

Міністерство освіти та науки України
Національний університет “Києво-Могилянська академія”
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Кваліфікаційна робота
освітній ступень - бакалавр

**на тему: «СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ZnO, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ
ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО СИНТЕЗУ»**

Виконав студент 4 року навчання
спеціальності 104 Фізика та астрономія
Мудрак Владислав Володимирович

Керівник
доктор фізико-математичних наук,
професор Рудько Галина Юріївна
Рецензент

доктор філософії О.В.Дубіковський

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою 93 «відмінно»

Секретар ЕК Г.В.Оводенко

« 05 » липня 2022 р.

Київ – 2022

ЗМІСТ

ВСТУП	3
Розділ 1. СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	
НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ZnO	7
1.1. Оптичні переходи.....	7
1.2. Структура та фотолюмінесценція об'ємного ZnO	11
1.3. Характеристики та особливості випромінювання наноструктурованого ZnO.....	13
1.4. Застосування світловипромінювального нано-ZnO	14
Розділ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ZnO, ОТРИМАНОГО	
МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО СИНТЕЗУ, ТА ZnO, ОТРИМАНОГО	
МЕТОДОМ КОЛОЇДНОГО СИНТЕЗУ	17
2.1. Експериментальні установки для дослідження спектрів фотолюмінесценції.....	17
2.2. Електролітичний метод отримання наноструктурованого ZnO.....	19
2.3. Випромінювальні характеристики ZnO, отриманого методом електролітичного синтезу.....	23
2.4. Порівняння з випромінювальними характеристиками ZnO, отриманого методом колоїдного синтезу	27
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.....	31
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	33

Вступ

Використання нанотехнологій у сучасному житті все більше й більше набирає обертів. Наночастинки використовуються у різноманітних галузях: медицині (створення парамагнітних наночастинок, нанооболонки, наносомів [1]), хімічній промисловості, будівельній промисловості, енергетиці. Серед зазначених застосувань останнім часом особливо стрімкого розвитку набуває використання наночастинок в оптоелектроніці. Це зумовлено тим, що оптичні властивості наночастинок залежать від їх розміру. На основі наночастинок можна отримати світловипромінювальні пристрої, біомаркери та фотодетектори. Що стосується розробки світловипромінювальних пристроїв, то слід зазначити зростаючий інтерес до наночастинок, які випромінюють в ультрафіолетовому діапазоні та в короткохвильовій частині видимого діапазону спектру. Інтерес до короткохвильового видимого (фіолетового діапазону) є актуальним для створення сучасних QLED-екранів телевізорів та комп'ютерів. Для того, щоб краще зрозуміти переваги використання наночастинок у дисплеях (екранах), порівняємо QLED-телевізори та OLED-телевізори, тобто телевізори, в яких використовуються світлодіоди на основі квантових точок, та телевізори, в яких використовуються органічні світлодіоди.

OLED (Organic Light-Emitting Diode) – це технологія створення дисплеїв, екранів, заснована на тому, що органічна плівка на вуглецевій основі розташовується між двома провідниками, які пропускають струм, у результаті чого плівка випромінює світло. Особливість цієї технології полягає в тому, що світло випромінюється кожним пікселем окремо.

QLED (Quantum-dot Light-Emitting Diode) – технологія, яка має багато спільного з OLED, оскільки в ній також кожен піксель випромінює світло, але в даному випадку за допомогою квантових точок – крихітних фрагментів напівпровідників розміром всього декілька нанометрів [2].

На даний момент у сучасних QLED-телевізорах не самі квантові точки випромінюють світло, а рідкокристалічна підкладка. Але уже в найближчому

майбутньому можливий варіант, що сама квантова точка буде джерелом світла. У такому випадку QLED-телевізори зможуть якнайкраще передавати кольори [3].



Рис. Порівняння кольоропередачі між QLED та OLED дисплеями [4].

У даній роботі досліджується випромінювальні властивості наноструктурованого ZnO, отриманого методом електролітичного синтезу та колоїдного синтезу.

Оксид цинку (ZnO) – широкозонний напівпровідник із шириною забороненої зони 3,36 eV [5] (при 300 K) і енергією зв'язку екситона 60 meV [6]. Даний матеріал може випромінювати світло ультрафіолетового (УФ) та видимого діапазонів.

На сьогоднішній день в УФ області домінують люмінофори на основі GaN, який досі отримують у вигляді тонких шарів, що робить його нетехнологічним для багатьох застосувань. Крім того, цей матеріал є токсичним. У Таблиці 1 наведено порівняння характеристик матеріалів ZnO та GaN, ключових для використання у світловипромінювальних пристроях.

Таблиця 1. Порівняння ZnO та GaN.

	GaN	ZnO
E_g	3,4 еВ	3,36 еВ
Тип зон	Прямозонний	Прямозонний
Кристалічна структура	Вюрцит	Вюрцит
Вартість	~110 – 150 \$/кг	~30 – 40 \$/кг
Токсичність	Токсичний	Нетоксичний
Енергія зв'язку екситона	~20 меВ	~60 меВ

Як можемо бачити з таблиці, ширина забороненої зони нітриду галію при 300 К дорівнює 3,4 еВ [7]. Майже така ж ширина забороненої зони і в оксиді цинку: 3,36 еВ.

Однією з переваг ZnO є те, що він нетоксичний, у порівнянні з GaN. Відомо, що пил GaN є подразником шкіри, очей та легенів [8]. На противагу цьому оксид цинку є абсолютно безпечним для використання.

Енергія зв'язку екситона теж відрізняється в цих матеріалах: у GaN вона становить близько 20 меВ [7], у ZnO – близько 60 меВ. Це в свою чергу свідчить про наступне: вища енергія зв'язку екситона сприяє надзвичайній стабільності екситонів [9]. Також потрібно відмітити, що велика енергія зв'язку екситона у ZnO, яка значно перевищує теплову енергію $k_B T \sim 25$ меВ при кімнатній температурі, робить оксид цинку дуже перспективним матеріалом у створенні нових нанорозмірних світловипромінювальних пристроїв у синьо-ультрафіолетовій області спектра [10].

Варто також звернути увагу на вартість цих двох матеріалів. Зокрема, вартість порошку ZnO у декілька разів менша ніж вартість порошку GaN [11].

Таким чином, усі вищезгадані переваги роблять ZnO перспективним матеріалом для люмінофорів в УФ області.

Перераховані властивості роблять ZnO також цінним для різноманітних інших застосувань: ZnO застосовують для створення прозорих електродів в рідкокристалічних дисплеях, тонкоплівкових транзисторів та світлодіодів.

Оксид цинку також використовується як білий пігмент при виробництві фарб, емалей, паперу, в парфумерії та косметиці. Також ZnO широко застосовується у фармацевтичній промисловості. Тонкі плівки на основі оксиду цинку можуть використовуватися як біологічні сенсори.

Об'єктом досліджень в даній роботі були нанорозмірні порошки оксиду цинку, одержані електролізом водного розчину натрій хлориду без або з поверхнево-активною речовиною (ПАР) ATLAS G3300, у гальваностатичному режимі. Зразки відрізнялися різним часом електролізу та наявністю чи відсутністю ПАР у ростовому розчині.

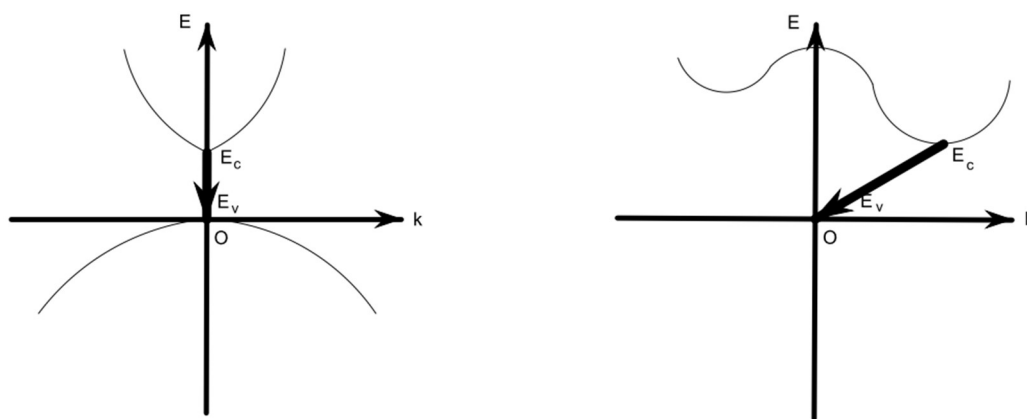
Розділ 1. Структура та оптичні властивості нанокристалічного ZnO

1.1 Оптичні переходи [12]

Серед енергетичних станів найстійкішим є стан з найменшою енергією. Саме тому електрони в напівпровідниках мають тенденцію залишатися в низькоенергетичних станах. Якщо вони збуджуються тепловою енергією, світлом або електронними променями, електрони поглинають цю енергію і переходять у високоенергетичні стани. Переходи електронів зі станів з нижчою енергією у стани з вищою енергією називаються збудженнями. Але високоенергетичні стани не є стабільними. Тому електрон через певний проміжок часу знову повертається у низькоенергетичний стан. Переходи збуджених електронів з високоенергетичних рівнів у стани з низькою енергією називаються релаксаціями.

У напівпровідниках процес релаксації зветься рекомбінацією електронів і дірок. У рекомбінаціях електронів і дірок розрізняють випромінювальні та безвипромінювальні рекомбінації.

Розглянемо переходи електронів із дна зони провідності в максимум валентної зони. Напівпровідник, в якому нижня частина зони провідності і вершина валентної зони розміщені при однаковому хвильовому векторі $\mathbf{k}$, називається прямозонним напівпровідником. Якщо мінімум зони провідності і максимум в зоні валентності спостерігаються при різних значеннях $\mathbf{k}$, то такий матеріал називається непрямоzonним напівпровідником. На Рис 1.1 схематично показано прямі та непрямі переходи.



а)

б)

Рис. 1.1. Прямі (а) та непрямі (б) переходи у напівпровідниках.

При прямих переходах ймовірності переходів визначаються ймовірностями електронних переходів. Інша ситуація у непрямозонних провідників: при непрямих переходах ймовірності переходів визначаються як добуток ймовірності електронного переходу і ймовірності переходу за участі фононів. У результаті ймовірність прямого переходу набагато більше, ніж непрямого. Це означає що прямозонні напівпровідники перевершують напівпровідники з непрямим переходом у світловипромінювальних приладах.

Світловипромінювальні процеси. Люмінесценція – це свічення, яке являє собою надлишок над температурним випромінюванням за умови, що таке надлишкове випромінювання характеризується тривалістю, яка значно перевищує період світлових коливань. Нижче розглянемо класифікацію процесів випромінювання, які залежать від часу життя збудженого стану, методів збудження, енергетичних станів, які пов'язані з переходами.

Час життя. У залежності від часу життя, виокремлюють два світлових випромінювання: флуоресценцію з часом життя $10^{-9} - 10^{-3}$ с і фосфоресценцію з часом життя від 10^{-3} до однієї доби.

Збудження. Люмінесценція, яка відбувається за рахунок оптичного збудження називається фотолюмінесценцією, яка широко використовується

для характеристики матеріалів. Коли енергія фотонів світла збудження ω_1 , а люмінесценції ω_2 , люмінесценція з $\omega_2 < \omega_1$ зветься стоксовою люмінесценцією, а у випадку $\omega_2 > \omega_1$ – антистоксовою люмінесценцією. Люмінесценція, яка виникла внаслідок електричного збудження, називається електролюмінесценція. Варто також відмітити, що люмінесценція, яка виникає при інжекції струму називається електролюмінесценцією інжекційного типу. Така люмінесценція використовувалась для світловипромінювальних діодів і напівпровідникових лазерів або лазерних діодів. У таких оптичних приладах інжекційного типу носії інжектуються в активні шари за рахунок прямого зміщення через рп-переходи. Варто сказати, що інжекція струму також вважається збудженням, тому що в такому випадку генерується багато електронів з великою енергією. Люмінесценція, яка виникла при бомбардуванні електронним пучком, зветься катодолюмінесценцією; вона використовується для характеристики матеріалів. Світіння, яке індуковане механічним впливом, зветься триболюмінесценцією, а при термічному впливі – термолюмінесценцією. Люмінесценція, яка виникає при перебігу хімічної реакції називається хемілюмінесценція.

Стани, між якими відбуваються оптичні переходи. На Рис. 1.2 продемонстровано процеси випромінювання світла між різними енергетичними станами. Це такі процеси: зона-зонна рекомбінація, екситонна рекомбінація та випромінювання за участю домішок.

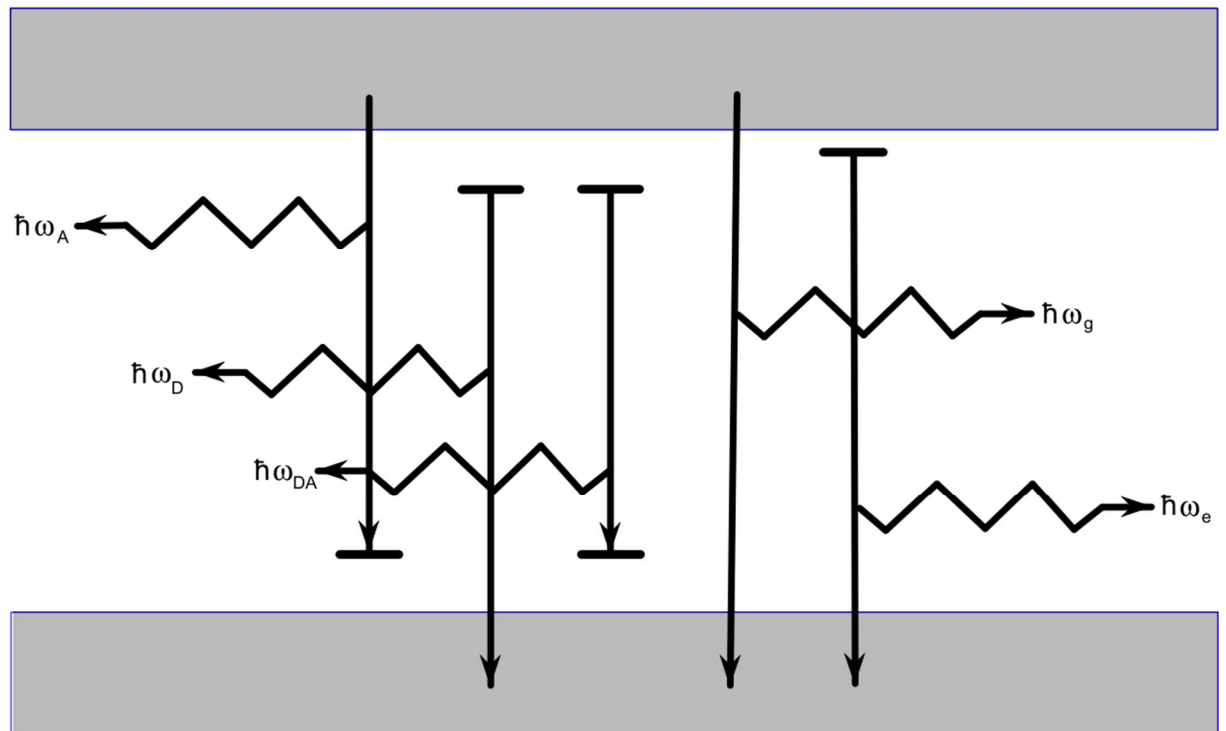


Рис. 1.2. Світлові процеси випромінювання.

При зона-зонних переходах відбувається рекомбінація електронів із зони провідності з дірками із валентної зони. Випромінювання світла характеризується енергіями фотона, близькими за величиною до ширини забороненої зони. Таке крайове випромінювання смуги використовується в переважній більшості світлодіодів на основі напівпровідників III–V групи. Екситонне випромінювання – це рекомбінація електрон-діркової пари, зв’язаної кулонівською взаємодією. При випромінюванні за участю домішкових рівнів відбувається рекомбінація електронів з донорних рівнів з дірками у валентній зоні або рекомбінація електронів з дірками з акцепторних рівнів, а у випадку донорно-акцепторного випромінювання відбувається рекомбінація електрона на донорному рівні і дірки на акцепторному рівні.

1.2 Структура та фотолюмінесценція об'ємного ZnO

Об'ємний ZnO існує у трьох кристалічних модифікаціях: структура типу цинкової обманки, кам'яної солі та вюрцит. У структурі вюрциту атоми розташовані наступним чином: кожен Zn^{2+} по кутах тетраедра оточений чотирма O^{2-} і навпаки. Таке розташування зумовлює полярну симетрію вздовж напрямку гексагональної осі. На Рис. 1.3 представлені кристалічні ґратки різних кристалічних модифікацій оксид цинку [13].

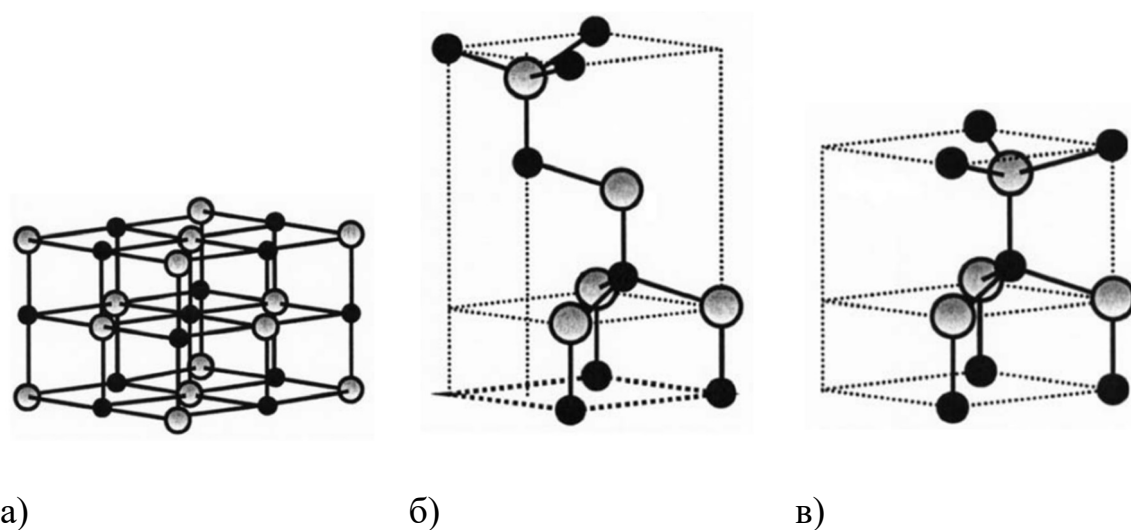


Рис. 1.3. Кристалічна структура трьох кристалічних модифікацій об'ємного ZnO: а) структура кам'яної солі, б) структура цинкової обманки, в) вюрцитна структура.

Для вюрцитної структури, параметри решітки при кімнатній температурі дорівнюють наступним значенням: $3.25 \text{ \AA}$ для параметра a , $5.2 \text{ \AA}$ для параметра c . Відношення $\frac{c}{a}$ дорівнює 1.6 [13]

На Рис. 1.4 зображена зонна структура ZnO. З Рис. 1.4 видно, що дно зони провідності і вершина валентної зони розміщені у центрі зони Бріллюена, тобто, ZnO є прямозонним напівпровідником.

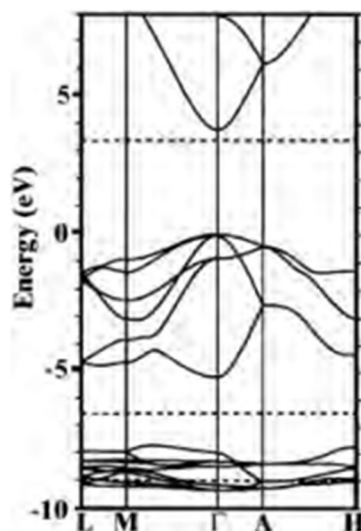


Рис. 1.4. Структура смуг LDA об'ємного вюрциту ZnO, розрахована за допомогою псевдопотенціалів [8].

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

- Ультрафіолетова люмінесценція (370-380 нм) – пов'язана з екситонною рекомбінацією [14].
- Близькокрайова ультрафіолетова люмінесценція (380 нм) – пов'язана з рекомбінацією донорно-акцепторних пар [15].
- Зелена люмінесценція (500-530 нм) – пов'язана з дефектами в кристалічній ґратці. Переважна більшість авторів стверджують, що це випромінювання пов'язане з кисневими вакансіями та поверхневими дефектами [16]. Але існують й інші тлумачення виникнення зеленої смуги: у роботі [13] це випромінювання пояснюється переходом електрона з донорного рівня поблизу зони провідності до валентної зони. У роботі [17] зелена люмінесценція пояснюється переходом електрона з донорного

рівня біля зони провідності до глибокого акцепторного рівня вакансії цинку.

- При легуванні об'ємного ZnO різними домішками в спектрі люмінесценції виникають нові максимуми: наприклад, якщо легування відбувається йонами Li, у спектрі люмінесценції з'являється жовта смуга з максимумом на 570 нм [13].

1.3 Характеристики та особливості випромінювання наноструктурованого ZnO

Для наноструктурованого ZnO характерні дві смуги випромінювання: в ультрафіолетовій області спектра та у видимій області спектра. Крайова фотолюмінесценція, яка спостерігається в УФ області, виникає внаслідок рекомбінації екситонів. Згідно до сучасних уявлень, зелена смуга фотолюмінесценції виникає внаслідок рекомбінації фотозбудженої дірки з електронами, які локалізовані на вакансіях кисню [18, 19, 20]. Варто зазначити, що крайова фотолюмінесценція більш вузька ніж смуги видимого діапазону.

В роботах багатьох дослідників аналізується взаємозв'язок між розмірами наночастинок оксиду цинку та їх фотолюмінесцентними характеристиками. У роботі [21] очікувалося, що зменшення розмірів наночастинок ZnO послугує до збільшення інтенсивності видимого випромінювання. Також у цій роботі зазначено, що очікувався контроль довжини хвилі випромінювання, якого можна досягнути за допомогою поєднання квантово-розмірного ефекту, збільшення площі поверхні та збільшення концентрація вакансій кисню. У роботі [21] було досліджено спектри випромінювання наночастинок ZnO, які відрізнялися розміром. Люмінесценцію даних наночастинок збуджували світлом в ультрафіолетовій області спектра та у видимій області спектра. Спостерігалася наявність

фотолюмінесценції тільки при збудженні в УФ області. Варто також сказати, що колір випромінювання наночастинок ZnO з розміром 2,5 нм залежав від довжини збуджуючого світла. При збудженні світлом з довжиною хвилі 312 нм колір випромінювання сприймався як зелений, а при збудженні світлом з довжиною хвилі 254 нм колір випромінювання сприймався як синій. Варто також додати, що була простежена закономірність зростання інтенсивності випромінювання при зменшенні розмірів наночастинок [20]. У спектрі фотолюмінесценції наночастинок ZnO дуже маленьких розмірів можна виділити дві смуги. Максимум першої смуги становить 505 нм, а максимум другої смуги становить 465 нм. У роботі [21] «синій» зсув положення дефектної смуги фотолюмінесценції було пояснено квантово-розмірним ефектом.

1.4 Застосування світловипромінювального нано-ZnO

Світлодіоди, виготовлені на основі ZnO, привернули велику увагу на сьогоднішній день. Таким чином ZnO складає велику конкуренцію люмінофорам на основі інших напівпровідників, які випромінюють у ближній та середній ультрафіолетовій областях [22].

У роботі [23] описано виготовлення і роботу світлодіодів Шотткі з нанодротів ZnO. На верхні кінці масивів нанодроти оксиду цинку наносили золото. Для таких пристроїв спостерігали при високих струмах зміщення екситонну люмінесценцію з центром на 380 нм. Інтенсивність УФ-випромінювання зростала при подальшому збільшенні струму збудження. Ця характеристика чітко продемонструвала дію екситонного УФ світлодіода та продемонструвала, що пристрої Шотткі з ZnO є перспективними для створення УФ-світлодіодів.

Окрім нанодротів, органічні світлодіоди ZnO також були зроблені з наночастинок ZnO. У роботі [24] дослідники об'єднали вирощені в паровій

фазі наночастинки ZnO, діаметр яких складав 90 нм, з N,N'-дифеніл-N,N'-bis(3-метилфеніл)-1, 1'-біфеніл-4, 4'-діамін: поліметилметакрилат для виготовлення гібридного світлодіоду ZnO. Органічний компонент, який змішаний з поліметилметакрилатом, представляє собою матеріал для транспорту дірок. Цікавою властивістю такої суміші є те, що при спіновому покритті (процедура, яка використовується для нанесення однорідних тонких плівок на плоскі підкладки) вона розділяється на шар наночастинок оксиду цинку і шар, в якому відбувається транспорт дірок. Пристрій був виготовлений методом спінового покриття суміші ZnO і суміші транспортування дірок на скляній підкладці, яка покрита оксидом індію-олова. Після етапу відпалу для видалення будь-яких залишкових молекул розчинника, алюмінієву плівку товщиною 200 нм термічно напилювали зверху. Алюмінієва плівка слугувала катодом світлодіоду та заднім відбивачем. З таким діодом спостерігалася хороша поведінка випрямлення з напругою 4 В. При збільшенні прямої напруги приблизно до 7 В спостерігалася чітка електролюмінесценція з центром на 392 нм.

Особливої популярності також почали набирати світлодіоди на квантових точках. Розмір квантових точок дуже малий: від 2 до 20 нм. Кристаліти таких розмірів не здатні проявляти сильні ефекти квантового обмеження (квантове обмеження виникає, коли вільний рух електронів в одному з напрямків виявляється обмеженим потенціальними бар'єрами, що утворюють наноструктуру, в якій ці електрони перебувають). Квантові точки ZnO можуть бути синтезовані двома способами: хімічним (золь-гель) та фізичним (іонна імплантація). Спектр випромінювання цього матеріалу має два характерні піки: короткохвильовий ближній пік в УФ області та довгохвильовий зелений пік, який пов'язаний з різними структурними дефектами в точках. Положення першого піку можна змінити варіюючи розміри квантових точок. Завдяки цій зміні можна отримувати УФ-випромінювання на бажаній довжині хвилі в області від 360 до 400 нм. Варто також зазначити, що використання квантових точок пов'язано з наступними

факторами: по-перше, ці точки можна використовувати в якості внутрішнього світловипромінювального шару, коли вони інтегровані в структуру світлодіодів; по-друге, квантові точки можуть використовуватися як зовнішній люмінофор при нанесенні поверх синіх або ультрафіолетових світловипромінювальних пристроїв [22].

Оксид цинку також використовується у якості біосенсору. Біосенсор – це гібридний аналітичний прилад, який складається з біоселективного елемента і фізичного перетворювача, що трансформує біохімічний сигнал в електричний. ZnO завдяки своїм характеристикам є чудовим біосенсором, який здатен виявляти біомолекули, доставляти ліки, лікувати рак. Монокристалічний стан оксиду цинку слугує росту наноструктурованих поверхонь, які мають унікальні наноморфологічні і функціональні властивості для виявлення біомолекул [25].

Розділ 2. Експериментальні дослідження ZnO, отриманого методом електролітичного синтезу, та ZnO, отриманого методом колоїдного синтезу

2.1. Експериментальні установки для дослідження спектрів фотолюмінесценції

Дослідження випромінювальних властивостей отриманих зразків проводилися на двох сучасних установках. Вимірювання фотолюмінесценції при потужному монохроматичному збудженні (з використанням лазерів та лазерних світлодіодів) проводилися за допомогою установки на базі спектрометра МДР-23. Нижче схематично зображена спектроскопічна установка.

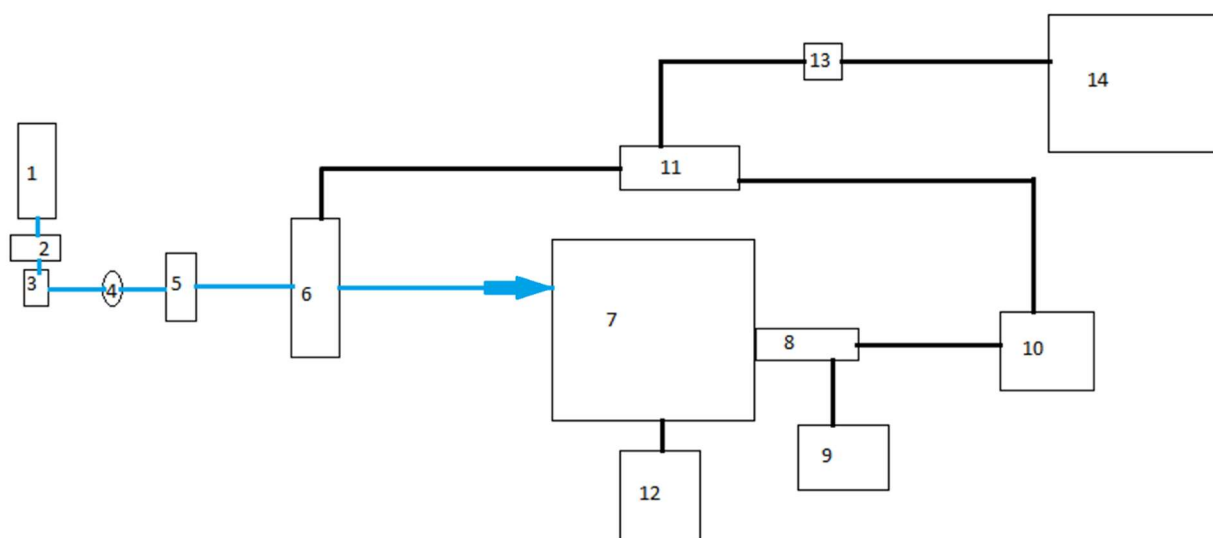


Рис. 2.1. Схема лабораторної установки для дослідження фотолюмінесценції.

1 – світлодіод (або лазерний світлодіод), 2 – світлофільтр, 3 – досліджуваний зразок, 4 – лінза, 5 – світлофільтр, 6 – модулятор, 7 – МДР, 8 – ФЕП-100, 9 – блок живлення ФЕП, 10 – селективний нановольтметр, 11 – синхронний детектор, 12 – блок розгортки монохроматора, 13 – інтерфейсний пристрій, 14 – персональний комп'ютер.

За допомогою японського спектрофлуориметра Shimadzu RF-1501, який дозволяє проводити вимірювання спектрів при збудженні світлом в більш широкому діапазоні довжин хвиль, проводилися більш детальні дослідження спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції. Принцип дії установки заснований на перетворенні світлового потоку випромінювання рідких та твердих речовин у аналоговий електричний сигнал з наступним перетворенням і обробкою цього сигналу в цифровій формі. Спектрофлуориметр RF-1501 сконструйований у вигляді моноблоку, який включає аналізатор і процесор з дисплеєм, який дозволяє автоматизувати процедуру встановлення режимних параметрів і проведення вимірів. Джерелом світла в цьому спектрофлуориметрі служить ксенонова лампа.



Рис. 2.2. Спектрофлуориметр Shimadzu RF-1501.

2.2. Електролітичний метод отримання наноструктурованого ZnO [26]

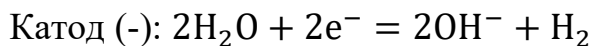
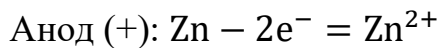
Нанорозмірні частинки оксиду цинку одержані електролізом водного розчину натрій хлориду без або з поверхнево-активною речовиною ATLAS G3300. NaCl, ATLAS G3300 і сечовина були вироблені Sigma-Aldrich. Електроліз відбувався у гальваностатичному режимі. Під час електролізу використовувалися два електроди. Перший електрод – сталевий катод із площею поверхні 5 см². Другий електрод – цинковий анод-брусочок із площею поверхні 25 см². Електроліз проходив за температури 90° С. Як джерело живлення постійного струму використовувався прилад Б5-46. Через розчин електроліту пропускали постійний струм силою 2,5 А. Синтезований ZnO був декантований, та промитий дистильованою водою. Далі розчин витримували добу в сушильній шафі за температури 50° С.



Рис. 2.3. Прилад для електрохімічного синтезу нанорозмірних частинок [26,27].

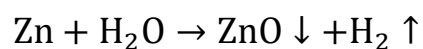
Зразки для досліджень отримані при використанні різних режимів синтезу, а саме: вони відрізняються тривалістю електролізу, наявністю або відсутністю ПАР. На Рис.2.3 зображена установка для синтезу.

Процеси, які відбуваються на електродах при електролітичному синтезі:



У результаті реакції, біля катода виділяється водень. Анод розчиняється, й біля нього відразу починають утворюватися частинки білого кольору, які осідають на дно.

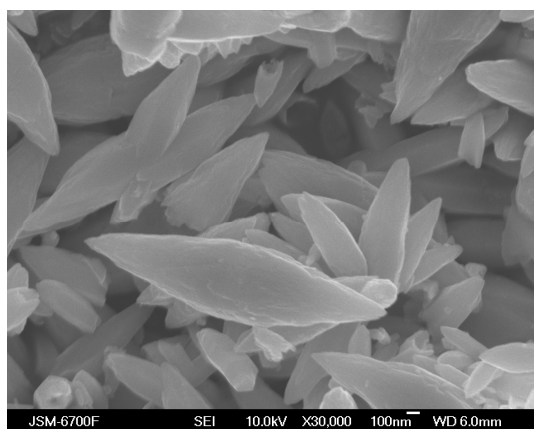
Електроліз проходить за сумарною хімічною реакцією:



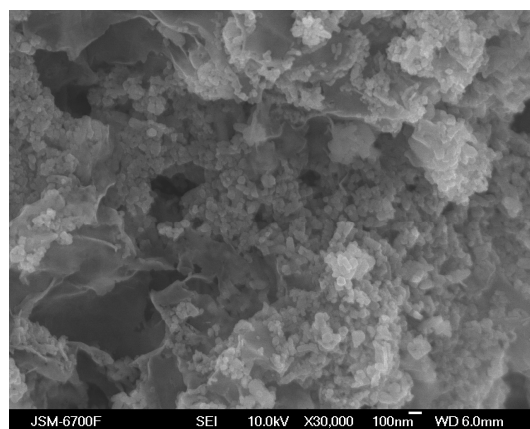
У результаті отримали наступні зразки:

№ зразка	Густина струму i , $\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$	Час, хв	Напруга U , В	Вміст ATLAS G 3300, г/л
1	0,5	5	6,4-6,5	0
A1	0,5	5	8,5-9,0	1,0
3	0,5	15	6,8-6,9	0
A3	0,5	15	7,3-7,5	1,0
5	0,5	25	7,2-5,6	0
A5	0,5	25	7,1-7,4	1,0
9	0,5	45	6,5-5,6	0
A9	0,5	45	7,3-6,5	1,0

Також було проведено дослідження отриманих порошків методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) [27]:



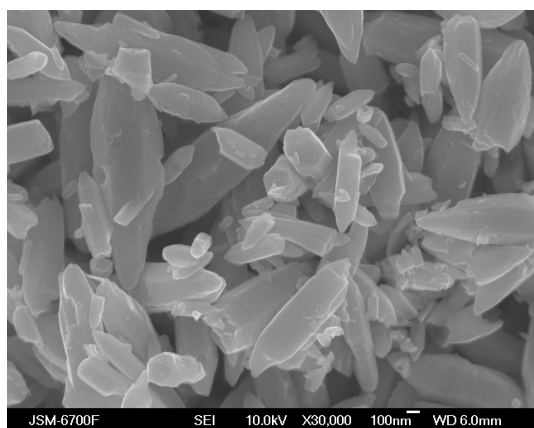
а)



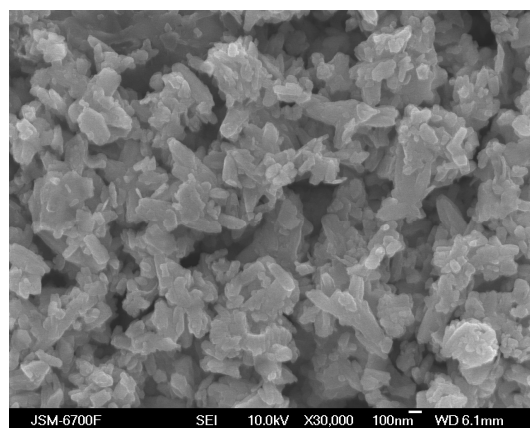
б)

Рис. 2.4 [27]. СЕМ зображення для зразків: а) 1; б) А1.

Можна помітити на Рис.2.4 чіткі кристалічні форми. За розміром частинки оксиду цинку в зразках є нанорозмірними [27]. Варто також відмітити, що додавання ПАР (Рис. 2.4 (б)) впливає на розмір наночастинки: додавання поверхнево-активної речовини у розчин електроліту призводить до формування набагато дрібніших частинок [27]. Таким чином, ПАР ATLAS G3300 виступає у ролі стабілізатора розміру частинок.



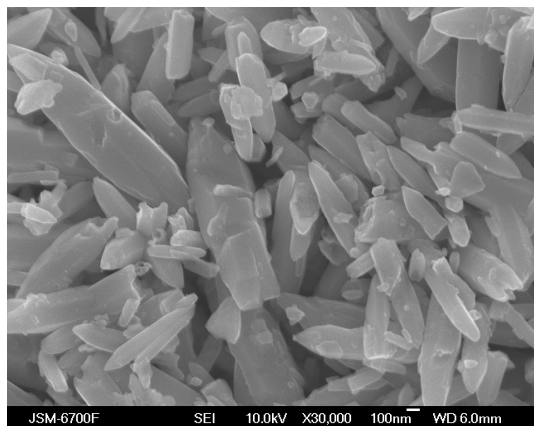
а)



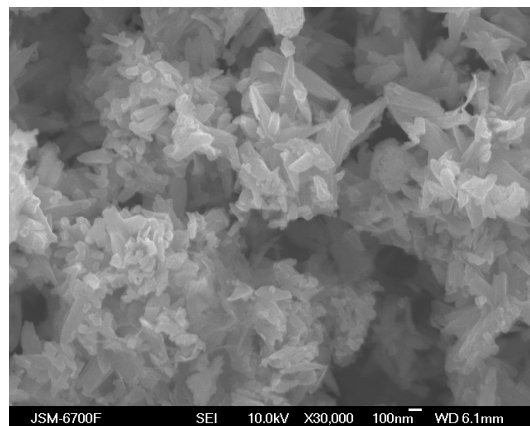
б)

Рис. 2.5 [22]. СЕМ зображення для зразків: а) 3; б) А3.

Порівнюючи Рис. 2.4. (а) з Рис. 2.5. (а) можна помітити, що збільшення часу електролізу сприяє збільшенню товщини частинок. Додавання ПАР ATLAS G3300 також призводить до одержання дрібніших частинок.

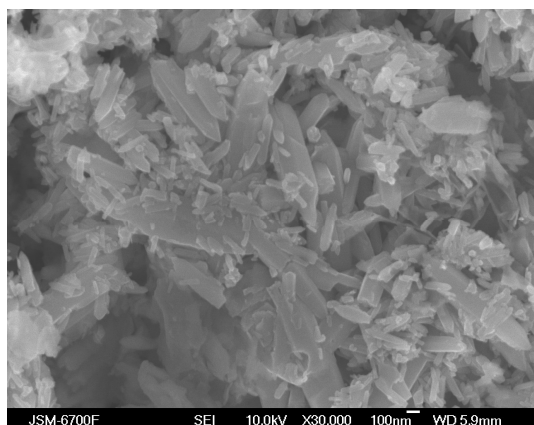


а)

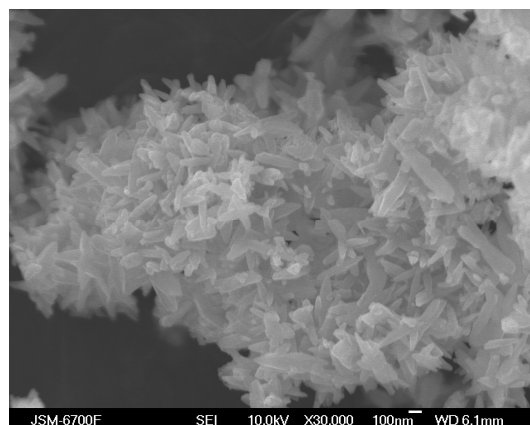


б)

Рис. 2.6 [22]. СЕМ зображення для зразків: а) 5; б) А5.



а)



б)

Рис. 2.7 [22]. СЕМ зображення для зразків: а) 9; б) А9.

Аналізуючи СЕМ-зображення, чітко прослідковується збільшення товщини частинок зі збільшенням часу електролізу від 5 до 25 хвилин. Подальше збільшення тривалості електролізу майже не впливає на товщину частинок.

Можна також помітити, що нестабілізовані частинки ZnO мають форму пластин, ширшу посередині та загострену по краях.

Додавання стабілізатора суттєво покращує результати двохелектродного електроосадження ZnO. Крім простоти, низької вартості методу, можна також керувати формою та розміром частинок ZnO, які синтезовані електрохімічним шляхом. Зокрема, ATLAS G3300 є стабілізатором для виготовлення наностержнів ZnO однакового розміру довжиною від 100 до 200 нм.

2.3. Випромінювальні характеристики ZnO, отриманого методом електролітичного синтезу

На Рис. 2.8 показані спектри фотолюмінесценції зразка 1 та зразка A1. Час електролізу зразків 1 та A1 становить 5 хвилин. Зразок 1 відрізняється від A1 тим, що при виготовленні зразка A1 у розчин електроліту було додано ПАР. Обидва типи спектрів отримані при збудженні світлом з довжиною хвилі 320 нм.

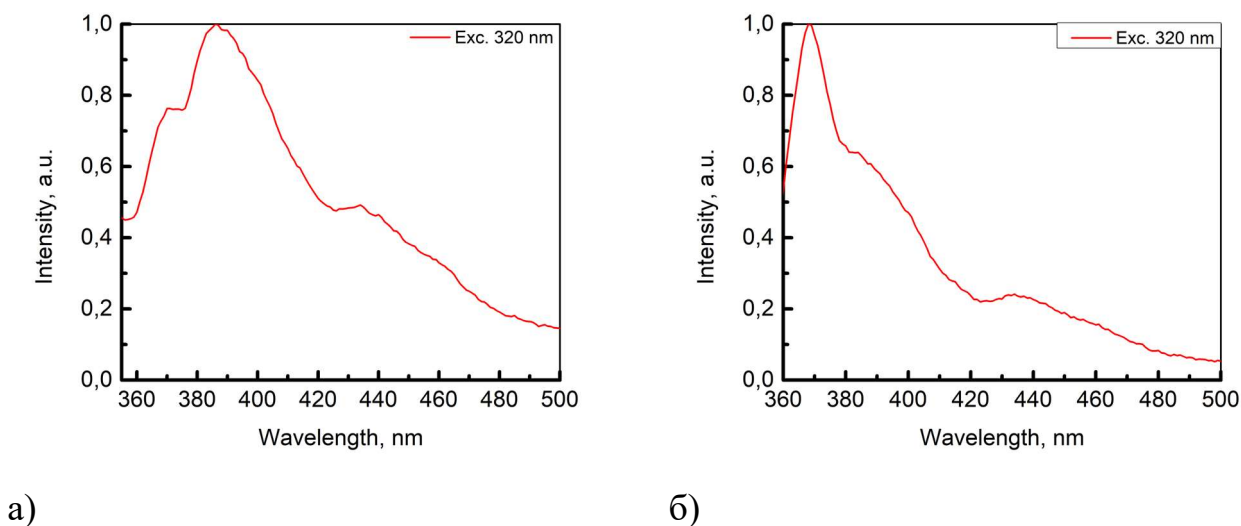


Рис. 2.8. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO, отриманих методом електролітичного синтезу: а) зразок 1; б) зразок A1. Довжина хвилі збуджуючого світла: 320 нм.

З Рис. 2.8 (а) видно, що при довжині хвилі збуджуючого світла 320 нм, пік випромінювання зразка 1 знаходиться на довжині хвилі 386 нм, а з Рис. 2.8 (б)

видно, що при довжині хвилі збуджуючого світла 320 нм, пік випромінювання зразка А1 знаходиться на довжині хвилі 372 нм. Тобто, застосування ПАР в процесі електролітичного синтезу призводить не лише до зменшення середніх розмірів нанокристалітів, а й до «синього» зсуву максимуму смуги фотолюмінесценції.

Також були досліджені спектри фотолюмінесценції зразка 3 та зразка А3. На Рис. 2.9 представлені одержані спектри. Час електролізу зразків 1 та А1 становить 15 хвилин. Обидва типа спектрів отримані при збудженні світлом з довжиною хвилі 320 нм.

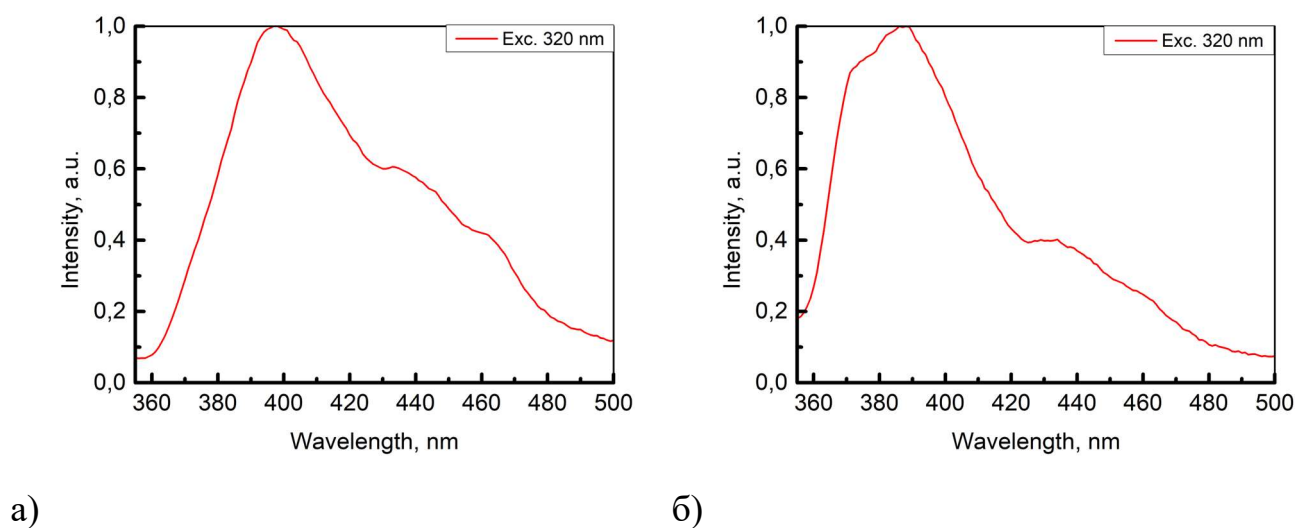


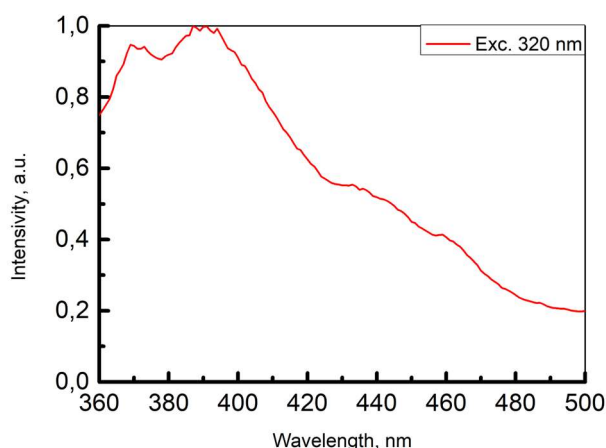
Рис. 2.9. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO, отриманих методом електролітичного синтезу: а) зразок 3; б) зразок А3. Довжина хвилі збуджуючого світла: 320 нм.

На Рис. 2.9 (а) представлені спектри люмінесценції зразка 3. Зразок збуджували світлом з довжиною хвилі 320 нм; видно, що при довжині хвилі збуджуючого світла 320 нм, пік випромінювання знаходиться на довжині хвилі 400 нм.

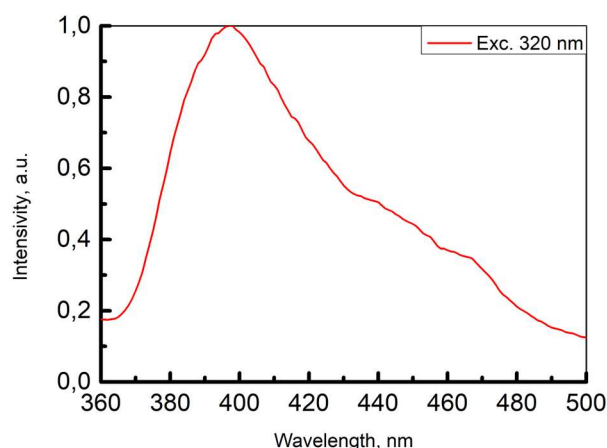
На Рис. 2.9 (б) представлені спектри люмінесценції зразка А3; видно, що при довжині хвилі збуджуючого світла 320 нм, пік випромінювання знаходиться на довжині хвилі 390 нм. Тобто, і у цьому випадку застосування ПАР в процесі електролітичного синтезу призводить і до зменшення середніх розмірів

нанокристалітів, і до «синього» зсуву максимуму смуги фотолюмінесценції. Така спостережена нами зміна положення максимуму люмінесценції, хоча і корелює зі зменшенням середніх розмірів кристалітів, не може бути пояснена проявом квантово-розмірного розширення забороненої зони. Це пояснення не можна застосовувати, оскільки середні розміри кристалів і в зразках, вирощених без участі ПАР, і в зразках, вирощених із застосуванням ПАР, є достатньо великими, а саме, істотно більшими за борівський радіус екситона в ZnO.

Були також проведені дослідження спектрів фотолюмінесценції зразків 5, A5 та 9, A9. Час електролізу зразків 5 та A5 становить 25 хвилин. Для зразків 9 та A9 електроліз тривав 45 хвилин. Спектри отримані при збудженні світлом з довжиною хвилі 320 нм.



а)

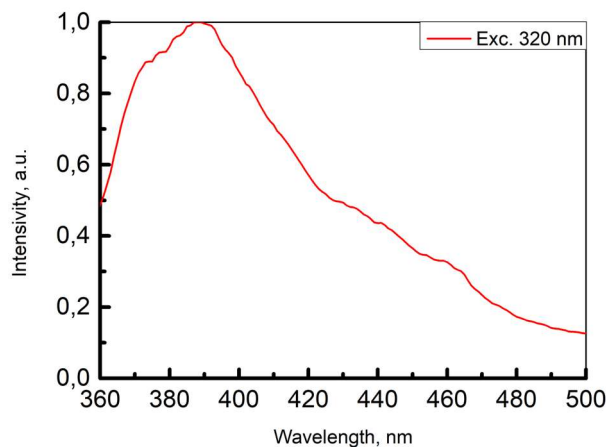


б)

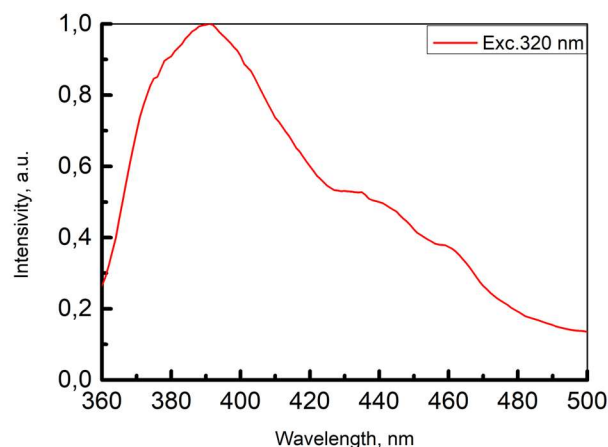
Рис. 2.10. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO, отриманих методом електролітичного синтезу: а) зразок 5; б) зразок A5. Довжина хвилі збуджуючого світла: 320 нм.

На Рис. 2.10 (а) представлені спектри люмінесценції зразка 5. Зразок збуджували світлом з довжиною хвилі 320 нм; видно, що при довжині хвилі збуджуючого світла 320 нм, пік випромінювання знаходиться на довжині хвилі 387 нм.

На Рис. 2.10 (б) представлені спектри люмінесценції зразка А5; видно, що при довжині хвилі збуджуючого світла 320 нм, пік випромінювання знаходиться на довжині хвилі 398 нм.



а)



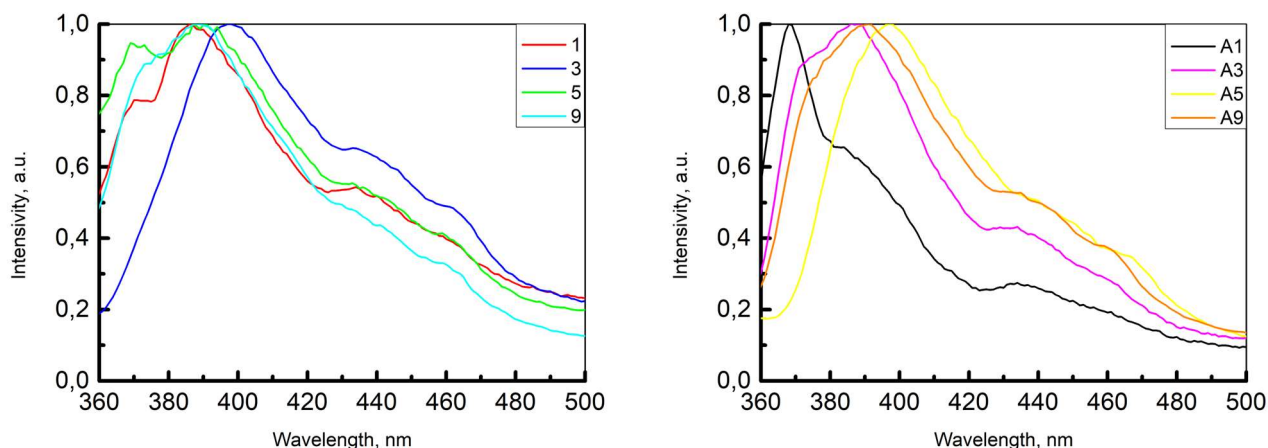
б)

Рис. 2.11. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO, отриманих методом електролітичного синтезу: а) зразок 9; б) зразок А9. Довжина хвилі збуджуючого світла: 320 нм.

На Рис. 2.11 (а) представлені спектри люмінесценції зразка 9. Зразок збуджували світлом з довжиною хвилі 320 нм; видно, що при довжині хвилі збуджуючого світла 320 нм, пік випромінювання знаходиться на довжині хвилі 388 нм.

На Рис. 2.11 (б) представлені спектри люмінесценції зразка А9; видно, що при довжині хвилі збуджуючого світла 320 нм, пік випромінювання знаходиться на довжині хвилі 391 нм.

Для проведення порівняння, зобразимо спектри різних зразків на одному графіку.



а)

б)

Рис. 2.12. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO, отриманих методом електролітичного синтезу: а) зразки 1, 3, 5, 9; б) зразки A1, A3, A5, A9. Довжина хвилі збуджуючого світла: 320 нм.

З Рис. 2.12 (а) видно, зростання часу електролізу справляє помітний вплив на випромінювання лише за коротких тривалостей електролізу. Починаючи з 15-хвилинної тривалості електролізу, зростання часу електролізу не впливає на положення піку фотолюмінесценції. Додавання ПАР (Рис. 2.12 (б)) істотно впливає на положення піку випромінювання лише при малих тривалостях електролізу («синій» зсув максимуму смуги фотолюмінесценції).

2.4. Порівняння з випромінювальними характеристиками ZnO, отриманого методом колоїдного синтезу

Для порівняння світловипромінювальних властивостей ZnO, одержаного методом електролітичного синтезу, з іншими, більш традиційними матеріалами, нами також були дослідженні наночастинки ZnO, отриманого стандартним методом колоїдного синтезу [28].

Наші колоїдні розчини наночастинок ZnO були синтезовані наступним чином. Безводний ацетат цинку (II), диметилсульфоксид (ДМСО), водний розчин

$N(C_2H_5)_4OH$ (20 w%), тетраетилортосилікат, полівініловий спирт поставлялися Sigma-Aldrich. Колоїдні наночастинки ZnO були синтезовані в результаті реакції між $Zn(CH_3COO)_2$ ($ZnAc_2$) та гідроксидом тетраетиламонію NEt_4OH у ДМСО за тиску та температури навколишнього середовища. Синтез проводився за наступних умов: 0,2 mL 1.0 M $ZnAc_2$ розводили в 9,65 mL ДМСО, а потім додавали 0,15 mL водного розчину $N(C_2H_5)_4OH$ (20 w%). Все це відбувалося при інтенсивному перемішуванні.

Після синтезу колоїдні розчини ZnO піддавали термічній обробці за температури $60^\circ C$ протягом часу, який варіювався від 1 до 120 хвилин. Подальший ріст наночастинок контролювали додаванням сумішей $2 \cdot 10^{-2}$ M тетраетилортосилікату та $2 \cdot 10^{-2}$ M NEt_4OH при інтенсивному перемішуванні з утворенням наноструктурованого ядра-оболонки $ZnO - SiO_2$ [28].



Рис. 2.13. Розчин наночастинок ZnO , виготовлений методом колоїдного синтезу.

Варто відмітити, що дані наночастинки ZnO досліджувалися безпосередньо в колоїдному розчині, на той час, як наночастинки ZnO , отримані методом електролітичного синтезу, досліджувалися у вигляді твердих порошків.

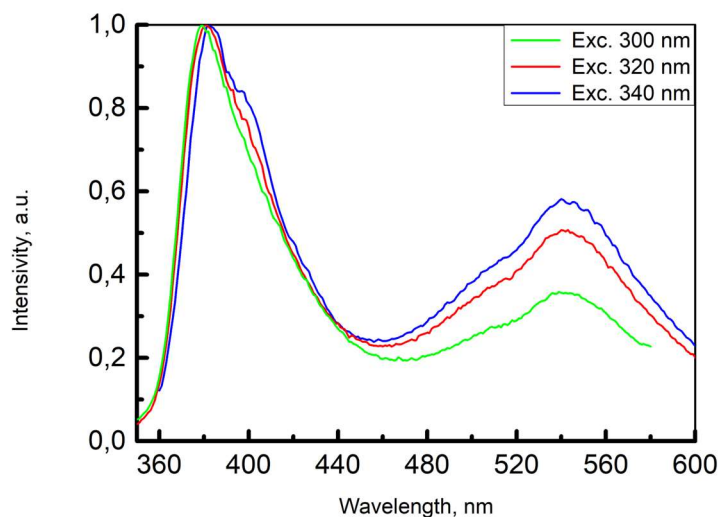


Рис. 2.14. Спектри фотолюмінесценції для ZnO, отриманого методом колоїдного синтезу. Довжини хвиль збуджуючого світла: 300, 320, 340 нм.

На Рис. 2.14. представлені спектри люмінесценції ZnO, отриманого методом колоїдного синтезу. Фотолюмінесценцію отримували при збудженні світлом з довжинами хвиль 300, 320 і 340 нм. Видно, що при довжині хвилі збуджуючого світла 300 нм, пік близькокрайового випромінювання (вузька й інтенсивніша смуга) знаходиться на довжині хвилі 378 нм; менш інтенсивна та більш широка смуга спостерігається на довжині хвилі 540 нм. При довжині хвилі збуджуючого світла 320 нм, пік випромінювання (вузька й інтенсивніша смуга) знаходиться на довжині хвилі 380 нм; менш інтенсивна та більш широка смуга знаходиться на довжині хвилі 540 нм. При довжині хвилі збуджуючого світла 340 нм, пік випромінювання (вузька й інтенсивніша смуга) знаходиться на довжині хвилі 383 нм; менш інтенсивна та більш широка смуга знаходиться на довжині хвилі 540 нм.

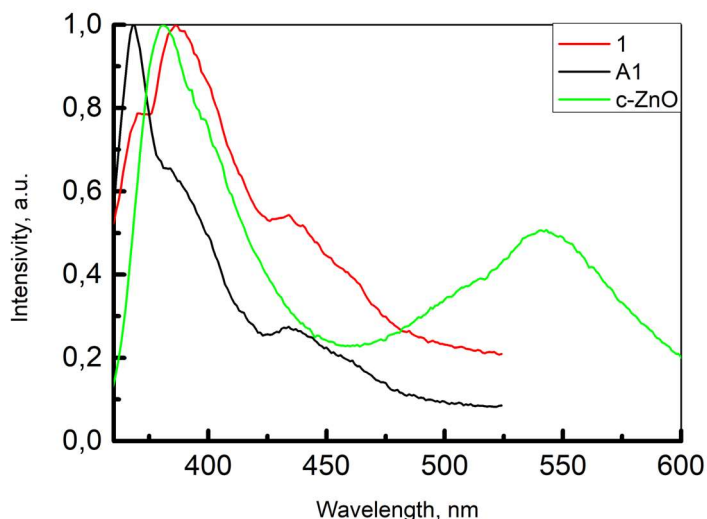


Рис. 2.15. Спектри фотолюмінесценції для ZnO, отриманого методом колоїдного та електролітичного синтезу (зразок 1 та A1). Довжина хвилі збуджуючого світла: 320 нм.

Як можна побачити з Рис. 2.15, у спектрах для зразків, отриманих методом електролітичного синтезу відсутня менш інтенсивна та більш широка смуга на довжині хвилі 540 нм, яка спостерігається у ZnO, виготовленого більш традиційним методом. Спостереження широкої довгохвильової смуги випромінювання свідчить про достатньо високу концентрацію глибоких дефектів в матеріалі, отриманому колоїдним методом. Тобто, можна стверджувати, що дефектність ZnO, отриманого методом електролітичного синтезу менша, ніж дефектність ZnO, виготовленого колоїдним синтезом.

Основні результати і висновки

Основні результати проведених експериментальних досліджень:

1. Вперше досліджена люмінесценція ZnO, отриманого методом електролітичного синтезу.
2. У ZnO, отриманого методом електролітичного синтезу, спостерігається крайова фотолюмінесценція і практично відсутня характерна більш довгохвильова дефектна люмінесценція.
3. Із порівняння випромінювальних характеристик двох типів матеріалів можна зробити висновок, що вміст глибоких дефектів в ZnO, отриманому методом електролітичного синтезом менший, ніж ZnO, виготовленому методом колоїдного синтезу.

Окрім меншого вмісту дефектів в ZnO, можна ще відмітити інші переваги методу електролітичного синтезу. При синтезі наноб'єктів методами колоїдної хімії наночастинки ZnO отримують в розчинах. А для використання в фотоніці та оптоелектроніці потрібно отримати твердотільний матеріал. Тому колоїдні розчини або висушують, щоб отримати порошки наночастинок, або наночастинки одразу вирощують у полімерних або пористих матрицях, або висушені наночастинки інкорпоруєть у різноманітні органічні або неорганічні матриці. Слід зауважити, що в результаті навіть простого висушування порошку (тобто без застосування термообробок) може руйнуватись оболонка навколо наночастинок, яка забезпечує її стабільність, таким чином в результаті висушування наночастинок можуть «злипатись», формуючи при цьому агрегати різних розмірів.

Перевагою синтезу наночастинок ZnO методом електролізу є формування твердотільних наноб'єктів із визначеними стабільними параметрами (розміри та форма). Це дозволяє використовувати отриманий матеріал без додаткового інкорпорування його в матрицю, або використання іншого способу стабілізації. До того ж за допомогою такого методу можна

отримати велику кількість порошку, що є перевагою при впровадженні такого методу в промисловість.

Список використаних джерел

1. Surendiran, A., Sandhiya, S., Pradhan, S. C., Adithan, C. Novel applications of nanotechnology in medicine // Indian Journal of Medical Research. – 2009. – №130(6). – P. 689-701.
2. QLED или OLED: какая технология лучше? *[Електронний ресурс]* – Режим доступу до ресурсу: <https://www.audiomania.ru/content/art-5229.html> – Назва з екрану.
3. QLED vs. OLED: What's the difference between these types of TV? *[Електронний ресурс]* – Режим доступу до ресурсу: <https://www.cnet.com/tech/home-entertainment/qled-vs-oled-samsung-and-lg-tv-technologies-explained/> – Назва з екрану.
4. Телевизоры QLED пользуются большим спросом, чем телевизоры OLED *[Електронний ресурс]* – Режим доступу до ресурсу: <https://www.ixbt.com/news/2019/09/26/televizory-qled-polzujutsja-bolshim-sprosom-chem-televizory-oled.html> – Назва з екрану.
5. Денисов, Н. М., Чубенко, Е. Б., Бондаренко, В. П., Борисенко, В. Е. Оптические свойства многослойных золь-гель пленок оксида цинка // Физика и техника полупроводников. – 2018. – №52(6). – С. 575-580.
6. Coleman V. A., Jagadish C. Basic Properties and Applications of ZnO // ResearchGate. – 2006. – P. 1-21.
7. Muth J. F., Lee J. H., Shmagin I. K., Kolbas R. M., Casey Jr. H. C., Keller B. P., DenBaars S. P. Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements // Applied Physics Letters. – 1997. – №71(18). – P. 2572-2574.
8. Shenai-Khatkhate D. V., Goyette R. J., DiCarlo Jr R. L., Dripps G. Environment, health and safety issues for sources used in MOVPE growth of compound semiconductors // Journal of Crystal Growth. – 2004. – №272(1-4). – P. 816-821.
9. Chen Y., Bagnall D. M., Koh H. J., Park K. T., Hiraga K., Zhu Z., Yao T. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization // Journal of Applied Physics. – 1998. – №84(7). – P. 3912-3918.

10. Johnson J. C., Yan H., Yang P., Saykally R. J. Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides // The journal of physical chemistry B. – 2003. – №107(34). – P. 8816-8828.
11. High Purity 99,99% GaN powder price Gallium Nitride Powder [*Электронный ресурс*] – Режим доступа до ресурсу: https://www.alibaba.com/product-detail/High-Purity-99-99-GaN-powder_60744349706.html – Назва з екрану.
12. Numai T. Fundamentals of semiconductor lasers // Fundamentals of Semiconductor Lasers. – 2015. – P.89-186.
13. Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A. Reshchikov M., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Applied Physics. – 2005. – №98. – P.1-103.
14. Burova L.I., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Preparation and properties of ZnO nanoparticles in the mesoporous silica matrix // Superlattices and Microstructures. – 2006. – №39. – P. 257-266.
15. Yang T.L., Zhang D.H., Ma J., Ma H.L., Chen Y. Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r.f. magnetron-sputtering // Thin Solid Films. – 1998. – №326. – P. 60-62.
16. Chang H. J., Chen Y. F., Lin H. P., Mou C. Y. Strong visible photoluminescence from SiO₂ nanotubes at room temperature // Appl. Phys. Lett. – 2001. – №78 (24). – P. 3791-3793.
17. Lin C.-L., Pang Yi-S., Chao M.-C., Chen Bi-C., Lin H.-P., Tang C.-Y. Synthesis of SBA-16 and SBA-15 mesoporous silica crystals templated with neutral block copolymer surfactants // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – №69. – P. 415-419.
18. Sonmez E., Aydin S., Yilmaz M., Yurtcan M.T., Karacali T., Ertugrul M. Study of Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Rods Grown on Glasses by Chemical Spray Pyrolysis // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Vol. 2012. Art. no. 950793.

- 19.Thangeeswari T., George A.T., Kumar A.A. Optical Properties and FTIR Studies of Cobalt Doped ZnO Nanoparticles by Simple Solution Method // Indian Journal of Science and Technology. – 2016. – №9(1). – P. 4.
- 20.Xiong H.M. Photoluminescent ZnO nanoparticles modified by polymers // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – № 20. – P. 4251-4262.
- 21.Masuda Y., Yamagishi M., Seo W.S., Koumoto K. Photoluminescence from ZnO Nanoparticles Embedded in an Amorphous Matrix // Crystal Growth & Design. – 2008. – №8(5). – P. 1503-1508.
- 22.Rahman F. Zinc oxide light-emitting diodes: a review // Optical Engineering. – 2019. 58.1: 010901.
- 23.Gao F. et al., Ultraviolet electroluminescence from Au-ZnO nanowire Schottky type light-emitting diodes // Appl. Phys. Lett. – 2016. – №108(26).
- 24.Lee C.-Y. et al., Electroluminescence from ZnO nanoparticles/organic nanocomposites // Appl. Phys. Lett. – 2006. – №89(23).
- 25.Shanmugam N., Muthukumar S., Prasad S. A review on ZnO-based electrical biosensors for cardiac biomarker detection // Future science OA. – 2017. – 3.4: FSO196.
- 26.Korol R. V., Yanchuk O. M., Marchuk O. V., Orlov V. F., Moroz I. A., Vyshnevskyi O. A. Size Stabilizers in Two-electrode Synthesis of ZnO Nanorods // Physics and Chemistry of Solid State. – 2021. – № 22(2). – P.380-387.
- 27.Андрощук О.О., Янчук О.М., Вишневський О.А., Марчук О.В., Яцишин М.М. Вплив вмісту поверхнево-активної речовини FARMACOAT на розміри синтезованих електролізом частинок цинк оксиду. Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології: матеріали I Міжнародної наукової конференції (12-14 травня 2021 року). Луцьк, 2021. С. 65-66.
- 28.Raevskaya A.E., Panasiuk Ya.V., Stroyuk O.L., Kuchmiy S.Ya., Dzhagan V.M., Milekhin A. G., Yeryukov N.A., Sveshnikova L.A., Rodyakina E.E., Plyusnin V.F., Zahn D.R.T. Spectral and luminescent properties of ZnO–SiO₂ core–shell nanoparticles with size-selected ZnO cores // The Royal Society of Chemistry. – 2014. – №4. – P. 63393-63401.