGO в координатах  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$

Рівняння Тауса було використано для визначення типу досліджуваного переходу [186]:

$$\alpha = \frac{A(hv - E_{et})^n}{hv}, \quad (5.3)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання,  $A$  – константа,  $h\nu$  – енергія кванта світла;

$n = \frac{1}{2}$  для прямих і 2 для непрямих електронних переходів.

У нашому випадку встановлено, що значення  $n$  дорівнює 1,46 [8]. Показник близький до 2, тому поглинання у видимій області спектру пов'язане з непрямыми електронними переходами [184]. З використанням наведеного співвідношення, визначено  $E_{et}$  шляхом екстраполяції лінійної частини залежності  $E$  від  $(\alpha E)^{1/2}$  до осі абсцис, як показано на Рис. 5.. Отримане значення  $E_{et} = 2,4$  еВ [8] узгоджується з даними, наведеними в інших публікаціях [184, 187-188].

### 5.3.2 Фотокаталітична активність нанокompозита ZnO/GO

Фотокаталітичну деградацію органічного барвника (метилоранжу) досліджували, використовуючи як каталізатор різні матеріали, нанесені на підкладки з  $\text{SiO}_2$ , а саме: бішар rGO, наноструктури ZnO, композит ZnO/rGO. Необхідно зазначити, що при опроміненні розчину MO без каталізатора ультрафіолетовим світлом протягом 120 хв. не відбувалося жодних змін оптичної густини розчину барвника. В експерименті ефективність деградації  $E_{ef}$  обчислювали з рівняння (4.11).

З рис. 5.12 добре видно, що зразок з наноструктурами ZnO на підкладці  $\text{SiO}_2$  забезпечує значно більшу ефективність, ніж зразок з rGO, виготовлений на тій же підкладці. Фактично, через 140 хвилин при використанні каталізатора ZnO приблизно 70 % MO фотодеградує, тоді як у випадку rGO лише близько 10 % барвника зазнали деградації за той самий часовий період. Тим не менш, зазначимо, що кількість rGO в кюветі була у  $10^4$  разів менша, ніж кількість ZnO. Тому потрібно підкреслити, що rGO є досить ефективним каталізатором, проте досить важко підвищити його поверхневу концентрацію. Крім цього, отримані результати [8] вказують на те, що саме нанокompозитна плівка ZnO/rGO проявила себе найкраще як каталізатор серед усіх досліджених у цій роботі зразків (приблизно 85 % MO фотодеградувало за 140 хв.).



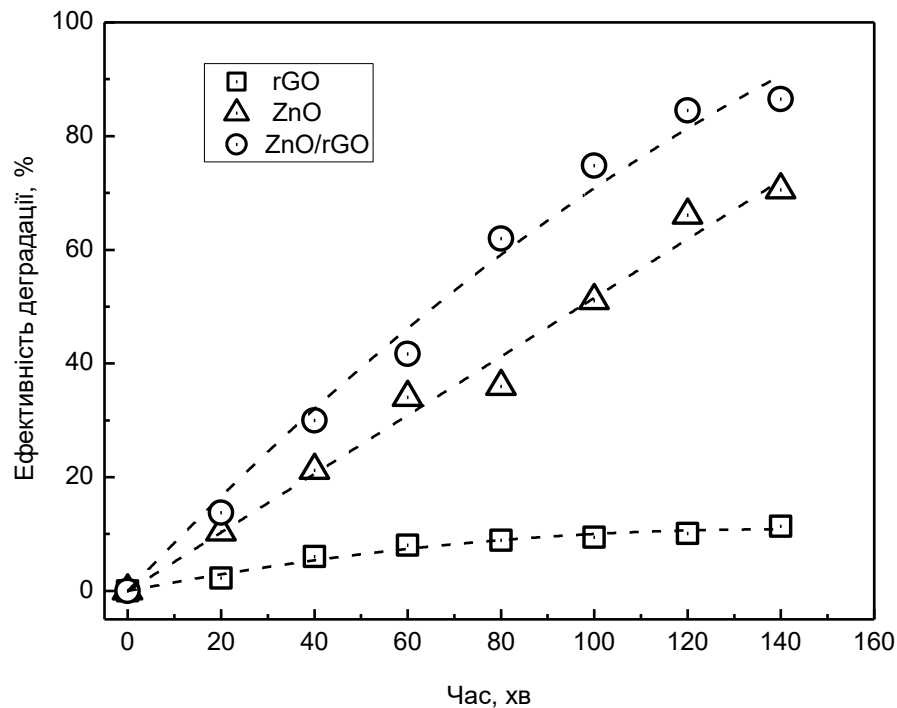


Рис. 5.12 Порівняння фотокаталітичної ефективності бішару rGO, наноструктур ZnO та композиту ZnO/rGO. Для інтерполяції результатів використовували поліном другого порядку (штрихована лінія)

Необхідно зазначити, що в нашому експерименті світло не може безпосередньо взаємодіяти з rGO у нанокompatитній плівці. Хоча як повідомляється в [189], наноструктури ZnO є досить прозорими при довжині хвилі понад 400 нм, проте при досить низькій товщині (~1 мкм) шар наноструктур ZnO значно розсіює світло і прозорість в УФ і видимій області стає дуже низькою (менше 10%) [190, 191]. Тому шар ZnO, що вкриває плівку rGO і має товщину приблизно 15–20 мкм, ефективно екранує плівку rGO від світла. Зважаючи на це, процес фотодеградації з використанням нанокompatитів ZnO/rGO можна описати так. Під дією опромінення зразка УФ в ZnO збуджені електрони переходять від валентної зони до зони провідності. Відбувається перерозподіл пар зарядів електрон-дірка в оксиді цинку, що зумовлено взаємодією між інтерфейсами rGO та ZnO. Важливо зазначити, що

двошаровий rGO є акцептором електронів, що ефективно знижує рекомбінацію фотогенерованих носіїв заряду. Збуджені електрони в зоні провідності переносяться на інтерфейс ZnO/rGO, де вони реагують з молекулярним киснем і синтезують супероксидні радикали ( $O_2^-$ ). Позитивно заряджені дірки можуть вступати в реакцію з іоном гідроксиду, отриманим з води, внаслідок чого утворюються гідроксильні радикали ( $OH^\cdot$ ) над поверхнею нанокompозита. Ці оксидні радикали окиснюють барвник до менш шкідливих сполук. Отже, кількість фотогенерованих електронно-діркових пар залежить від активної зони каталізатора та вмісту rGO у нанокompозиті, що відповідають за ефективність фотокаталітичної реакції [8].

Деградація MO для наноструктур ZnO та нанокompозиту ZnO/rGO становить відповідно 70 % та 85 % (рис. 5.13) [192].

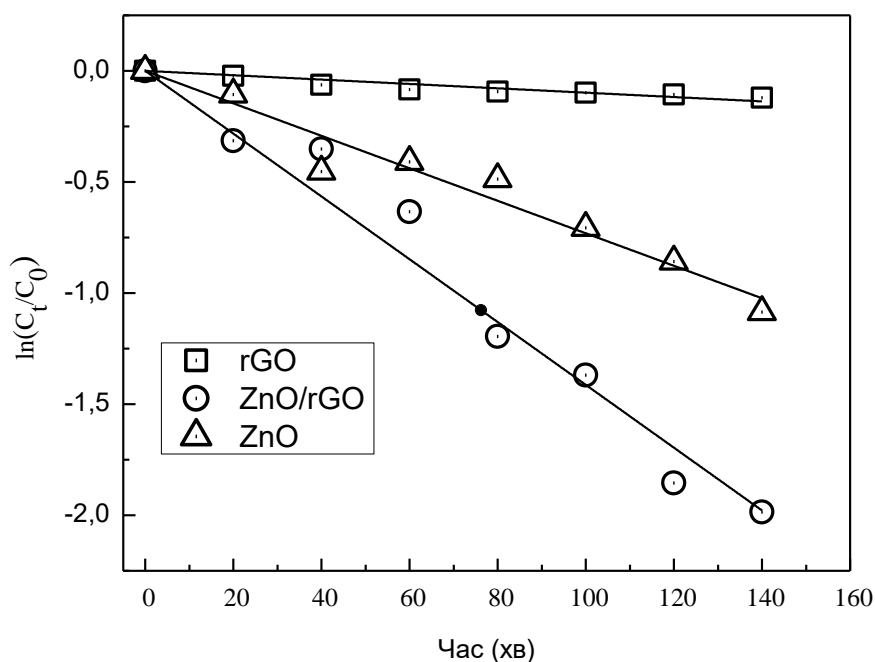


Рис. 5.13 Лінійна апроксимація кінетичних кривих фотодеградації MO під дією бішару rGO, наноструктур ZnO і нанокompозита ZnO/rGO

Для порівняння у статті [175] після 90 хв. опромінення було встановлено, що значення фотодеградації MO становлять 70 % та 85 % для нанопорошків ZnO та нанопорошку ZnO/rGO, відповідно. Слід зазначити, що

концентрація розчину МО була в 3 рази більшою (15 ppm), а кількість rGO була в 10 разів більшою, ніж у нашому експерименті. У статті [170], де використовували зразки у вигляді плівки на підкладці, ефективність фотодеградації для rGO/ZnO досягла 60 % за 200 хв. Більші величини фотодеградації у нашому випадку пояснюються тим, що ми використовували двошаровий rGO, що має значно більшу провідність, аніж моношар rGO, використаний у публікації [170].

Обчислення константи швидкості реакції є наступним кроком при дослідженні фотодеградації. З цією метою також використовували модель першого порядку (формула 4.4) як і в статті [4]:

Визначення відповідної константи відбувалося на основі лінійної апроксимації залежності  $\ln[C_t/C_0]$  як функції від часу (рис. 5.13). Значення  $k$  для наноструктур ZnO, rGO та нанокompозиту ZnO/rGO, були рівними  $7,2 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$  і  $1,4 \times 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ , відповідно [8].

Коефіцієнти кореляції для кінетики реакцій кривих наноструктур ZnO, бішару rGO та нанокompозиту ZnO/rGO становили  $r = 0,990$ ,  $r = 0,968$  та  $r = 0,989$ , відповідно. Їхні значення відображають адекватність моделі, обраної для опису фотокаталітичної реакції [193]. Зауважимо, що якщо ZnO і rGO у нанокompозиті не працюють в парі, то максимально можлива константа швидкості реакції для нанокompозита – це сума двох констант ZnO та rGO ( $\sim 8,2 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ ) [194]. У нашому випадку значення константи швидкості реакції чітко вказує на те, що ZnO і rGO функціонують в парі, адже константа для нанокompозита має значно вищу величину:  $1,4 \times 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$  [8].

### **Висновки до розділу 5:**

1. Встановлено, що серед усіх проаналізованих мікро- і наноструктур на основі ZnO найбільше значення фрактальної розмірності та співвідношення площі поверхні до площі проекції притаманне наностержням та нанодротам ZnO, що є ключовим фактором при застосуванні цих структур не тільки як фотокаталізаторів, але й і в

багатьох інших напрямках, таких сенсорна техніка, створення світловипромінювальних пристроїв чи елементів сонячних батарей.

2. Аналіз морфології поверхні та фрактальної розмірності різнотипних зразків показав перспективність використання для фотокаталізу саме синтезованих гідротермічним методом наноструктур ZnO.
3. Вперше синтезовано та охарактеризовано композитні фотокаталізатори на основі ZnO/*p*-Si. Продемонстровано підвищення ефективності фотодеградації барвника при використанні в композитному фотокаталізаторі “наноквітів” ZnO замість плівки ZnO.
4. Встановлено, що зростання приблизно на 30 % ефективності фотодеградації барвника при використанні композитного фотокаталізатора на основі “наноквітів” ZnO зумовлене більшою ефективною величиною площі поверхні.
5. Вперше синтезовано та охарактеризовано нанокompозитний матеріал на основі наностержнів оксиду цинку та відновленого бішару оксиду графену. Показано, що ефективність фотодеградації для нанокompозита ZnO/rGO зросла на ~ 20 % порівняно з ефективністю чистого шару наноструктур ZnO.
6. Встановлено, що гідротермічний метод синтезу забезпечує ефективний процес перенесення електронів між шарами ZnO та rGO. Константи швидкості реакції чітко вказують на те, що ZnO і rGO функціонують синергетично у створеному нанокompозитному фотокаталізаторі.

Отримані результати демонструють високий потенціал у використанні нанокompозитних плівок на основі наноструктур ZnO та бішару rGO для отримання ефективних каталізаторів.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі подано результати експериментального дослідження впливу розмірних ефектів, а також технологічних умов отримання і оброблення зразків на теплопровідні, люмінесцентні та каталітичні властивості наноструктурованих матеріалів на основі оксиду цинку. На підставі отриманих результатів можна зробити такі висновки:

1. На основі аналізу спектрів фото- і термостимульованої люмінесценції нанодротів ZnO, вирощених з парової фази, визначено параметри центрів прилипання: енергію іонізації пасток, переріз захоплення носіїв заряду пасткою та частотний фактор. Їхні значення виявилися рівними  $0,32 \pm 0,03$  eV,  $6 \times 10^{-18}$  см<sup>2</sup> і  $1,9 \times 10^6$  с<sup>-1</sup>, відповідно. Показано, що “зелена” смуга люмінесценції в у таких системах виникає внаслідок електронних переходів з донорних рівнів  $Zn_i^+$  на акцепторні рівні  $V_{Zn}$ .
2. Встановлено, що при температурі зрідження гелію зв’язані на нейтральному донорі екситони, мають домінуючий вплив на вигляд спектру фотолюмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом, в ультрафіолетовій області. Інтенсивну смугу свічення з максимумом при 3,36 eV віднесено до випромінювальної рекомбінації зв’язаних на нейтральному донорі A-екситонів ( $D_2^0 X_A$ ). Наявність у спектрі смуги-сателіта двоелектронних переходів дала можливість визначити енергію зв’язку донора  $E_D$  (приблизно 53 meV). На основі вимірювань, проведених за різних температур, було отримано значення енергії активації процесу термічного гасіння люмінесценції ( $E_a = 14$  meV).
3. В результаті досліджень теплопровідних властивостей композитів на основі оксиду цинку було виявлено прояв розмірного ефекту. Зростання величини діелектричної проникності та зменшення питомого об’ємного електричного опору при зменшенні розмірів зерен порошоків ZnO в

композитах пов'язано зі зростанням кількості адсорбованої води на поверхні порошків ZnO у процесі синтезу. Вищі значення коефіцієнтів теплопровідності композитів порівняно з величиною коефіцієнта теплопровідності комерційної термопасти КПТ-8 пов'язані з відсутністю у їхньому складі аеросилу.

4. На основі аналізу спектрів фотолюмінесценції наноструктур оксиду цинку, вирощених з парової фази та гідротермічним методом, було встановлено, що відмінність у їхніх фотокаталітичних властивостях зумовлена переважанням дефектів різних типів на поверхні. Зокрема, встановлено, що для наностержнів ZnO, вирощених з парової фази, переважаючими дефектами поверхні є вакансії цинку, а для наностержнів ZnO, вирощених гідротермічним методом – висока концентрація гідроксильних груп.
5. Виявлено вагомий вплив іонного бомбардування на фотокаталітичну активність наноструктур ZnO, який пояснюється утворенням вакансій кисню на поверхні наноструктур ZnO. Встановлено, що для адсорбції OH-груп вакансії кисню сприяють підвищенню фотокаталітичної активності зразків, вирощених як гідротермічним методом, так і з парової фази.
6. Вплив електричного поля на фотокаталітичну активність мікроструктур ZnO, синтезованих з парової фази, проявляється у підвищенні ефективності фотодеградації барвника, пов'язаному з ефективнішим перерозподілом зарядів та більшою кількістю гідроксильних радикалів на поверхні каталізатора.
7. Встановлено, що серед усіх проаналізованих мікро- і наноструктур на основі ZnO найбільше значення фрактальної розмірності та співвідношення площі поверхні до площі проекції притаманне наностержням та нанодротам ZnO, що є ключовим фактором при застосуванні цих структур не тільки як фотокаталізаторів, але й і в багатьох інших напрямках, таких сенсорна техніка, створення світловипромінювальних пристроїв чи елементів сонячних батарей.

Аналіз морфології поверхні та фрактальної розмірності різнотипних зразків показав перспективність використання для фотокаталізу саме наноструктур ZnO, синтезованих гідротермічним методом.

8. Розроблено технологію отримання нанокompозитних фотокаталізаторів на основі оксиду цинку та поруватого кремнію (ZnO/*p*-Si). Зростання ефективності фотодеградації барвника приблизно на 30 % за використання композитного фотокаталізатора на основі “наноквітів” ZnO та поруватого кремнію замість композитного фотокаталізатора на основі плівки ZnO і поруватого кремнію зумовлене більшою величиною ефективною площею поверхні “наноквітів” ZnO.
9. Розроблено технологію отримання нанокompозитних фотокаталізаторів на основі наностержнів оксиду цинку та бішару оксиду графену (ZnO/rGO). Обраний нами метод синтезу забезпечує ефективний процес перенесення електронів між шарами ZnO та rGO. Величини констант швидкостей реакції свідчать про те, що ZnO і rGO функціонують синергетично у виготовленому нанокompозитному фотокаталізаторі.

## Література

- [1] Л. В. Поперенко, М. В. Раков, В. М. Ткач, І. В. Юргелевич, Дослідження плівок оксиду цинку методами електронної та атомної мікроскопії та спектральної еліпсометрії, *Науковий вісник Ужгородського університету*, Т. 24, С. 166-171, 2009.
- [2] Zh. L. Wang, Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications, *J. Phys.: Condens. Matter*, V. 16, P. R829-R858, 2004.
- [3] М. Р. Панасюк, Б. І. Турко, Л. Р. Топоровська, В. Б. Капустяник, М. С. Рудко, Термостимульована люмінесценція нанодротів ZnO, *Журнал нано- та електронної фізики*, Т. 9, № 2, С. 02018 (3 ст.), 2017.
- [4] L. R. Toporovska, A. M. Hryzak, B. I. Turko, V. P. Rudyk, V. S. Tsybulskyi, R. Y. Serkiz, Photocatalytic Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown by Different Methods, *Optical and Quantum Electronics*, V. 49, Art. 408 (10 p.), 2017.
- [5] Л. Топоровська, Б. Турко, П. Парандій, Р. Серкіз, В. Капустяник, М. Рудко, Фотокаталітичні властивості нанокompозитного фотокаталізатора на основі ZnO і поруватого кремнію, *Журнал фізичних досліджень*, Т. 22, № 1, С. 1601 (4 с.), 2018.
- [6] B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, L. R. Toporovska, V. P. Rudyk, V. S. Tsybulskyi, R. Y. Serkiz, Photoluminescence Study of ZnO Nanostructures Grown by Hydrothermal Method, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, V. 10, No. 2, Art. 02002 (4 p.), 2018.
- [7] В. Б. Капустяник, Б. І. Турко, Л. Р. Топоровська, Р. Я. Серкіз, О. Б. Перевізник, А. П. Васків, Ю. В. Рудик, Електрофізичні властивості та перспективи застосування теплопровідних композитів на основі нано- та мікропорошків цинк оксиду, *Журнал фізики та інженерії поверхні*, Т. 3, № 1, С. 4-10, 2018.
- [8] L. Toporovska, B. Turko, M. Savchak, M. Seyedi, I. Luzinov, A. Kostruba, V. Kapustianyk, A. Vaskiv, Zinc Oxide: Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Film for Heterogeneous Photocatalysis, *Optical and Quantum Electronics*, V. 52, Art. 21 (12 p.), 2020.



- [9] Л. Топоровська, Б. Турко, В. Капустяник, М. Рудко, Р. Серкіз, Мікрострижні ZnO як ефективний матеріал для фотоелектрокаталітичного очищення води, *Журнал фізичних досліджень*, Т. 24, № 3, С. 3701(5с), 2020.
- [10] V. V. Kapustianyk, B. I. Turko, L. R. Toporovska, Y. A. Nastishin, Sensors Based on ZnO Nanostructures for Explosives Trace Detection, *Тези доповідей науково-практичної конференції “Застосування Сухопутних військ Збройних Сил України у конфліктах сучасності”*, Львів, С. 104-105, 2017.
- [11] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Weinheim: WILEY-VCH, 2009.
- [12] Ch. Jagadish, S. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elsevier Science: Chennupati Jagadish and Stephen Pearton, P.600, 2006.
- [13] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, Lattice Parameters of Gallium Nitride, *Applied Physics Letters*, V. 69, No. 1, P. 73, 1996.
- [14] E. H. Kisi, M. M. Elcombe, U Parameters for the Wurtzite Structure of ZnS and ZnO Using Powder Neutron Diffraction, *Acta Crystallographica Section C*, V. 45, No 12, P. 1867-1870, 1989.
- [15] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide, *Science*, V. 137, No. 3534, P. 993-993, 1962.
- [16] T. Kogure, Y. Bando, Formation of ZnO Nanocrystallites on ZnS Surfaces by Electron Beam Irradiation, *Electron Microscopy*, V. 47, P. 135-141, 1998.
- [17] A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y-W. Ok, T- Y. Seong, Growth and Characterization of Hypothetical Zinc-Blende ZnO Films on GaAs(001) Substrates with ZnS Buffer Layers, *Applied Physics Letters*, V. 76, No. 5, P. 550-552, 2000.
- [18] S.-K. Kim, S.-Y. Jeong, Ch. Cho, Structural Reconstruction of Hexagonal to Cubic ZnO Films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si Substrate by Annealing, *Applied Physics Letters*, V. 82, No. 4, P. 562-564, 2003.
- [19] C. W. Bunn, A Comparative Review of ZnO Materials and Devices, *Proc. Phys.Soc.*, V. 47, P. 835, 1935.
- [20] J. E. Jaffe, A. C. Hess, Hartree-Fock Study of Phase Changes in ZnO at High Pressure, *Physical Review B*, V. 48, No. 11, P. 7903-7909, 1993.

- [21] W. L. Bond, Precision Lattice Constant Determination, *Acta Crystallographica*, V. 13, No. 10, P. 814-818, 1960.
- [22] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, Full Piezoelectric Tensors of Wurtzite and Zinc Blende ZnO and ZnS by First-Principles Calculations, *J. of Physics and Chem. of Solids*, V. 64, No. 11, P. 2183-2190, 2003.
- [23] S. Desgreniers, High-Density Phases of ZnO: Structural and Compressive Parameters, *Physical Review B*, V. 58, No. 21, P. 14102-14105, 1998.
- [24] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, Lattice Dynamics and Hyperfine Interactions in ZnO and ZnSe at High External Pressures, *Physical Review B*, V. 53, No. 17, P. 11425-11438, 1996.
- [25] U. Rossler, Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors, *Phys. Rev.*, V. 184, No. 3, P. 733-738, 1969.
- [26] R. A. Powell, W. E. Spicer, J. C. McMEnamin, Location of the Zn 3d States in ZnO, *Phys. Rev. Lett.*, V. 27, No. 2, P. 97-100, 1971.
- [27] R. A. Powell, W. E. Spicer, J. C. McMEnamin, Photoemission Studies of Wurtzite Zinc Oxide, *Phys. Rev. B.*, V. 6, No. 8, P. 3056-3065, 1972.
- [28] C. J. Vesely, R. L. Hengehold, D. W. Langer, UV Photoemission Measurements of the Upper d Levels in the IIBVIA Compounds, *Phys. Rev. B.*, V. 5, No. 6, P. 2296-2301, 1972.
- [29] S. H. Wei, A. Zounger, Role of Metal d States in II-VI Semiconductors, *Phys. Rev. B.*, V. 37, No. 15, P. 8958-8981, 1988.
- [30] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. L. Cohen, S. G. Louie, Quasiparticle Band Structures of Six II-VI Compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe, *Phys. Rev. B.*, V. 50, P. 10780-10787, 1994.
- [31] D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann, Ab Initio Electronic-Structure Calculations for II-VI Semiconductors Using Self-Interaction-Corrected Pseudopotentials, *Phys. Rev. B.*, V. 52, No. 20, P. R14316-R14319, 1995.
- [32] H. Ibach, Thermal Expansion of Silicon and Zinc Oxide (I), *Phys. Stat. Sol.*, V. 33, P. 257-265, 1969.
- [33] M. -Y. Han, J. -H. Jou, Determination of the Mechanical Properties of r.f.-Magnetron-Sputtered Zinc Oxide Thin Films on Substrates, *Thin Solid Films*, V. 260, № 1, P. 58-64, 1995.

- [34] F. Z. Aoumeur, Kh. Benkabou, B. Belgoumène, Structural and Dynamical Properties of ZnO in Zinc-Blende and Rocksalt Phases, *Physica B: Condensed Matter.*, V. 337, No. 1-4, P. 292-297, 2003.
- [35] S. Katsuyama, Y. Takagi, M. Ito, K. Majima, H. Nagai, Thermoelectric Properties of  $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y)_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  Ceramics Prepared by the Polymerized Complex Method, *Journal of Applied Physics*, V. 92, No. 3, P. 1391-1398, 2002.
- [36] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (Sixth Edition), New York: John Wiley and Sons, 1986.
- [37] D. I. Florescu, V. M. Asnin, Fred H. Pollak, R. J. Molnar, C. E. C. Wood, High Spatial Resolution Thermal Conductivity and Raman Spectroscopy Investigation of Hydride Vapor Phase Epitaxy Grown n-GaN/Sapphire (0001): Doping Dependence, *Journal of Applied Physics*, V. 88, No. 6, P. 3295-3300, 2000.
- [38] T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel, O. C. Wilson, I. K. Lloyd, S. Smith, R. Campbell, Thermal Conductivity of Zinc Oxide: From Green to Sintered State, *The American Ceramic Society*, V. 85, No. 5, P. 1249-1253, 2002.
- [39] S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. Jafelicci, M. R. Davolos, Luminescent Properties and Lattice Defects Correlation on Zinc Oxide, *International Journal of Inorganic Materials*, V. 3, P. 749-754, 2001.
- [40] В. Б. Капустяник, Б. І. Турко, М. Р. Панасюк, Інженерія чутливих елементів сенсорів пари етанолу, аміаку та ацетону на основі тонких плівок ZnO:Cu, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, Т. 3(9), № 1, С. 48-52, 2012.
- [41] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Green Luminescent Center in Undoped Zinc Oxide Films Deposited on Silicon Substrates, *Applied Physics Letters*, V. 79, No. 7, P. 943-945, 2001.
- [42] M. Zakirov, K. Svezhentsova, O. Korotchenkov, Luminescence of ZnO Powders Grown in Ultrasonic Fields, *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv, Series Physics & Mathematics*, V. 3, P. 183-188, 2015.
- [43] Н. А. Мислицкая, А. М. Иванов, В. В. Брюханов, Получение наночастиц ZnO методом лазерной абляции в различных растворителях, *Известия КГТУ*, Т. 36, С. 195-202, 2015.
- [44] N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, N. I. Chubrik, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, H. A. Abdullin, V. A. Kalkozova,

- Enhancement of ZnO-Based Photocatalyst Activity by RF Discharge-Plasma Treatment, *Journal of Applied Spectroscopy*, V. 83, No. 5, P. 757-763, 2016.
- [45] N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 162, No. 2-3, P. 317-322, 2004.
- [46] R. Ullah, J. Dutta, Photocatalytic Degradation of Organic Dyes with Manganese-Doped ZnO Nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, V. 156, No. 1-3, P. 194-200, 2008.
- [47] R. Georgekutty, M. K. Seery, S. C. Pillai, A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism, *Journal of Physical Chemistry C*, V. 112, No. 35, P. 13563-13570, 2008.
- [48] S. K. Kansal, M. Singh, D. Sudc, Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials*, V. 141, No. 3, P. 581-590, 2007.
- [49] J. C. Moore, R. Louder, C. V. Thompson, Photocatalytic Activity and Stability of Porous Polycrystalline ZnO Thin-Films Grown via a Two-Step Thermal Oxidation Process, *Coatings*, V. 4, P. 651-669, 2014.
- [50] M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. K. Maude, A. L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, M. Potemski, Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene, *Phys. Rev. Lett.*, V. 101, P. 267601-267604, 2008.
- [51] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The Rise of Graphene, *Nat. Mater.*, V. 6, P. 183-191, 2007.
- [52] M. Stylianakis, G. Viskadouros, C. Polyzoidis, G. Veisakis, G. Kenanakis, N. Kornilios, K. Petridis, E. Kymakis, Updating the Role of Reduced Graphene Oxide Ink on Field Emission Devices in Synergy with Charge Transfer Materials, *Nanomaterials*, V. 9, No. 2, Art. 137 (15 p.), 2019.
- [53] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films, *Chemistry a European Journal*, V. 15, No. 25, 2009.
- [54] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, Full Piezoelectric Tensors of Wurtzite and Zinc Blende ZnO and ZnS by First-Principles Calculations, *J. of Physics and Chem. of Solids.*, V. 64, P. 2183-2190, 2003.

- [55] В. В. Власов, А. М. Скворцов, Электрохимический метод микроструктурирования монокристаллов кремния (краткий обзор) *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, Т. 29, С. 54-59, 2006.
- [56] M. Jayachandran, M. Paramasivam, K.R. Murali, D.C. Trivedi, M. Raghavan, Synthesis of Porous Silicon Nanostructures for Photoluminescent Devices, *Mater.Phys.Mech*, V. 4, P. 143-147, 2001.
- [57] D. T. Cao, C. T. Anh, L. T. Q. Ngan, Formation of Mosaic Silicon Oxide Structure during Metal-Assisted Electrochemical Etching of Silicon at High Current Density, *Journal of Elec Materi*, V. 45, No. 5, P. 2615-2620, 2016.
- [58] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, Porous Silicon: a Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics, *Surface Science Reports.*, V. 38, P. 1-126, 2000.
- [59] Z. M. Rittersma, W. J. Zaagman, M. Zetstra, W. Benecke, A Monitoring Instrument with Capacitive Porous Silicon Humidity Sensors, *Smart. Mater. Struct.*, V. 9, No.3, P. 351-356, 2000.
- [60] C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, L. Pavesi, Multiparametric Porous Silicon Sensors, *Sensors*, V. 2, P. 121-126, 2002.
- [61] Т. І. Горбанюк, А. А. Євтух, В. Г. Литовченко, В. С. Солнцев, Є. М. Пахлов, Адсорбція воднемістких молекул в багатошарових структурах з плівками пористого кремнію та паладію, *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 7, № 1, С. 60-66, 2006.
- [62] L. T. Canham, Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers, *Appl. Phys. Lett.*, V. 57, P. 1046-1048, 1990.
- [63] Л. С. Монастирський, І. Б. Оленич, О. І. Аклісентьєва, Б. С. Соколовський, М. Р. Павлик, Газоадсорбційні сенсорні структури на основі поруватого кремнію, *Хімічні сенсори*, Т. 2, № 8, С. 38-42, 2011.
- [64] R. -R. Piticescu, A. M. Motoc, A. I. Tudor, C. F. Rusti, R. M. Piticescu, M. D. Ramiro-Sanchez, Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Materials for Energy Harvesting Applications, *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, V. 1, No. 1, P. 31-42, 2015.
- [65] Z. Wang, M. Zhu, Y. Li, H. Jin, Z. Zhu, X. Deng, W. X. Li, R. Zeng, Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanostructures Under High Pulsed Magnetic

- Field, *International Journal of Modern Physics B*, V. 23, No. 17, P. 3655-3659, 2009.
- [66] V. Kapustianyk, B. Turko, V. Rudyk, Y. Rudyk, M. Rudko, M. Panasiuk, R. Serkiz, Effect of Vacuumization on the Photoluminescence and Photoresponse Decay of the Zinc Oxide Nanostructures Grown by Different Methods, *Optical Materials*, V. 56, P. 71-74, 2016.
- [67] B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figà, Influence of Ag, Cu Dopants on the Second and Third Harmonic Response of ZnO Films, *J. Alloys Compd.*, V. 481, P. 819–825, 2009.
- [68] В. К. Громов, Введение в эллипсометрию, Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1986, 190 с.
- [69] B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, V. P. Rudyk, Y. V. Rudyk, Thermal Conductivity of Zinc Oxide Micro- and Nanocomposites, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, V. 8, No. 2, P. 02004-02008, 2016.
- [70] Ju. M. Ravich, B. A. Efimova, N. A. Smirnov, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS, Москва: Наука, P. 384, 1968.
- [71] A. Zyound, A. Zu'bil, M. Helal, D. Park, G. Campet, H. Hilal, Optimizing Photo-Mineralization of Aqueous Methyl Orange by Nano-ZnO Catalyst Under Simulated Natural Conditions, *Journal of Environmental Health Sciences Engineering*, V. 13, No. 1, Art. 46 (10 p.), 2015.
- [72] M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, B. Q. Cao, J. Zúñiga Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. Che Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H. S. Kwack, J. Guinard, D. Le Si Dang, Zinc Oxide Nanorod Based Photonic Devices: Recent Progress in Growth, Light Emitting Diodes and Lasers, *Nanotechnology*, V. 20, No. 33, Art. 332001 (40 p.), 2009.
- [73] V. Kapustianyk, B. Turko, I. Luzinov, V. Rudyk, V. Tsybul'skyi, S. Malynych, Yu. Rudyk, M. Savchak, LEDs Based on p-type ZnO Nanowires Synthesized by Electrochemical Deposition Method, *Phys. Status Solidi C*, V. 11, No. 9, P. 1501-1504, 2014.
- [74] U. Ozgur, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. Cho, H. A. Morkoc, Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices, *J. Appl. Phys.*, V. 98, Art. 041301 (103 p.), 2005.

- [75] V. Kapustianyk, M. Panasiuk, G. Lubochkova, B. Turko, V. Rudyk, M. Partyka, R. Serkiz, D. Voznyuk, Exciton Spectra of the Nanostructured Zinc Oxide, *J. of Physical Studies*, V. 12, No. 2, Art. 2602 (6 p.), 2008.
- [76] M. R. Panasiuk, B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, O. P. Stanko, A. V. Mandryka, R. Y. Serkiz, Y. H. Dubov, Photo- and Thermostimulated Luminescence of ZnO Nanowires, *Journal of Applied Spectroscopy.*, V. 80, No. 2, P. 240- 243, 2013.
- [77] G. V. Aguilar, M. R. J. Fonseca, Á. M. Ramírez, A. G. J. Gracia, Photoluminescence Studies on ZnO Thin Films Obtained by Sol-Gel Method, *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis.*, Intech, P. 195-212, 2017.
- [78] E. M. Zobov, M. E. Zobov, S. P. Kramynin, Thermally Stimulated Generation–Recombination Processes in Zinc Oxide Single Crystals and Nanocrystals, *Journal of Applied Spectroscopy*, V. 77, No. 6, P. 841-849, 2011.
- [79] M. Isik, T. Yildirim, N. M. Gasanly, Thermoluminescence Properties of ZnO Nanoparticles in the Temperature Range 10–300 K, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, V. 78, P. 76-81, 2016.
- [80] Y. Wang, B. Yang, N. Can, P. D. Townsend, Correlations Between Low Temperature Thermoluminescence and Oxygen Vacancies in ZnO Crystals, *Journal of Applied Physics*, V. 109, Art. 053508 (5 p.), 2011.
- [81] A. Jagannatha Reddy, M. K. Kokila, H. Nagabhushana, J. L. Rao, C. Shivakumara, B. M. Nagabhushana, R. P. S. Chakradhar, Thermo- and Photoluminescence Properties of ZnO Nanopowders, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, V. 81, No. 1, P. 59-63, 2011.
- [82] A. K. Srivastava, K. Ninagawa, S. Toyoda, B. R. Chakraborty, S. Chandra, Induced Thermoluminescence of X-ray Irradiated Nanostructured Zinc Oxide, *Optical Materials*, V. 32, No. 2, P. 410-413, 2009.
- [83] H. A. Borbón-Nuñez, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, G. Kitis, C. Furetta, V. M. Castaño, Thermoluminescence Properties of Sintered ZnO, *Opt. Mater.*, V. 37, P. 398-403, 2014.
- [84] U. Pal, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Barboza-Flores, Thermoluminescence Properties of ZnO and ZnO:Yb Nanophosphors, *Appl. Phys. Lett.*, V. 89, No. 18, Art. 183118 (3 p.), 2006.
- [85] V. R. Orante-Barrón, F. M. Escobar-Ochoa, C. Cruz-Vázquez, Thermoluminescence of Novel Zinc Oxide Nanophosphors Obtained by

- Glycine-Based Solution Combustion Synthesis, *Journal of Nanomaterials*, V. 9, P. 1-5, 2015.
- [86] Л. Р. Топоровська, Б. С. Садовий, Б. І. Турко, Р. Я. Серкіз, В. Б. Капустяник, А. С. Ніколенко, Б. І. Циканюк, В. В. Стрельчук, Створення і характеристика наноструктур  $n$ -ZnO на підкладках  $p$ -GaN, *Тези доп. конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2018"*, С. 26, Київ, 2018.
- [87] В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман, Люминесценція напівпровідників, Київ-Одеса: 200 с., 1988.
- [88] F. H. Leiter, H. R. Alves, A. Hofstaetter, D. M. Hoffmann, The Oxygen Vacancy as the Origin of a Green Emission in Undoped ZnO, *Phys. Status Solidi b*, V. 226, No. 1, P. R4-R5, 2015.
- [89] Z. B. Guo, Z. R. Qiu, K. S. Wong, Intensity Dependence and Transient Dynamics of Donor–Acceptor Pair Recombination in ZnO Thin Films Grown on (001) Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, V. 82, No. 14, Art. 2290 (3 p.), 2003.
- [90] N. O. Korsunskaya, L. V. Borkovska, B. M. Bulakh, L. Yu. Khomenkova, V. I. Kushnirenko, I. V. Markevich, The Influence of Defect Drift in External Electric Field on Green Luminescence of ZnO Single Crystals, *Journal of Luminescence*, V. 102-103, P. 733-736, 2003.
- [91] S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. Jafelicci, M. R. Davolos, Luminescent Properties and Lattice Defects Correlation on Zinc Oxide, *International Journal of Inorganic Materials*, V. 3, No. 7, P. 749-754, 2001.
- [92] Л. Р. Топоровська, В. Б. Капустяник, М. Р. Панасюк, Б. І. Турко, М. С. Рудко, Термоситимульована люмінесценція нанодротів ZnO, *Тези доповідей XI Міжнародної науково-практичної конференції магістрантів та аспірантів*, Харків, Україна, С. 186 -187, 2017.
- [93] K. H. Tam, C. K. Cheung, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung, W. M. Kwok, W. K. Chan, D. L. Phillips, L. Ding, W. K. Ge, Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method, *J. Phys. Chem. B*, V. 110, No. 42, P. 20865-20871, 2006.
- [94] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, H. B. Pan, The Electronic Structure and Spectral Properties of ZnO and Its Defects, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, V. 199, P. 286-290, 2003.
- [95] Z. C. Feng, Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume One, Materials, Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 446 p., 2013.



- [96] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 359 p., 2010.
- [97] W. M. Choi, K. -S. Shin, H. S. Lee, D. Choi, K. Kim, H. -J. Shin, S. - M. Yoon, J. -Y. Choi, S. -W. Kim, Selective Growth of ZnO Nanorods on SiO<sub>2</sub>/Si Substrates Using a Graphene Buffer Layer, *Nano Res.*, V. 4, P. 440-447, 2011.
- [98] B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, L. R. Toporovska, V. P. Rudyk, V. S. Tsybulskyi, R. Y. Serkiz, Photoluminescence Study of ZnO Nanostructures Grown By Hydrothermal Method, *Abstracts of IX International Conference for Professionals & Young Scientists «Low Temperature Physics»*, P. 125, Kharkiv, 2018.
- [99] A. Teke, U. Ozgur, S. Doğan, Excitonic Fine Structure and Recombination Dynamics in Single-Crystalline ZnO, *Phys. Rev. B.*, V. 70, Art. 195207 (10 p.), 2004.
- [100] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, X. W. Fan, X. G. Kong, Temperature Dependence of Excitonic Luminescence from Nanocrystalline ZnO Films, *Journal of luminescence*, V. 99, P. 149-154, 2002.
- [101] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopstein, G. Cantwell, Temperature Dependent Exciton Photoluminescence of Bulk ZnO, *J. Appl. Phys.*, V. 93, No. 6, P. 3214-3217, 2003.
- [102] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina, Bound Exciton and Donor-Acceptor Pair Recombinations in ZnO, *Physica Status Solidi B*, V. 241, No. 2, P. 231-260, 2004.
- [103] Патент на корисну модель № 102258 Україна, МПК C09K5/00, Теплопровідна паста, Турко Б. І. (UA); Бучко Ю. Ю. (UA); Панасюк М. Р. (UA); Капустяник В. Б. (UA). №u 201503434 Заявл. 14.04.2015. Опубл. 26.10.2015, Бюл. №20, Власник ЛНУ імені Івана Франка.
- [104] X. T. Игамбердиев, Ш. У. Юлдашев, H. D. Cho, T. W. Kang, Ш. М. Рахимова, Тепловой транспорт в наноккомпозитах ZnO/PMMA, *Физика твердого тела*, Т. 54, № 7, С. 1424-1426, 2012.

- [105] L. Shen, N. Bao, K. Yanagisawa, K. Domen, A. Gupta, C. Grimes, Direct Synthesis of ZnO Nanoparticles by a Solution-Free Mechanochemical Reaction, *Nanotechnology*, V. 17, P. 5117-5123, 2006.
- [106] А. П. Бовсуновський, Електротехнічні матеріали: Корот. довідник, Київ: НУХТ, 36 с., 2012.
- [107] Я. С. Криворучко, Л. Б. Лерман, Визначення ефективної діелектричної проникності, коефіцієнтів відбиття та прозорості електромагнітного випромінювання армованими полімерами, *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія»*, Т. 16, С. 48, 2012.
- [108] L. G. Grechko, V. I. Zarko, G. M. Kozub, V. V. Motrich, A. A. Chuiko, Dielectric Properties of Pyrogenic Silicon Dioxide, *Theoretical and Experimental Chemistry*, V. 24, P. 593-596, 1989.
- [109] И. М. Майофис, Химия диэлектриков. Учебное пособие для студентов энергетических специальностей вузов, Москва: Высшая школа, 332 с., 1970.
- [110] П. А. Витязь, Н. А. Свидуневич, Д. В. Куис, Наноматериаловедение: учеб. пособие, Минск: Вышэйшая школа, 511 с., 2015.
- [111] ГОСТ, Паста кремнийорганическая теплопроводная. Технические условия, Москва: Изд.-во стандартов, 11 с., 1996.
- [112] S. Baruah, M. N. Khan, J. Dutta, Perspectives and Application of Nanotechnology in Water Treatment, *Environmental Chemical Letters*, V. 14, No. 1, P. 1-14, 2016.
- [113] C. C. Wang, C. K. Lee, M. D. Lyu, L. C. Juang, Photocatalytic Degradation of CI Basic Violet 10 Using TiO<sub>2</sub> Catalysts Supported by Y Zeolite: an Investigation of the Effects of Operational Parameters, *Dyes Pigments*, V. 76, P. 817-824, 2008.
- [114] R. Zha, R. Nadimicherla, X. J. Guo, Ultraviolet Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Nanostructured TiO<sub>2</sub>/ZnO Heterojunctions, *Material Chemistry*, V. A3, P. 6565-6574, 2015.
- [115] Л. Р. Топоровська, А. М. Грицак, Б. І. Турко, Вплив іонного травлення на фотокаталітичні властивості мікроструктур ZnO, *Тези доповідей науково-технічної конференції Фізика, електроніка, електротехніка*, Суми, С. 31, 2017.

- [116] M. A. Arshid, Characterisation of Semi-Conductor Zinc Oxide (ZnO) Thin Films as Photocatalysts, *ResearchSpace@Auckland*, Auckland, 264 p., 2011.
- [117] M. A. Tarr, Fenton and Modified Fenton Methods for Pollutant Degradation, of *Chemical Degradation Methods for Waste Pollutants*, New York, P. 165-200, 2003.
- [118] J. Bussi, M. Ohanian, M. Vázquez, E. A. Dalchiele, Photocatalytic Removal of Hg from Solid Wastes of Chlor-Alkali, *Journal of Environmental Engineering*, vol. 128, no. 8, pp. 733-739, 2002.
- [119] K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, V. 43, No. 24, P. 7683-7696, 2004.
- [120] C. S. Turchi, D. F. Ollis, Mixed Reactant Photocatalysis: Intermediates and Mutual Rate Inhibition, *Journal of Catalysis*, V. 119, No. 2, P. 483-496, 1989.
- [121] C. -C. Chen, Degradation Pathways of Ethyl Violet by Photocatalytic Reaction with ZnO Dispersions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 264, P. 82-92, 2007
- [122] S. Kumar, P. D. Sahare, Effect of Surface Defects on Green Luminescence from ZnO Nanoparticles, *Conf. Proc.*, V. 1393, P. 159-160, 2011.
- [123] S. Kumar, P. D. Sahare, Effects of Annealing on the Surface Defects of Zinc Oxide Nanoparticles., *NANO*, V. 7, Art. 1250022 (9 p.), 2012.
- [124] R. Mishra, R. S. Yadav, A. C. Pandey, S. S. Sanjay, C. Dar, Formation of ZnO@ Cd(OH)<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles by Sol-Gel Method: an Approach to Modify Surface Chemistry for Stable and Enhanced Green Emission, *J. Lumin.*, V. 130, P. 365-373, 2010.
- [125] A. Sharma, B. P. Singh, S. Dhar, A. Gondorf, M. Spasova, Effect of Surface Groups on the Luminescence Property of ZnO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route, *Surf. Science*, V. 606, P. L13-L17, 2012.
- [126] R. S. Yadav, A. C. Pandey, Small Angle X-ray Scattering and Photoluminescence Study of ZnO Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Process, *J. Exp. Nanosci.*, V. 2, P. 177-182, 2007.
- [127] C. C. Chen, S. H. Hu, Y. P. Fu, Effects of Surface Hydroxyl Group Density on the Photocatalytic Activity of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>, *J. Alloys Compd.*, V. 632, P. 326-334, 2015.

- [128] M. E. Simonsen, Z. Li, E. G. Søgaaard., Influence of the OH Groups on the Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Microwave Assisted Sol–Gel TiO<sub>2</sub> Film, *Appl. Surf. Sci.*, V. 255, P. 8054-8062, 2009.
- [129] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native Point Defects and Doping in ZnO in *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*, Chichester, Wiley, Chap. 5, 2011.
- [130] M. Willander, O. Nur, J. R. Sadaf, M. I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices, *Materials*, V. 3, P. 2643-2667, 2010.
- [131] S. M. Hatch, J. Briscoe, A. Sapelkin, W. P. Gillin, J. B. Gilchrist, M. P. Ryan, S. Heutz, S. Dunn, Influence of Anneal Atmosphere on ZnO-Nanorod Photoluminescent and Morphological Properties with Self-Powered Photodetector Performance, *J. Appl. Phys.*, V. 113, Art. 204501 (9 p.), 2013.
- [132] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor, *Rep. Prog. Phys.*, V. 72, Art. 126501 (29 p.), 2009.
- [133] L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, ZnO–Nanostructures, Defects, and Devices, *Mater. Today*, V. 10, P. 40-48, 2007.
- [134] H. F. Moafi, M. Hafezi, S. Khorram, M. A. Zanjanchi, The Effects of Non-Thermal Plasma on the Morphology Nanostructures, *Plasma Chem. Plasma Process*, V. 37, P. 159-176, 2017.
- [135] J. -M. Lee, K. -K. Kim, S. -J. Park, W. -K. Choi, Low-Resistance and Nonalloyed Ohmic Contacts to Plasmatreated ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, V. 78, P. 3842-3844, 2001.
- [136] J. S. Park, J. K. Jeong, Y. G. Mo, H. D. Kim, S. I. Kim, Improvements in the Device Characteristics of Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide Thin-Film Transistors by Ar Plasma Treatment, *Appl. Phys. Lett.*, V. 90, Art. 262106 (3 p.), 2007.
- [137] H. W. Ra, K. S. Choi, C. W. Ok, S. Y. Jo, K. H. Bai, Y. H. Im, Ion Bombardment Effects on ZnO Nanowires During Plasma Treatment, *Appl. Phys.*, V. 93, Art. 033112 (3 p.), 2008.
- [138] A. Sulyok, M. Menyhard, J. B. Malherbe, Stability of ZnO {0 0 0 1} Against Low Energy Ion Bombardment, *Surf. Sci.*, V. 601, p. 1857-1861, 2007.
- [139] R. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO<sub>2</sub> Thin Films, *J. Phys. Chem.*, V. 105, P. 1984-1990, 2001.

- [140] T. Yamada, Y. Kuroda, A. Fukuoka, M. Ichikawa, K. J. Tanaka, Reactivity of Surface Hydroxyl Groups with Metal Complex Compounds, *J. Electron. Spectrosc.*, V. 54, P. 845-854, 1990.
- [141] L. R. Toporovska, A. M. Hrytsak, B. I. Turko, V. P. Rudyk, V. S. Tsybulskyi, R. Y. Serkiz, Comparison of Photocatalytic Properties ZnO Nanorods Fabricated by Different Methods, *Abstracts of International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2017)*, Chernivtsi, P. 326, 2017.
- [142] W. H. Leng, Z. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, Investigation of the Kinetics of a TiO<sub>2</sub> Photoelectrocatalytic Reaction Involving Charge Transfer and Recombination through Surface States by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, V. 109, P. 15008-15023, 2005.
- [143] R. Connor, The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World, *Abstract of WWAP (United Nations World Water Assessment Programme)*, Paris, P. 122, 2015.
- [144] F. Abrinaei, M. Shirazi, M. T. Hosseinejad, Investigation of Growth Dynamics of Nanostructured Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited for the Solar Cell Applications, *J. Inorg Organomet Polym*, V. 26, P. 233-241, 2016.
- [145] J. Kim, N. Lim, C. R. Park, S. Yim, Growth Dynamics of ZnPc and TiOPc Thin Films: Effect of Crystallinity on Anomalous Scaling Behavior, *Surf. Sci.*, V. 604, P. 1143-1147, 2010.
- [146] D. Raoufi, Fractal Analyses of ITO Thin Films: a Study Based on Power Spectral Density, *Phys. B*, V. 405, P. 451-455, 2010.
- [147] В. Б. Капустяник, М. Р. Панасюк, Б. І. Турко, Г. О. Лубочкова, Р. Я. Серкіз, Ю. Г. Дубов, Природа фотолюмінесценції наноструктур на основі оксиду цинку, *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 1, С. 112-116, 2009.
- [148] V. B. Kapustianyk, B. I. Turko, Y. V. Rudyk, R. Y. Serkiz, U. R. Mostovyi, Superhydrophobic/Superhydrophilic Switching on the Surface of ZnO Microstructures Caused by UV Irradiation and Argon Ion Etching Process, *Journal of Surface Physics and Engineering*, V. 1, No. 2, P. 207-212, 2016.

- [149] V. Kapustianyk, M. Panasiuk, G. Lubochkova, B. Turko, V. Rudyk, M. Partyka, R. Serkiz, D. Voznyuk, Exciton Spectra of the Nanostructured Zinc Oxide, *J. of Physical Studies*, V. 12, Art. 2602 (6 p.), 2008.
- [150] D. Pavelescu, A. Tudor, On the Roughness Fractal Character, the Tribological Parameters and the Error Factors, *Proceedings of the Romanian Academy.Ser. A.*, V. 5, No. 2, P. 1-6, 2004.
- [151] T. Qiang, D. M. Yu, Correlation between Fractal Dimension and Impact Strength for Wood Plastic Composites, *Advanced Materials Research*, V. 411, P. 548-551, 2011.
- [152] P. Klapetek, D. Necas, Ch. Anderson, Gwyddion User Guide, 2019-11-11.
- [153] О. Б. Бавыкин, О. Ф. Вячеславова, Фрактальный анализ поверхностного слоя материала, Москва: Нобель Прес, 2013, 110 с.
- [154] Л. Р. Топоровська, Фрактальний аналіз поверхні нано- і мікророзмірних структур ZnO для майбутнього застосування в фотокаталізі, *Тези доп. IV міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні тенденції розвитку науки”*, Київ, С. 53-55, 2020.
- [155] Gh. Solookinejad, A. S. H. Rozatian, M. H. Habibi, Zinc Oxide Thin Films Characterization, AFM, XRD and X-ray, *Experimental Techniques*, V. 40, No. 4, P. 1297-1306, 2016.
- [156] A. P. Xagas, E. Androulaki, A. Hiskia, P. Falaras, Preparation, fractal surface morphology and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> films, *Thin Solid Films*, V. 357, No. 2, P. 173-178, 1999.
- [157] I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, A. P. Luchechko, Photoluminescence of Porous Silicon–Zinc Oxide Hybrid structures, *Journal of Applied Spectroscopy*, V. 84, No. 1, P. 66-70, 2017.
- [158] F. Zhou, Q. Wang, W. Liu, Au@ZnO Nanostructures on Porous Silicon for Photocatalysis and Gas-Sensing: the Effect of Plasmonic Hot-Electrons Driven by Visible-Light, *Mater. Res. Express.*, V. 3, P. 085006, 2016.

- [159] Патент на корисну модель №122252 Україна, МПК C01B 33/00, C30B 29/06 (2006.01), B82B 3/00, B82Y 30/00, B82Y 40/00. Спосіб отримання композитного фотокаталізатора. Турко Б. І. (UA); Топоровська Л. Р. (UA); Парандій П. П. (UA); Серкіз Р. Я. (UA); №u201707821 Заявл. 25.07.2017 р. Опубл. 26.12.2017. ЛНУ імені Івана Франка.
- [160] J. Lv, W. Gong, K. Huang, J. Zhu, F. Meng, X. Song, Z. Sun, Effect of Annealing Temperature on Photocatalytic Activity of ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Method, *Superlattices Microstruct.*, V. 50, P. 98-106, 2011.
- [161] Л. Топоровська, П. Парандій, Б. Турко, Р. Серкіз, Фотокаталітичні властивості нанокompозиту на основі оксиду цинку та поруватого кремнію, *Тези доповідей ІХ українсько-польської науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2017)*, Львів-Чинадієво, С. 214-215, 2017.
- [162] L. Toporovska, M. Savchak, I. Luzinov, B. Turko, V. Kapustianyk, R. Ma, V. Tsukruk, Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures and Nanocomposites Based on Zinc and Reduced Graphene Oxides, *Abstracts of International Conference of Students and Young Scientist*, Lviv, С. 4, 2017.
- [163] T. G. Xu, L. W. Zhang, H. Y. Cheng, Y. F. Zhu, Significantly Enhanced Photocatalytic Performance of ZnO via Graphene Hybridization and the Mechanism Study, *Appl. Catal.*, V. 101, P. 382-387, 2011.
- [164] B. Li, T. Liu, Y. Wang, Z. Wang, ZnO/Graphene-Oxide Nanocomposite with Remarkably Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Performance, *Journal of Colloid and Interface Science*, тV. 377, P. 114-121, 2012.
- [165] X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Lv, Y. Sun, Y. Zhu, Performance Enhancement of ZnO Photocatalyst via Synergic Effect of Surface Oxygen Defect and Graphene Hybridization, *Langmuir*, V. 29, No. 9, P. 3097-3105, 2013.
- [166] S. An, B. Joshi, M. Lee, N. Kim, S. Yoon, Electrospun Graphene-ZnO Nanofiber Mats for Photocatalysis Applications, *Applied Surface Science*, V. 294, P. 24-28, 2014.

- [167] B. Joshi, H. Yoon, S. -H. Na, J. -Y. Choi, S. Yoon, Enhanced Photocatalytic Performance of Graphene-ZnO Nanoplatelet Composite Thin Film Prepared by Electrostatic Spray Deposition, *Ceramics International*, V. 40, No. 2, P. 3647-3654, 2014.
- [168] J. Qin, X. Zhang, Y. Xue, N. Kittiwattanothai, P. Kongsittikul, N. Rodthongkum, S. Limpanart, M. Ma, R. Liu, A Facile Synthesis of Nanorods of ZnO/Graphene Oxide Composites with Enhanced Photocatalytic Activity, *Applied Surface Science*, V. 321, P. 226-232, 2014.
- [169] D. Chen, D. Wang, Q. Ge, G. Ping, M. Fan, L. Qin, L. Bai, C. Lv, K. Shu, Graphene-Wrapped ZnO Nanospheres as a Photocatalyst for High Performance Photocatalysis, *Thin Solid Films*, V. 574, P. 1-9, 2015.
- [170] E. Rokhsat, O. Akhavan, Improving the Photocatalytic Activity of Graphene Oxide/ZnO Nanorod films by UV Irradiation, *Applied Surface Science*, V. 371, P. 590-595, 2016.
- [171] V. Kumar, K. H. Kim, J. W. Park, J. Hong, S. Kumar, Graphene and its Nanocomposites as a Platform for Environmental Applications, *Chemical Engineering Journal*, V. 315, P. 210-232, 2017.
- [172] J. Qin, X. Zhang, C. Yang, M. Cao, M. Ma, R. Liu, ZnO Microspheres-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye, *Applied Surface Science*, V. 392, P. 196-203, 2017.
- [173] X. Liu, L. Pan, Q. Zhao, T. Lv, G. Zhu, T. Chen, T. Lu, Z. Sun, C. Sun, UV-Assisted Photocatalytic Synthesis of ZnO-Reduced Graphene Oxide Composite with Enhanced Photocatalytic Activity in Reduction of Cr(VI), *Chemical Engineering Journal*, V. 183, P. 238-243, 2012.
- [174] Y. -L. Chen, C. -E. Zhang, C. Deng, P. Fei, M. Zhong, B. -T. Su, Preparation of ZnO/GO Composite Material with Highly Photocatalytic Performance via an Improved Two-Step Method, *Chinese Chemical Letters*, V. 24, P. 518-520, 2013.
- [175] S. Sarkar, D. Basak, The Reduction of Graphene Oxide by Zinc Powder to Produce a Zinc Oxide-Reduced Graphene Oxide Hybrid and its Superior Photocatalytic Activity, *Chemical Physical Letters*, V. 561-562, P. 125-130, 2013.



- [176] P. Chauhan, R. Kant, A. Rai, A. Gupta, S. Bhattacharya, Facile Synthesis of ZnO/GO Nanoflowers over Si Substrate for Improved Photocatalytic Decolorization of MB Dye and Industrial Wastewater under Solar Irradiation, *Materials Science in Semiconductor Processing*, V. 89, P. 6-17, 2019.
- [177] Патент на корисну модель №136616 Україна МПК C01B 33/00, C01G 9/02 B82Y 30/00. Спосіб отримання композитного фотокаталізатора. Топоровська Л. Р. (UA); Турко Б. І. (UA); Серкіз Р. Я. (UA); Капустяник В. Б. (UA); №u201902501 Заявл. 14.03.2019 р. Опубл. 27.08.2019. ЛНУ імені Івана Франка.
- [178] M. Savchak, N. Borodinov, R. Burtovyy, M. Anayee, K. Hu, R. Ma, A. Grant, H. Li, D. Cutshall, Y. Wen, G. Koley, W. Harrell, G. Chumanov, V. Tsukruk, I. Luzinov, Highly Conductive and Transparent Reduced Graphene Oxide Nanoscale Films via Thermal Conversion of Polymer-Encapsulated Graphene Oxide Sheets, *ACS Applied Material Interfaces*, V. 10, P. 3975-3985, 2017.
- [179] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide, *Carbon*, V. 45, No. 7, P. 1558-1565, 2007.
- [180] M. E. Coltrin, J. P. Hsu, D. A. Scrymgeour, J. R. Creighton, N. C. Simmons, C. M. Matzke, Chemical Kinetics and Mass Transport Effects in Solution-Based Selective-Area Growth of ZnO Nanorods, *Journal of Crystal Growth*, V. 310, No. 3, P. 584-593, 2008.
- [181] A. Kostruba, Y. Stetsyshyn, R. Vlokh, Method for Determination of the Parameters of Transparent Ultrathin Films Deposited on Transparent Substrates under Conditions of Low Optical Contrast, *Applied Optics*, V. 54, No. 20, P. 6208-6216, 2015.
- [182] Y. Shen, Optical Investigation of Reduced Graphene Oxide by Spectroscopic Ellipsometry and the Band-Gap Tuning, *Applied physical letters*, V. 99, No. 14, P. 141911 (3 p.), 2011.
- [183] E. Rommozzi, M. Zannotti, R. Giovannetti, C. D'Amato, S. Ferraro, M. Minicucci, R. Gunnella, A. Di Cicco, Reduced Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite From Synthesis to Characterization for Efficient Visible Light Photocatalytic Applications, *Catalysts*, V. 8, No. 12, Art. 598 (14 p.), 2018.

- [184] A. L. Strouk, N. S. Andryushin, N. D. Scherban, V. Ilin, V. S. Efanov, I. B. Yanchuk, S. Y. Kuchmiil, V. D. Pohodenk, Photochemical Reduction of Graphene Oxide in a Colloidal Solution, *Theoretical and Experimental Chemistry*, V. 48, P. 1-10, 2012.
- [185] I. Kupcic, Damping Effects in Hole-Doped Graphene: the Relaxation-Time Approximation, *Physical Review*, V. B, No. 90, Art. 205426 (15 p.), 2014.
- [186] V. Narayana, S. Jammalamadaka, Optical Properties of Graphene Oxide under Comprehensive Strain Using Wet Ball Milling Method, *Graphene*, V. 5, P. 73-80, 2016.
- [187] G. Eda, M. Chhowalla, Chemically Derived Graphene Oxide Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics, *Advanced Material Journal*, V. 22, P. 2392-2415, 2010.
- [188] J. Zhai, H. Yu, H. Li, L. Sun, K. Zhang, H. Yang, Visible-Light Photocatalytic Activity of Graphene Oxide-Wrapped  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Hierarchical Microspheres, *Applied Surface Science*, V. 344, P. 101-106, 2015.
- [189] A. J. Said, G. Poize, C. Martini, D. Ferry, W. Marine, S. Giorgio, F. Fages, J. Hocq, J. Boucle, J. Nelson, J. R. Durrant, J. Ackermann, Hybrid Bulk Heterojunction Solar Cells Based on P3HT and Porphyrin-Modified ZnO Nanorods, *Physical Chemistry C*, V. 114, No. 25, P. 11273-11278, 2010.
- [190] R. Idiawati, N. Mufti, A. Taufiq, H. Wisodo, I. R. Laila, A. Fuad, 4th, Effect of Growth Time on the Characteristics of ZnO Nanorods, *Abstracts of International Conference on Advanced Materials Science and Technology*, Malang, Indonesia, P. 367, 2016.
- [191] A. F. Abdulrahman, S. M. Ahmed, M. A. Almessiere, Effect of the Growth Time on the Optical Properties of ZnO Nanorods Grown by Low Temperature Method, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, V. 12, No. 4, P. 1001-1009, 2017.
- [192] L. Toporovska, M. Savchak, I. Luzinov, B. Turko, V. Kapustianyk, Photocatalytic Properties of Nanocomposite Based on Zinc Oxide Nanostructures and Reduced Graphene Oxide Bilayer, *Abstracts of International Conference of Students and Young Researchers in Theoretic*, Lviv, P. C8, 2019.

- [193] N. Savastenko, I. Filatova, N. Chubrik, M. Gabdullin, T. Ramazanov, H. Abdullin, V. Kalkozova, Enhancement of ZnO-Based Photocatalyst Activity by RF Discharge-Plasma Treatment, *Journal of Applied Spectroscopy*, V. 83, P. 757-763, 2016.
- [194] M. E. Davis, R. J. Davis, Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, *Abstracts of Heterogeneous Catalysis*, Boston, Chapter 5, 2003.

## ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації*

#### *Публікації у наукових фахових виданнях України*

1. Панасюк М.Р. Термостимульована люмінесценція нанодротів ZnO / М. Р. Панасюк, Б. І. Турко, **Л. Р. Топоровська**, В. Б. Капустяник, М. С. Рудко // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2017. – Т. 9, №2. – С. 02018. – 3с. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні основних положень та висновків на основі аналізу отриманих спектрів термолюмінесценції нанодротів ZnO*)
2. **Toporovska L.** Photocatalytic Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown by Different Methods / L. Toporovska, A. Hrytsak, B. Turko, V. Rudyk, V. Tsybulskyi, R. Serkiz // *Optical and Quantum Electronics*. – 2017. – V. 49. – Art. 408. – 10p. (*Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення експериментальних досліджень фотокаталітичних властивостей і фотолюмінесценції оксиду цинку, формулювання основних положень та висновків*).
3. **Топоровська Л.** Фотокаталітичні властивості нанокompatитного фотокаталізатора на основі ZnO і поруватого кремнію / Л. Топоровська, Б. Турко, П. Парандій, Р. Серкіз, В. Капустяник, М. Рудко // *Журнал фізичних досліджень*. – 2018. – Т. 22, №1. С. 1601. – 4с. (*Особистий внесок здобувача: осадження шару наноструктур на підкладку з поруватого кремнію, проведення експериментальних досліджень фотокаталітичних властивостей плівки та наноструктур ZnO, участь у формулюванні основних положень та висновків*).
4. Turko B. I. Photoluminescence Study of ZnO Nanostructures Grown by Hydrothermal Method / B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, **L. R. Toporovska**, V. P. Rudyk, V. S. Tsybulskyi, R. Y. Serkiz // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2018. – V. 10, No 2. – Art. 02002. – 4p. (*Особистий внесок здобувача: синтез наноструктур ZnO, проведення*

*експериментальних досліджень люмінесцентних властивостей наноструктур ZnO при температурі рідкого гелію, аналіз спектрів УФ люмінесценції).*

5. **Топоровська Л.** Zinc Oxide: Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Film for Heterogeneous Photocatalysis / L. Toporovska, B. Turko, M. Savchak, M. Seyedi, I. Luzinov, A. Kostruba, V. Kapustianyk, A. Vaskiv // *Optical and Quantum Electronics*. – 2020. – V. 52, Art. 21. – 12p. (*Особистий внесок здобувача: синтез шару наноструктур ZnO, проведення експериментальних досліджень фотокаталітичних властивостей отриманого композиту та порівняння з відповідними даними для інших споріднених зразків, формулювання основних положень та висновків*).
6. **Топоровська Л.** Мікрострижні ZnO як ефективний матеріал для фотоелектрокаталітичного очищення води / Л. Топоровська, Б. Турко, В. Капустяник, М. Рудко, Р. Серкіз // *Журнал фізичних досліджень*. – 2020. – Т. 24, № 3, – С. 3701. – 5с. (*Особистий внесок здобувача: синтез шару мікроструктур ZnO, освоєння методу фотоелектрокаталізу води на основі отриманих зразків, проведення експериментальних досліджень фотоелектрокаталітичних властивостей мікроструктур ZnO, формулювання основних положень та висновків*).

#### *Патенти*

7. Патент на корисну модель №122252 Україна, МПК С01В 33/00, С30В 29/06 (2006.01), В82В 3/00, В82У 30/00, В82У 40/00. Спосіб отримання композитного фотокаталізатора. Турко Б. І., **Топоровська Л. Р.**, Парандій П. П., Серкіз Р. Я., №u201707821 Заявл. 11.08.2017 р. Опубл. 26.12.2017, Бюл. №24. Власник ЛНУ імені Івана Франка. (*Особистий внесок здобувача: осадження шару наноструктур на підкладку з поруватого кремнію, проведення експериментальних досліджень та порівняльного аналізу фотокаталітичних властивостей плівки та наноструктур ZnO*).

8. Патент на корисну модель №136616 Україна, МПК C01B 33/00, C01G 9/02 (2006.01), B82Y 30/00. Спосіб отримання композитного фотокаталізатора. **Топоровська Л. Р.**, Турко Б. І., Серкіз Р. Я., Капустяник В. Б. №u201902501 Заявл. 14.03.2019 р. Опубл. 27.08.2019, Бюл. №16. Власник ЛНУ імені Івана Франка. (*Особистий внесок здобувача: синтез шару наноструктур ZnO, проведення експериментальних досліджень фотокаталітичних властивостей отриманого композиту та порівняльна характеристика з даними для прототипу*).

***Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації***

9. Капустяник В. Б. Електрофізичні властивості та перспективи застосування теплопровідних композитів на основі нано- та мікропорошків цинк оксиду / В. Б. Капустяник, Б. І. Турко, **Л. Р. Топоровська**, Р. Я. Серкіз, О. Б. Перевізник, А. П. Васьків, Ю. В. Рудик // *Журнал фізики та інженерії поверхні*. – 2018. – Т. 3, №1. – С. 4–10. (*Особистий внесок здобувача: синтез теплопровідних композитів на основі мікро- і наноструктур ZnO, проведення експериментальних досліджень електрофізичних властивостей отриманих композитів, участь у формулюванні основних положень та висновків*).
10. **Топоровська Л. Р.**, Грицак А. М., Турко Б. І. Вплив іонного травлення на фотокаталітичні властивості мікроструктур ZnO // Тези доп. науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка”, Суми, 17-21 квітня 2017. – С. 31.
11. **Топоровська Л. Р.**, Капустяник В. Б., Панасюк М. Р., Турко Б. І., Рудко М. С. Термоситимульована люмінесценція нанодротів ZnO // Тези доп. XI Міжнародної науково-практичної конференції магістрантів та аспірантів, Харків, 18-21 квітня 2017. – С. 186 -187.

12. **Toporovska L.**, Savchak M., Luzinov I., Turko B., Kapustianyk V., Ma R., Tsukruk V. Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures and Nanocomposites Based on Zinc and Reduced Graphene Oxides // Abstracts of International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics “Heureka-2017”, Lviv, 16-18 May, 2017, P. C4.
13. **Toporovska L. R.**, Hrytsak A. M., Turko B. I., Rudyk V. P., Tsybulskiy V. S., Serkiz R. Y. Comparison of Photocatalytic Properties ZnO Nanorods Fabricated by Different Methods // Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017), Chernivtsi, August 23-26, 2017, P. 326.
14. **Топоровська Л.**, Парандій П., Турко Б., Серкіз Р. Фотокаталітичні властивості нанокompозиту на основі оксиду цинку та поруватого кремнію // Тези доп. ІХ Українсько-польської науково-практичної конференції “Електроніка та інформаційні технології” (ЕЛІТ-2017), Львів-Чинадієво, Україна, 28 – 31 серпня, 2017, С. 214 -215.
15. Kapustianyk V. B., Turko B. I., **Toporovska L. R.**, Nastishin Y. A. Sensors Based on ZnO Nanostructures for Explosives Trace Detection // Тези доп. науково-практичної конференції “Застосування Сухопутних військ Збройних Сил України у конфліктах сучасності”, Львів, Україна, 16 листопада, 2017, С. 104-105.
16. **Топоровська Л. Р.**, Садовий Б. С., Турко Б. І., Серкіз Р. Я., Капустяник В. Б., Ніколенко А. С., Циканюк Б. І., Стрельчук В. В. Створення і характеристика наноструктур *n*-ZnO на підкладках *p*-GaN // Тези доп. конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарівські читання 2018", Київ, Україна, 4-6 квітня, С. 26.
17. Turko B. I. Kapustianyk V. B., **Toporovska L. R.**, Rudyk V. P., Tsybulskiy V. S., Serkiz R. Y. Photoluminescence Study of ZnO Nanostructures Grown by Hydrothermal Method // Abstracts of IX International Conference for Professionals & Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 4–8, 2018, Kharkiv, P. 125.

18. **Топоровська Л.**, Savchak M., Luzinov I., Turko B., Kapustianyk V. Photocatalytic Properties of Nanocomposite Based on Zinc Oxide Nanostructures and Reduced Graphene Oxide Bilayer // Abstracts of International Conference of Students and Young Researchers in Theoretical and Experimental Physics “Heureka-2019”, May 14-16, 2019, Lviv, P. C8.
19. **Топоровська Л.Р.** Фрактальний аналіз поверхні нано- і мікророзмірних структур ZnO для майбутнього застосування в фотокаталізі // Тези доп. IV Міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні тенденції розвитку науки”, 25-26 квітня, 2020, Київ, С. 53-55.

***Відомості про представлення результатів дисертації на конференціях особисто здобувачем***

**Усні доповіді:**

- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2017;
- Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2018", Київ, Україна, 2018;
- IX International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS LTP-2018). – Kharkiv, Ukraine, 2018;
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2019;

**Стендові доповіді:**

- XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів. – Харків, Україна, 2017;



- Науково-технічна конференція “Фізика, електроніка, електротехніка”. – Суми, Україна, 2017;
- International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017). – Chernivtsi, Ukraine, 2017;
- IX Українсько-польська науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології” (ЕЛІТ-2017). – Львів-Чинадієво, Україна, 2017;
- Науково-практична конференція “Застосування Сухопутних військ Збройних Сил України у конфліктах сучасності”, Львів, Україна, 2017;
- IV Міжнародна науково-практична конференція “Сучасні тенденції розвитку науки”, Київ, Україна, 2020.