

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ГУСЕЙНОВА СЕВДА ФУАД КИЗИ

УДК 621.315.592

ДИСЕРТАЦІЯ
ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЦЕНТРІВ ДОВГОХВИЛЬОВОЇ
ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ ЦИНКУ ДЛЯ
ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ СЕНСОРИКИ
104 – ФІЗИКА ТА АСТРОНОМІЯ

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора філософії

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

_____ С.Ф.Гусейнова

Науковий керівник:

Ніцук Юрій Андрійович,
доктор фізико-
математичних наук,
професор

Одеса 2026

АНОТАЦІЯ

Гусейнова С.Ф. Особливості формування центрів довгохвильової люмінесценції наночастинок оксиду цинку для люмінесцентної сенсорики – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 “Фізика та астрономія” (10 – Природничі науки). – Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, 2026.

Робота присвячена отриманню та дослідженню фотолюмінесцентних властивостей нелегованих та легованих нанокристалів оксиду цинку, отриманих методом хімічного осадження, для оптоелектроніки, сенсорики та біомедичного застосування. Окрема увага була приділена дослідженню процесів активації випромінювальних переходів при взаємодії наночастинок з іонами важких металів, що є небезпечними для довкілля та здоров'я людини.

За величиною зсуву краю фундаментального поглинання в порівнянні з об'ємними кристалами розраховано середні розміри кристалітів, які для експериментальних зразків лежать в діапазоні 3.5 – 7 нм. Отримані розміри добре співпадають з результатами досліджень, отриманими за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ), де зафіксоване утворення нанокристалітів розміром до 10 нм. Показано, що на розмір нанокристалітів впливає концентрація прекурсорів (ZnSO_4 та KOH) та присутність стабілізатора. «Червоний зсув» краю фундаментального поглинання при легуванні нанокристалів ZnO домішками важких металів обумовлений збільшенням розмірів нанокристалітів через внесення додаткової енергії зародкоутворення при дифузії іонів важких металів в підгратку цинку.

Показано можливість легування нанокристалів ZnO в процесі вирощування методом хімічного співосадження шляхом додавання водних розчинів солей металів – елементів II-III групи та перехідних елементів до розчину ZnSO_4 . Легування іонами перехідних елементів супроводжується зміною кольору нанокристалів, що підтверджується наявністю ліній оптичного поглинання у видимій області спектру. На прикладі нанокристалів ZnO:Fe

показано добре узгодження енергій внутрішньоцентрових переходів в межах іону Fe^{2+} , отриманих по спектрах оптичного поглинання та фотолюмінесценції з теоретичними розрахунками енергетичних станів іону Fe^{2+} , отриманими в наближенні слабкого кристалічного поля (незначного кристалічного оточення).

Дослідження фотолюмінесценції нанокристалів ZnO , отриманими методом хімічного співосадження, виявило наявність ефективного випромінювання в ультрафіолетовій та видимій областях спектру. Положення ліній ультрафіолетового випромінювання корелює з положенням краю фундаментального поглинання і обумовлене випромінювальними переходами за участю екситонів зв'язаних на донорах, акцепторах та рекомбінаційним випромінюванням через мілкі донори.

Видиме випромінювання нанокристалів ZnO , отриманими методом хімічного співосадження, характеризується широкими неелементарними смугами випромінювання в блакитній і помаранчево-червоній областях. Розкладання цих смуг на елементарні гаусові складові дозволило виділити серію елементарних ліній випромінювання, локалізованих на 2.82, 2.72, 2.62, 2.5, 2.37, 2.3, 2.17, 2.06 та 1.88 еВ. Встановлено, що ні технологічні умови синтезу (розмір нанокристалітів), ні температура нанокристалів не впливає на спектральне розташування цих ліній. Відсутність ліній оптичного поглинання у видимій області спектру свідчить про власно-дефектну природу зазначених ліній випромінювання.

Криві температурної залежності інтенсивності випромінювання в блакитній, жовто-зеленій та помаранчево-червоній областях, представлені в координатах $\ln(I)$ від $1/T$ містять дві лінійні ділянки, що є свідченням того, що досліджувані лінії випромінювання обумовлені випромінювальними переходами в межах донорно-акцепторних пар. По кутам нахилу лінійних ділянок визначались глибини залягання та, відповідно, природа центрів, відповідальних за випромінювання.

Лінії випромінювання в блакитній області спектру (2.82, 2.72, 2.62 еВ) обумовлені випромінювальними переходами в межах нейтральних асоціативних

центрів $(Zn_i^0, O_i^0)^*$ з різними відстанями між донорами і акцепторами. Жовто-зелене випромінювання (лінії на 2.38 та 2.3 eV) обумовлені переходами за участю однозарядних міжвузельних атомів цинку та кисню $(Zn_i^-, O_i^-)^*$.

Червоно-помаранчеве випромінювання (лінії 2.17, 2.06 та 1.88 eV) обумовлено переходами за участю двозарядних міжвузловинних атомів цинку і кисню $(Zn_i^{2+}, O_i^{2-})^*$. В досліджуваних зразках найпоширеніша серед об'ємних кристалів та наноструктур лінія зеленого випромінювання на 2.5 eV має найменшу інтенсивність. Це пояснюється тим, що вакансії цинку, що входять до складу центрів $(Zn_i^0, V_{Zn}^0)^*$, відповідальних за цю лінію, при високих концентраціях прекурсорів переважно заповнені.

Показано, що легування важкими металами за малих концентрацій легуючої домішки призводить лише до перерозподілу інтенсивності елементарних ліній випромінювання, що обумовлено зміною концентрацій вже існуючих власних дефектів, переважно міжвузловинних атомів цинку та кисню. Причому основним параметром виступає іонний розмір та заряд відповідного атому домішки. Ця властивість використана при розробці люмінесцентних сенсорів іонів важких металів.

Ключові слова: колоїдні розчини, синтез, наночастинки, нанокристали, наноструктури, когерентні методи, оптична густина, фотолюмінесценція, центри фотолюмінесценції, власні дефекти, сенсори.

ANNOTATION

Huseynova S.F. Features of the formation of long-wavelength luminescence centers in zinc oxide nanoparticles for luminescent sensors.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 “Physics and Astronomy” (10 – Natural Sciences). – I.I. Mechnikov Odesa National University, Odesa, 2026.

The work is devoted to the obtaining and study of the photoluminescent properties of undoped and doped zinc oxide nanocrystals obtained by the method of chemical deposition for optoelectronics, sensors and biomedical applications. Special

attention was paid to the study of emission transitions activation processes during the interaction of nanoparticles with heavy metal ions, which are dangerous for the environment and human health.

The average crystallite sizes were calculated from the shift of the fundamental absorption edge compared to bulk crystals, which for experimental samples lie in the range of 3.5–7 nm. The obtained sizes agree well with the results of studies obtained using a scanning electron microscope (SEM), where the formation of nanocrystallites up to 10 nm in size was recorded. It was shown that the size of nanocrystallites is affected by the concentration of precursors (ZnSO_4 and KOH) and the presence of a stabilizer. The “red shift” of the fundamental absorption edge when doping ZnO nanocrystals with heavy metal impurities is due to an increase in the size of nanocrystallites due to the introduction of additional nucleation energy during the diffusion of heavy metal ions into the zinc sublattice.

The possibility of doping ZnO nanocrystals during the growth process by chemical coprecipitation by adding aqueous solutions of metal salts - elements of groups II-III and transition elements to the ZnSO_4 solution is shown. Doping with transition element ions is accompanied by a change in the nanocrystals color, which is confirmed by the presence of optical absorption lines in the visible region of the spectrum. The example of ZnO:Fe nanocrystals shows a good agreement of the energies of intracenter transitions within the Fe^{2+} ion, obtained from the optical absorption and photoluminescence spectra, with theoretical calculations of the energy states of the Fe^{2+} ion, obtained in the weak crystal field approximation (insignificant crystal environment).

A study of the photoluminescence of ZnO nanocrystals obtained by the chemical coprecipitation method revealed the presence of effective radiation in the ultraviolet and visible regions of the spectrum. The position of the ultraviolet emission lines correlates with the position of the fundamental absorption edge and is due to emission transitions involving excitons bound to donors, acceptors, and recombination radiation through shallow donors.

The visible emission of ZnO nanocrystals obtained by chemical co-deposition is characterized by broad non-elementary emission bands in the blue, green and orange-red regions. The decomposition of these bands into elementary Gaussian components allowed us to isolate a series of elementary emission lines localized at 2.82, 2.72, 2.62, 2.5, 2.37, 2.3, 2.17, 2.06 and 1.88 eV. It was found that neither the technological conditions of synthesis (the size of nanocrystallites) nor the temperature of the nanocrystals affect the spectral location of these lines. The absence of optical absorption lines in the visible region of the spectrum indicates the intrinsic defect nature of these emission lines.

The curves of the temperature dependence of the emission intensity in the blue, yellow-green and orange-red regions, presented in the coordinates $\ln(I)$ of $1/T$, contain two linear sections, which is evidence that the studied emission lines are due to emissive transitions within the donor-acceptor pairs. The angles of inclination of the linear sections were used to determine the depths of occurrence and, accordingly, the nature of the centers responsible for the emission.

The emission lines in the blue region of the spectrum (2.82, 2.72, 2.62 eV) are due to emissive transitions within neutral associative centers $(Zn_i^0, O_i^0)^*$ with different distances between donors and acceptors. Yellow-green emission (lines at 2.38 and 2.3 eV) is due to transitions involving singly charged interstitial zinc and oxygen atoms $(Zn_i^+, O_i^-)^*$

Red-orange emission (lines at 2.17, 2.06 and 1.88 eV) is due to transitions involving doubly charged interstitial zinc and oxygen atoms $(Zn_i^{2+}, O_i^{2-})^*$. In the studied samples, the most common among bulk crystals and nanostructures green emission line at 2.5 eV has the lowest intensity. This is explained by the fact that zinc vacancies that are part of the centers $(Zn_i^0, V_{Zn}^0)^*$, responsible for this line, are mostly filled at high concentrations of precursors.

It is shown that doping with heavy metals at low concentrations of the doping impurity leads only to a redistribution of the elementary emission lines intensity, which is due to a change in the concentrations of already existing intrinsic defects,

mainly interstitial zinc and oxygen atoms Moreover, the main parameter is the ionic size and charge of the corresponding impurity atom. This property has been used in the development of heavy metal ions luminescent sensors.

Keywords: colloidal solutions, synthesis, nanoparticles, nanocrystals, nanostructures, coherent methods, optical density, photoluminescence, photoluminescence centers, intrinsic defects, sensors.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації

1. Ніцук Ю.А., Гусейнова С.Ф., Мамоєнко Є.О., Лепіх Я.І., Ваксман Ю.Ф. Природа фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів оксиду цинку// Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2023. – В.20 №4., С.19.-26. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294626>
2. Nitsuk Yu.A., Salmanov V.M., Ibragimov G.B., Guseinov A.G., Mamedov R.M., Huseynova S.F. Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals Obtained by chemical Method// AJP Fizika. – 2025. - V. 31, N.2. - P. 23-25. <https://doi.org/10.70784/azip.1.2025223>
3. Гусейнова С.Ф., Берков К.Є. Люмінесцентний сенсор на основі колоїдних нанокристалів оксиду цинку// Sensor Electronics and Microsystem Technologies. - 2025 – Т. 22, N 4. – Р. 40-43. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.4.347718>
4. Гусейнова С.Ф., Волков О.І. Газові та люмінесцентні сенсори на основі нанокристалів широкозонних напівпровідників // Фізика аеродисперсних систем. – 2025. - №63. – С.163-168. DOI: <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2025.63.347258>
5. Ніцук Ю.А., Гусейнова С.Ф. Енергетичні стани іонів заліза в нанокристалах ZnO// Sensor Electronics and Microsystem Technologies. - 2026 – Т. 23, № 1. – Р.35-41. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2026.1.355912>

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Ніцук Ю., Гусейнова С., Мамойленко Є., Ваксман Ю. Ф. Дослідження фотолюмінесценції наночастинок оксиду цинку// VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2023, 22-24 листопада 2023 р., м. Дніпро, Україна,
2. Гусейнова С., Берков К., Ніцук Ю. Колоїдні нанокристали широкозонних напівпровідників як матеріали для сенсорів// X Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2025, 26-28 листопада 2025 р., м. Дніпро, Україна.
3. Nitsuk Yu.A., Hüseyinova S.F., Salmanov V.M., Məmmədov R.M., Ağamalıyev Z.A., Tağıyeva F.M. Mayədə lazer ablasıya yolu ilə sintez edilmiş sink oksid nanokristalları //Ümumilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 102-ci ildönümünə həsr olunmuş «Təbiət və sosial elmlər sahəsində global çağırışlar» mövzusunda Beynəlxalq elmi konfrans, V hissə 23-24 May, Gəncə 2025.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	11
1. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСПОЛУК ОКСИДУ ЦИНКУ.....	18
1.1.Методи синтезу наноструктурованого оксиду цинку.....	18
1.2. Оптичні властивості наносполук ZnO.....	34
1.3. Люмінесцентні властивості наноструктур ZnO.....	41
Висновки до розділу 1.....	48
2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO.....	49
2.1.Методика оптичних та люмінесцентних вимірювань.....	49
2.2. Методика отримання дослідних зразків.....	53
Висновки до розділу 2.....	58
3.ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ.....	59
3.1. Дослідження оптичного поглинання.....	59
3.2. Дослідження фотолюмінесценції.....	62
3.3. Оптичні переходи в нанокристалах ZnO, отриманих методом хімічного осадження.....	76
Висновки до розділу 3.....	78
4.ЗАСТОСУВАННЯ КОЛОЇДНИХ НАНОЧАСТИНОК ZnO В ЯКОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ СЕНСОРІВ.....	78
4.1.Вплив легування на розподіл власних і домішкових дефектів в нанокристалах оксиду цинку, отриманих методом хімічного осадження.....	79
4.2. Люмінесцентні сенсори важких металів на основі наночастинок оксиду цинку, отриманих методом хімічного осадження.....	89
4.2.1. Люмінесцентний сенсор іонів Al^{3+} на основі нанокристалів	

оксиду цинку.....	91
4.2.2. Люмінесцентний сенсор іонів Cd^+ на основі нанокристалів оксиду цинку.....	92
4.2.3. Люмінесцентний сенсор іонів Pb^{2+} на основі нанокристалів оксиду цинку.....	94
4.2.4. Люмінесцентний сенсор іонів Cu^{2+} на основі нанокристалів оксиду цинку.....	96
4.2.5 Люмінесцентні сенсори іонів перехідних металів на основі нанокристалів оксиду цинку.....	98
Висновки до розділу 4.....	101
ВИСНОВКИ.....	102
ЛІТЕРАТУРА.....	104

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток сучасної напівпровідникової наноелектроніки полягає в створенні нових мініатюрних приладів з напівпровідникових наноматеріалів, здатних замінити кремній, оскільки кремній досягає своїх фізичних меж.

Такими матеріалами можуть стати оксиди металів, наприклад, оксиди цинку, титану та галію, що мають рухливість електронів більшу ніж в кремнії [1] та ширину забороненої зони понад 3 еВ. Це дозволяє пристроям на основі оксидів металів працювати при високих температурах та напругах. Використання наночастинок оксидів металів в акумуляторах підвищує циклічну стабільність батарей. Існуючі хімічні методи синтезу наночастинок оксидів металів (гідротермальний, золь-гель, хімічного осадження) є набагато дешевшими в порівнянні з фізичними (вакуумними) методами виробництва кремнію [2].

Прозорість у видимій області робить їх незамінними для сонячних панелей та сенсорних екранів. Легування різноманітними домішками дозволяє генерувати і приймати випромінювання у будь-якому інтервалі видимого діапазону довжин хвиль [3].

Ще одне практичне застосування сучасної наноелектроніки це Інтернет речей (IoT), де необхідні автономні сенсори, що працюють роками від однієї зарядки, а також для створення інтерфейсів «мозок-комп'ютер» і гнучкої електроніки, що інтегрується в одяг або людське тіло [4]. Найбільш перспективним матеріалом для цього застосування є нанополуки оксиду цинку, які володіють ефективним п'єзоефектом [5].

Наночастинки оксиду цинку широко застосовуються в промисловості та будівництві, використовуються для зміцнення, антистаріння бетону, покращення еластичності резини та полімерів [6]. Завдяки тому, що власне поглинання ZnO співпадає з УФ областю спектру наночастинки оксиду цинку використовують в косметичних засобах та засобах захисту [7,8],

антибактеріальна та антимікробна дія наночастинок оксиду цинку використовується при виготовленні тканин [9].

Біосумісність наночастинок оксиду цинку дозволяє використовувати їх в якості джерела цинку для організму, використовується в якості харчових добавок, в наноплатформах для доставки ліків, протипухлинних, протидіабетичних препаратів [10-13]. Перспективним також є інтеграція наночастинок оксиду цинку у біосенсиори для реєстрації біомолекул (ферменти, антитіла, ДНК), швидкої діагностики захворювань безпосередньо в організмі, [13,14].

Вже сьогодні наноструктури (нанострижні, нанодроти) на основі оксиду цинку широко використовуються в якості газових сенсорів шкідливих газів (аміак, оксид азоту, оксид вуглецю, озон, спирти, ацетон) [15-19]. Показано, що додавання домішок покращує чутливість та час спрацювання сенсора.

Через активні бойові дії в Україні, інтенсивне сільське господарство, гостро постає потреба в ефективних, дешевих та масових сенсорах іонів важких металів, таких, як свинець і кадмій, що входять до складу вибухових речовин та акумуляторів, та нітратів забруднюють ґрунти і воду.

Таким ефективним сенсором може стати люмінесцентний сенсор на основі нанокристалів оксиду цинку, що володіють ефективним випромінюванням в ультрафіолетовій та видимій області спектру. Широке практичне застосування люмінесцентних сенсорів на основі наночастинок оксиду цинку обмежується відсутністю простої стандартної методики синтезу, що дозволяє отримувати наночастинок з контрольованим розміром нанокристалітів, відсутністю комплексних досліджень фотолюмінесценції у видимій та УФ-області спектру.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова в рамках теми № 352 «Дослідження впливу наноструктурування поверхні на характеристики напівпровідникових структур як газових сенсорів» № держреєстрації U0124U002190.

Мета роботи полягала в розробці простої, екологічної та економної технології синтезу наночастинок оксиду цинку, що дозволяє отримувати наночастинки з контрольованими властивостями (розмір кристалітів, поглинання, фотолюмінесценція), визначення природи випромінювальних переходів, що визначають випромінювання в ультрафіолетовій та видимій області спектру, розробка сенсору іонів важких металів, опис механізму сенсорної чутливості, розробка рекомендацій для подальшого вдосконалення люмінесцентного сенсора на основі наночастинок оксиду цинку та інших напівпровідникових матеріалів та сполук.

Для досягнення поставленої мети розв'язувались такі задачі:

1. Розробка оптимальної методики синтезу нанокристалів ZnO, що дозволяє отримувати нанокристали з контрольованими властивостями.
2. Визначення впливу технологічних умов синтезу, типу домішок на оптичні та люмінесцентні властивості нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження.
3. Дослідження оптичного поглинання в області краю фандAMENTального поглинання та у видимій області спектру.
4. Дослідження фотолюмінесценції в ультрафіолетовій та видимій областях спектру, встановлення природи випромінювальних переходів.
5. Розробка прототипів люмінесцентних сенсорів на основі нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження.

Об'єктами дослідження слугували нанокристали оксиду цинку, отримані методом хімічного осадження, та нанокристали оксиду цинку, леговані іонами важких металів.

Предмет дослідження – процеси синтезу, легування, оптичні, люмінесцентні властивості нанокристалів ZnO, та нанокристалів ZnO, легованих домішками важких металів, а також перспективи їх подальшого застосування для створення люмінесцентних сенсорів.

Наукова новизна отриманих результатів.

Під час виконання цієї роботи вперше:

1. Вперше при кімнатній температурі методом хімічного співосадження отримані нелеговані нанокристали ZnO та нанокристали ZnO, леговані іонами важких металів.

2. Встановлено, що «червоний» зсув краю фундаментального поглинання при додаванні домішок важких металів обумовлений внесенням додаткової енергії зародкоутворення при заміщенні атомів цинку.

3. Встановлена природа випромінювальних переходів в ультрафіолетовій та видимій областях спектру.

4. В наближенні слабкого кристалічного поля нанокристалів ZnO розраховані енергії оптичних переходів в межах іону Fe^{2+} , що добре співпадають з експериментальними енергіями переходів поглинання і фотолюмінесценції.

5. Показано, що зміна технологічних умов синтезу не впливає на спектральне розташування елементарних ліній видимого випромінювання в видимій області спектру.

6. Зміною технологічних умов синтезу можна контролювати спектральні характеристики ультрафіолетового випромінювання (енергетичний зсув) та співвідношення інтенсивностей елементарних ліній випромінювання у видимій області спектру.

7. Встановлено, що додавання невеликих (до 0.1 %) концентрацій іонів важких металів впливає на перерозподіл концентрацій власних дефектів, що проявляється в зміні інтенсивностей елементарних ліній випромінювання у видимій області.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані результати використовуються в курсах, що читаються здобувачам вищої освіти на кафедрі фізики та астрономії. Результати можуть бути використані науковцями при дослідженнях як нанокристалів ZnO, так і інших наносполук. Дослідження сенсорної чутливості до іонів важких металів можуть бути використані в лабораторіях, що досліджують стан забруднення

навколишнього середовища, при промисловому виробництві люмінесцентних сенсорів.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку літературних джерел за темою дисертації їх аналізі, пошуку оптимального методу синтезу, розробці оптимальної методики синтезу, виборі лабораторного обладнання для проведення експериментів, активній участі в їх проведенні, обробці експериментальних даних, їх аналізі, формулюванні висновків, підготовці публікацій за тематикою дисертації.

Тема дисертації запропонована науковим керівником доктором фіз. – мат. наук, професором Ніцуком Ю.А., який поставив задачі роботи, а також взяв участь в обговоренні експериментальних результатів. Результати отримано здобувачем особисто або при його безпосередній участі. Професор Ваксман Ю.Ф. надав допомогу в освоєнні методики люмінесцентних вимірювань та температурного гасіння фотолюмінесценції. У співпраці з магістранткою Мамойленко Є.О. проведено дослідження оптичного поглинання в ультрафіолетовій області. Директор НДІ фізики Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, професор Лепіх Я.І., надав допомогу в дослідженні зразків методами скануючої електронної мікроскопії. Аспіранти Волков О.І. та Берков К.Є. допомагали в приготуванні низькоконцентраційних водних розчинів солей важких металів. У спільних роботах, поданих у переліку посилань, внесок автора є переважним.

Апробація результатів. Результати досліджень були апробовані на щорічних звітних конференціях факультету математики, фізики та інформаційних технологій, семінарах кафедри фізики та астрономії, Науково-дослідного інституту Фізики Одеського національного університету імені І. І. Мечникова та на всеукраїнських конференціях:

- VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2023, 22-24 листопада 2023 р., м. Дніпро, Україна,

- X Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2025, 26-28 листопада 2025 р., м. Дніпро, Україна,

- Конференції «Розвиток соціальних та природничих наук», 23-24 травня 2025 року, Гянжа, Азербайджан (Ümumilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 102-ci ildönümünə həsr olunmuş «Təbiət və sosial elmlər sahəsində global çağırışlar» mövzusunda Beynəlxalq elmi konfrans, V hissə 23-24 May, Gəncə 2025).

За результатами роботи опубліковано 5 статей у наукових журналах, з яких – 4 статті у виданнях, які входять до фахових видань України категорії Б, одна – в фаховому виданні Республіки Азербайджан.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 115 сторінок, включаючи 45 рисунків, 3 таблиці. У переліку літератури приведено 118 бібліографічних посилань.

Перший розділ являє собою огляд літератури і представляє відомості про існуючі методи синтезу нанокристалів ZnO, оптичні та люмінесцентні властивості наноматеріалів на основі оксиду, їх відмінності від властивостей об'ємного ZnO.

В другому розділі наведені методики оптичних та люмінесцентних вимірювань та описана технологія синтезу нанокристалів ZnO з використанням методу хімічного осадження. Приведені основні характеристики отриманих нелегованих нанокристалів ZnO та нанокристалів ZnO, легованих іонами важких металів.

У третьому розділі наведено результати досліджень оптичного поглинання та фотолюмінесценції нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження. Досліджено вплив технологічних умов синтезу на розмір нанокристалів ZnO, оптичне поглинання, ультрафіолетову та видиму фотолюмінесценцію. Визначено природу випромінювальних переходів, проведено аналіз впливу технологічних умов синтезу на співвідношення інтенсивностей ліній випромінювання у видимій області спектру.

У четвертому розділі наведено результати вивчення впливу легування домішками важких металів на край фундаментального поглинання нанокристалів ZnO. Досліджено вплив різного рівня легування на видиме поглинання та фотолюмінесценцію нанокристалів ZnO, описано застосування нанокристалів ZnO в якості люмінесцентного сенсора іонів важких металів.

1. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСПОЛУК ОКСИДУ ЦИНКУ

1.1. Методи синтезу наноструктурованого оксиду цинку

Існуючі методи синтезу наноструктурованого оксиду цинку можна умовно поділити на фізичні та хімічні методи. Серед фізичних методів найбільш поширеними методами є методи термічного випаровування, магнетронного розсіювання та лазерної абляції. Серед хімічних методів переважають методи гідротермального синтезу, золь-гель та прямого осадження [20].

Метод **термічного випаровування** є одним з найстаріших методів, веде свій початок з розвитку вакуумної техніки і спочатку був використаний для отримання моно- та полікристалічних плівок бінарних напівпровідникових сполук.

Нанострижні ZnO високої густини були синтезовані [21] в однозонній горизонтальній циліндричній печі, на установці, схема якої показана на рис. 1.1.

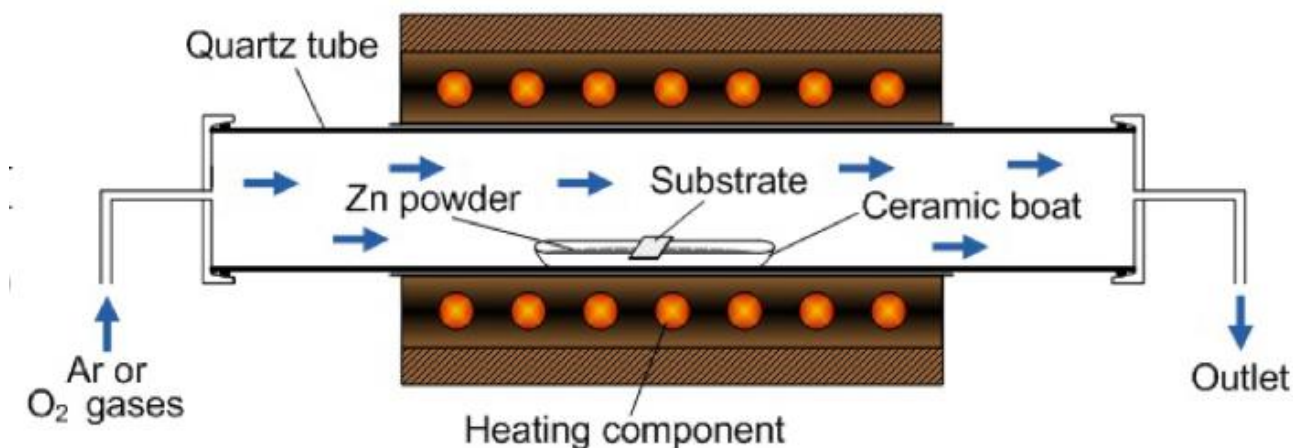


Рис. 1.1. Схема установки для синтезу нанострижнів ZnO [21].

В якості джерела атомів використовували металевий порошок Zn (99.85%) та газоподібний O_2 (99.80%) за відсутності каталізатора. В якості підкладки використовували пластину поруватого кремнію. Порошок Zn, масою приблизно 0.6 г рівномірно розподіляли в керамічному човнику, а підкладку розміщали на човнику пористою структурою, повернутою вниз. Потім керамічний човник розташовували всередині печі. Температури вирощування становили 600, 800 та 1000°C. Газоподібний аргон об'ємом 100 куб.см пропускали для видалення будь-якого газу, присутнього в кварцовій трубці, коли температура почала підвищуватися від кімнатної температури, і потік газоподібного аргону припиняли, коли він досяг 400 °C (температура плавлення Zn, 419 °C). Нагрівання порошку Zn проводилося безперервно, доки не було досягнуто бажаної температури росту або заданої температури.

Після досягнення температури 400°C протягом 1 години напускали кисень O_2 об'ємом 200 см³. Отримано серію зразків, синтезованих при температурах випаровування 600, 800 та 1000°C. Після завершення процедури росту піч вимикалася і зразок охолоджувався до кімнатної температури.

Модифікації описаного методу стосуються орієнтації та типу підкладки, використання різних газів в якості транспортного агента [22-28]. Існує ряд методів, в яких спочатку конденсуються атоми цинку, а потім додаванням кисню в реактор відбувається їх окислення до ZnO [29].

На рис. 1.2. представлені СЕМ зображення зразків, отриманих методом термічного випаровування при різних структурах. Видно, що збільшення температури реакції призводить до агрегації нанострижнів, що супроводжується створенням квіткоподібних замкнених структур.

Метод магнетронного розпилення використовується для синтезу наноструктурованих тонких плівок оксиду цинку. В [30] для синтезу наноплівки оксиду цинку використовували вакуумний пост ВУП-5 виробництва компанії Селмі. Вакуумна камера посту заповнювалася

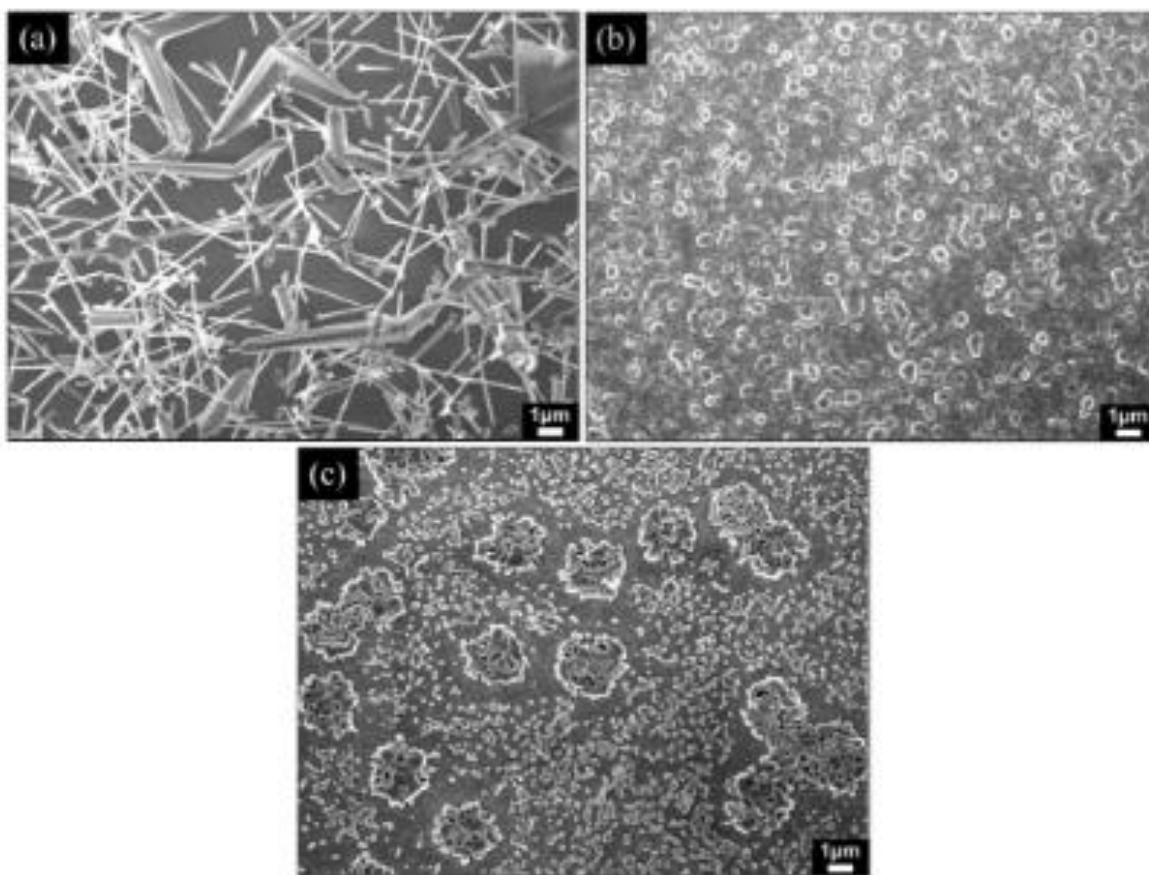


Рис. 1.2. СЕМ-зображення нанострижнів, отриманих методом термічного випаровування. Температура реакції 600 (а), 800 (b) та 1000°C (с) [21].

аргоном, а між катодом (в якості катода використовується монокристал оксиду цинку або пластина з цинку) та анодом (підкладкою) прикладається висока напруга, що іонізує газ і створює плазму. Струм може бути як постійним так і радіочастотним. Іони аргону (Ar^+) прискорюються електричним полем до негативно зарядженого катода і вибивають атоми мішені, які потім осідають на підкладці-аноді. Причому магнітне поле, що перпендикулярне мішені закручує траєкторію іонів і повертає в активну зону.

Основними параметрами, що визначають властивості отриманих магнетронним розпиленням структур є потужність розпилення (швидкість осадження та розмір зерен), температура підкладки (розмір кристалітів та

орієнтація плівки), співвідношення Ag/O_2 (стехіометрія та концентрація дефектів) та тиск у камері (напрямок розпилення частинок).

До явних переваг методу [32] відносять контрольованість товщини плівки та універсальність, можливість легування плівок домішками-соактиваторами.

В [33] показано, що структура підкладки (анода) істотно впливає на структуру отриманих наноплівок. На СЕМ-зображеннях наноплівок ZnO , отриманих магнетронним розпиленням на шар Ag , нанесений на підкладку (рис. 1.3), видно, що при однакових умовах магнетронного розпилення товщина плівки ZnO збільшується із товщиною шару Ag . Також із збільшенням товщини шару Ag збільшується розмір конгломератів в наноплівках ZnO .

Синтез наночастинок оксиду цинку (ZnO) **методом лазерної абляції**, що зазвичай відбувається в рідині, дозволяє отримувати бездомішкові наночастинки без використання хімічних реагентів чи стабілізаторів. Процес синтезу супроводжується випаровуванням атомів з поверхні мішені (цинку, оксиду або перовксиду цинку) у рідині [34]. Для випаровування використовуються імпульсні $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазери з довжиною хвилі 532 та 1064 нм. Під дією лазерного імпульсу матеріал мішені випаровується, утворюючи плазмовий факел. У рідинному середовищі цей факел швидко охолоджується, що призводить до нуклеації та росту наночастинок. Якщо мішень виготовлена з чистого цинку, вирвані з мішені атоми цинку реагують з киснем у воді, утворюючи оксид цинку [35].

Умови абляції впливають на розмір наночастинок. В [36] досліджено вплив потужності лазерного випромінювання на розмір синтезованих наночастинок ZnO . В експерименті використовувалася мішень чистого монокристалу оксиду цинку діаметром 2,5 см та товщиною 6 мм, розташована в циліндричному скляному посуді (рис. 1.4), заповненому 15 мл дистильованої води кімнатної температури. $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазер з довжиною хвилі

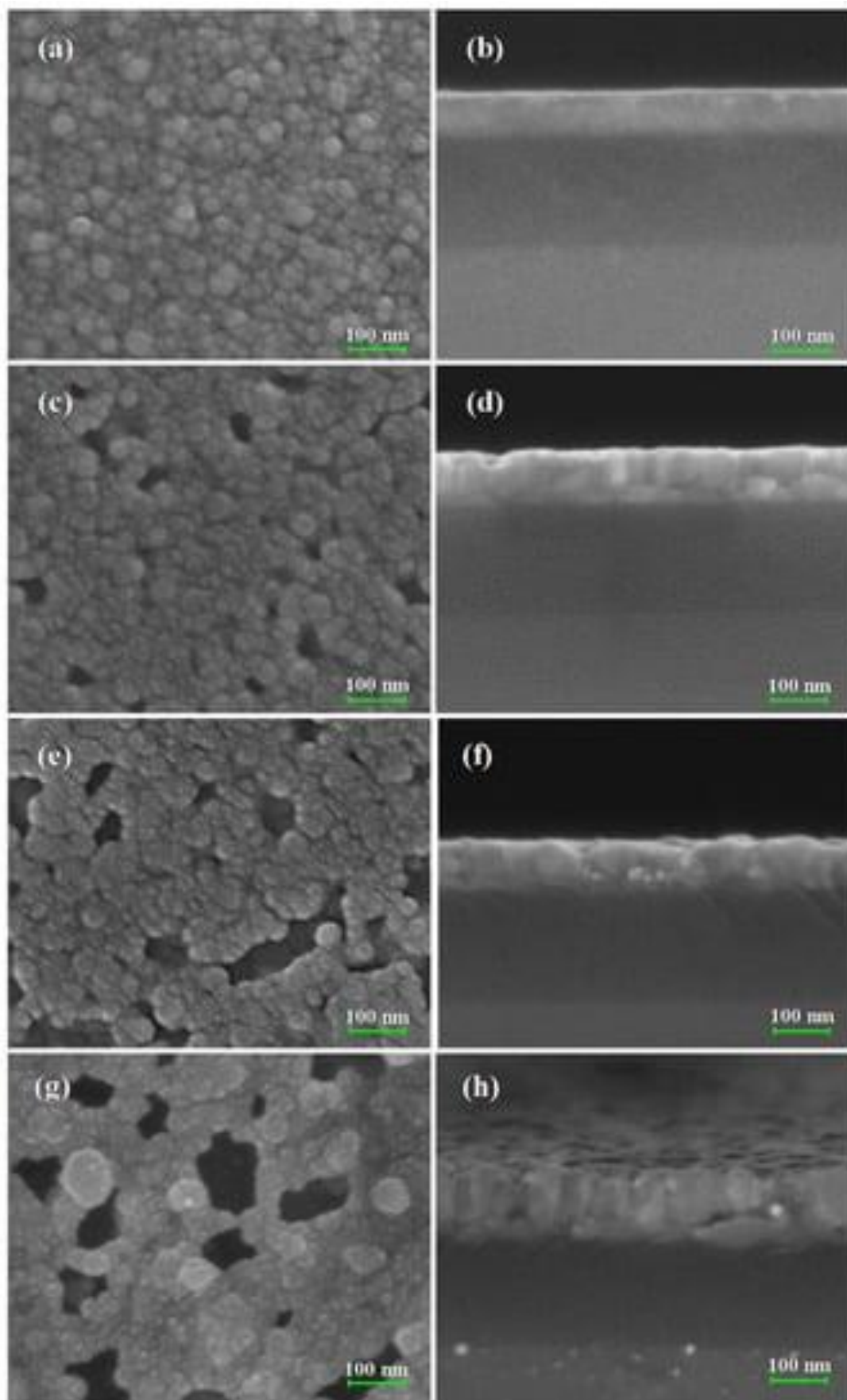


Рис. 1.3. СЕМ-зображення магнетронно-розпиленних наноплівкок ZnO. Товщина Ag на підкладках становить 0 (a,b), 1 (c,d), 3 (d,e) та 5 нм (g,h).

1064 нм з довжиною імпульсів 10 нс та частотою 10 Гц. За допомогою сферичної лінзи промінь лазера фокусувався на мішень і протягом 30 хвилин передавав на неї енергію імпульсів 70, 90 та 130 мДж

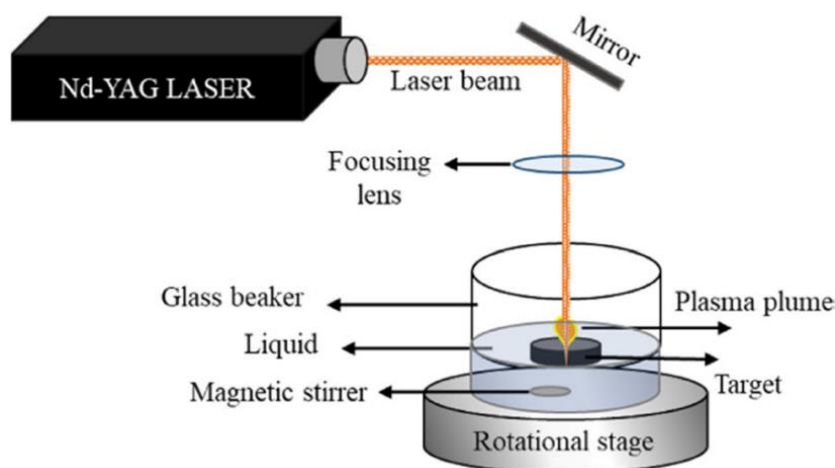


Рис. 1.4. Схема установки для синтезу наночастинок методом лазерної абляції [36].

Щоб уникнути поглинання лазерного випромінювання порожнинами, що утворюються при абляції мішені, скляний посуд розташовували на обертовому столику, а магнітна мішалка використовувалась для циркуляції та гомогенізації колоїдного розчину (рис. 1.4).

Морфологія та структурні властивості отриманих наночастинок представлені на рис. 1.5. Використання методу лазерної абляції призводить до формування суміші сферичних і гексагональних наночастинок, розмір яких зменшувався при збільшенні енергії імпульсів лазера. При енергії імпульсів 70 мДж середній розмір наночастинок становить 12.2 нм, при енергії 90 мДж розмір наночастинок вже становить 9.7 нм, а при енергії імпульсів 130 мДж – 8.7 нм. При цьому концентрація наночастинок є максимальною при найбільшій енергії імпульсів. Обернено пропорційна залежність між енергією імпульсів лазера та розміром наночастинок може

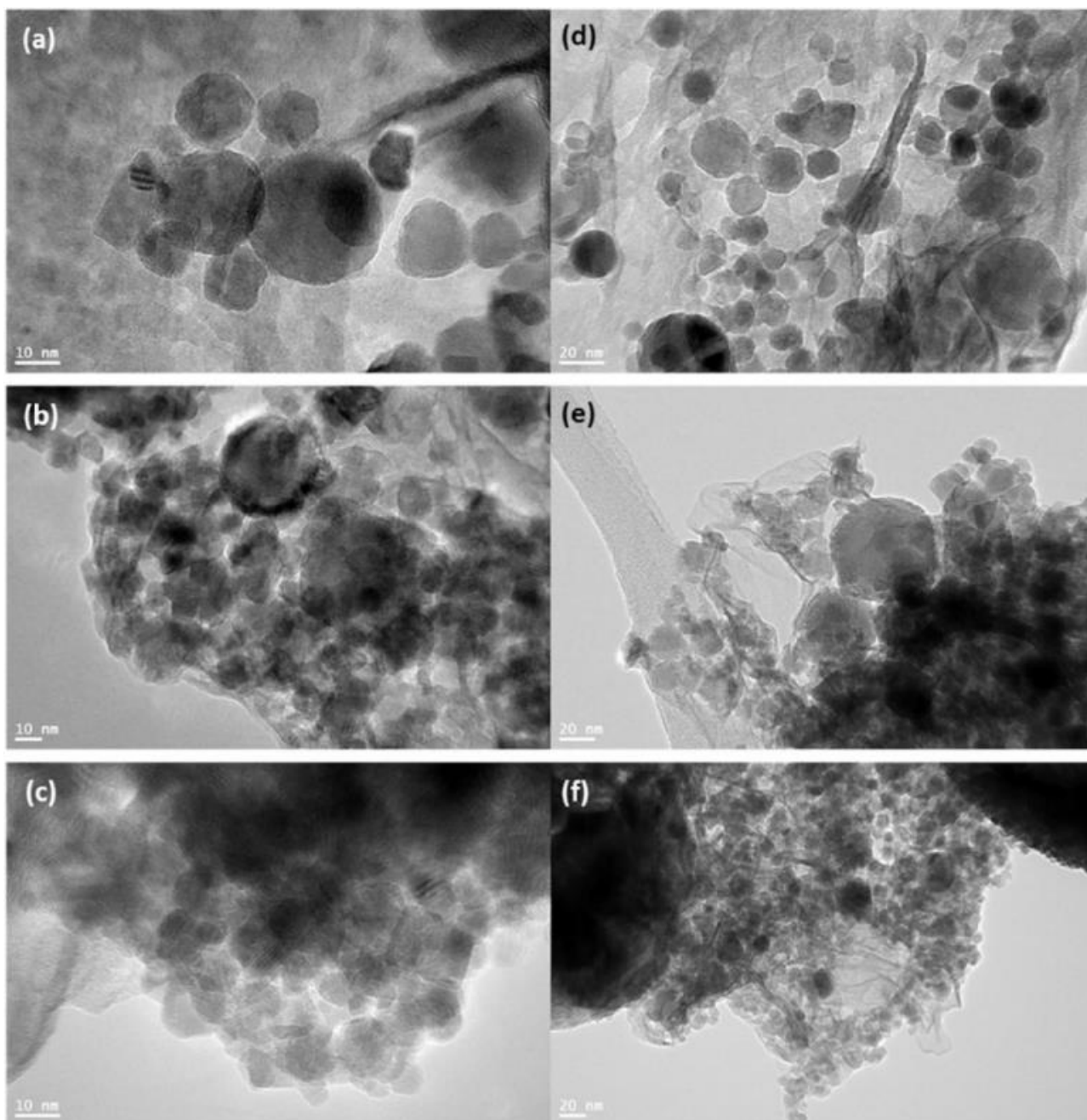


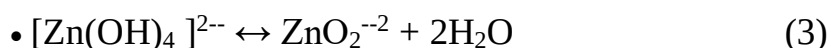
Рис. 1.5. ТЕМ-зображення наночастинок ZnO , отриманих при енергії лазерного імпульсу 70 (a, d), 90 (b, e) та 130 мДж (c, f)

бути пояснена збільшенням іонної кінетичної енергії і температури плазми [37]. В [38] таку залежність пояснюють кулонівським вибухом, який відбувається при поглинанні світла високо зарядженими частинками, що призводить до викиду електронів у рідину. Згідно [40], така залежність може бути обумовлена підвищенням температури наночастинок під дією лазерних імпульсів вище температури плавлення або випаровування.

На відміну від фізичних методів, хімічні методи дозволяють краще контролювати властивості наночастинок [41-43].

Метод гідротермального синтезу відбувається при високих температурах і тисках реакційного водного середовища, де розчинені прекурсори (солі цинку та гідроксиди)[44].

В [45] отримано наночастинки ZnO методом гідротермального синтезу. Для цього 0.25 Моль ацетату цинку дігідрат $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 0.5 й 2.0 Моль гідроксиду натрію (NaOH) окремо розчиняли в 100 мл дистильованої води. Потім до 30 мл розчину ацетату цинку додали 30 мл етанолу та перемішали за допомогою магнітної мішалки до стану золю. Після цього в цей золь по капелю додавали 30 мл NaOH (змінюючи молярні концентрації 0.5 і 2 Моль) з інтенсивним перемішуванням протягом 30 хвилин, підтримуючи значення pH 10. Отриманий розчин обробляли ультразвуком протягом 30 хвилин при температурі 80°C та розташовували в автоклаві, де відпалювали його при різних температурах реакції (120°C, 150°C, 180°C) протягом 20 годин. Отриманий продукт промивали дистильованою водою та етанолом і протягом 10 хвилин центрифугували, а потім 3 години просушували при температурі 80°C. Таким чином, процес синтезу характеризувався реакціями:



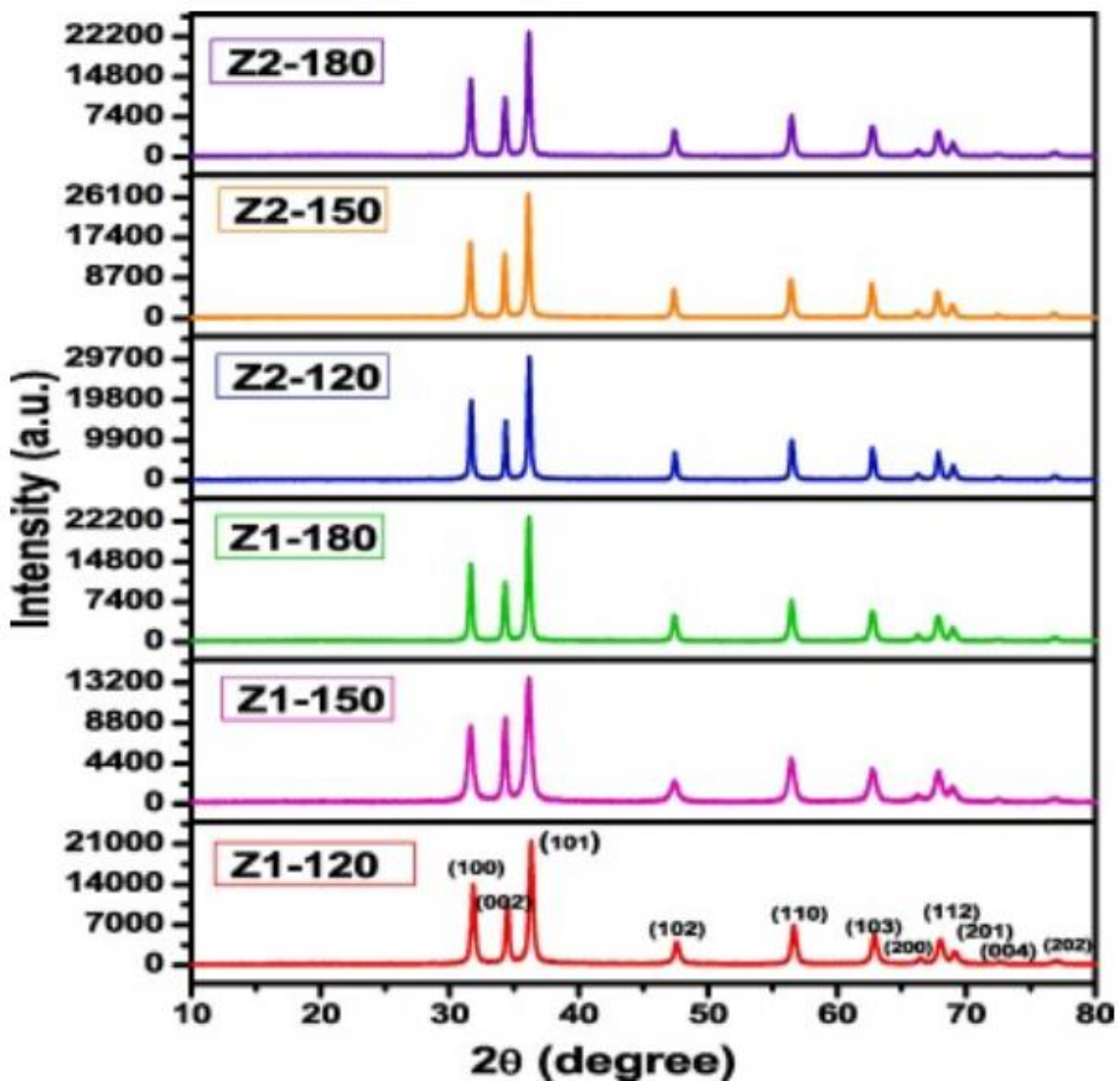


Рис. 1.6. Дифрактограми рентгенівських променів наночастинок ZnO, отриманих при різних температурах [45].

Для підтвердження природи отриманих наночастинок ZnO проводили дослідження дифракції рентгенівських променів (XRD) (рис. 1.6). Отримані результати показали наявність різких інтенсивних піків, значення яких 2θ відповідають індексам Міллера (hkl) площинам відбиття (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4), (2 0 2). Показано, що із збільшенням температури інтенсивність піків збільшується, що є свідченням покращення кристалічної структури наночастинок.

Результати досліджень морфології поверхні наночастинок ZnO, синтезованих при різних температурах та концентраціях прекурсорів представлені на рис. Усі зображення електронної мікроскопії (рис.1.7)

підтвердили формування наночастинок ZnO сферичної, наностержневої та гексагональної форми, що вказує на агрегацію частинок під час гідротермальної реакції через виділення величезного тепла. Розмір частинок змінюється за різних температур і збільшується зі збільшенням молярного співвідношення NaOH, що підтверджує результати рентгенівської дифракційної дифракції завдяки внеску процесу нуклеації та швидкості росту, що призводить до посиленої агломерації та змінює розмір гранул і морфологічну структуру всіх наночастинок оксиду цинку (ZnO). Багато проведених досліджень показали, що процес хімічної реакції (і перш за все, температура) та концентрація іонів Zn^{2+} та OH^- є двома найважливішими факторами, що впливають на ріст наночастинок [46-51]. Середній розмір наночастинок ZnO, отриманих гідротермальним методом становив 46 нм [52-54].

Золь-гель метод синтезу наночастинок ZnO - це різновид хімічних методів синтезу, що включає розчинення прекурсора цинку у розчиннику, гідроліз та конденсацію для утворення золю (колоїдний розчин), який згодом перетворюється на гель, а після сушіння та кальцинації — на наночастинки оксиду цинку, що дозволяє контролювати розмір, форму та морфологію частинок [55,56].

В [57] були синтезовані наночастинки ZnO золь-гель методом. Для цього до 0.35 г ацетату цинку додавали 20 мл етанолу та кип'ятили на водяній бані поки розчин не став прозорим, а над розчином утворився білий осад. Після охолодження для здійснення гідролізу у реакційну ємність додали 0.06 г твердого гідроксиду літію. На отриманий розчин разом з осадом діяли ультразвуком до його повного розчинення. Після цього в розчин занурювали мезопористу плівку і пропитували її за допомогою магнітної мішалки.

Після пропитки плівку висушували протягом 2 год. при 120°C і прожарювали при температурі 550°C.

В іншому експерименті в етанольний розчин ацетату цинку по краплі при 0°C додавали розчин NaOH і повільно, протягом 2 годин перемішували при 60°C. Після цього поруваті плівки опускали в розчин і витримували їх там

14 годин, після чого висушували в муфельній печі протягом 2 годин при 120°C та прожарювали при температурі 550°C протягом 6 годин.

В [59] наночастинки ZnO були отримані в аналогічний спосіб. При чому стехіометричну кількість ацетату цинку додавали до розчину гідроксиду натрію у молярному співвідношенні 1:85. Отриманий в результаті усіх етапів сухий осад піддавали кульовому млину для отримання дрібних наночастинок ZnO. Після процедури синтезу отримані наночастинки піддавали опроміненню лазерами з довжиною хвилі 1064 та 532 нм. Показано, що опромінення призводить до покращення дисперсності наночастинок та зменшення їх середнього розміру та кількості великих наночастинок.

Золь-гель метод використовували в [60] для синтезу плівок ZnO. Для приготування розчину для золю ацетат цинку заливали ізопропіловим спиртом і перемішували при температурі 60°C. Для стабілізації гелю в розчин додавали триетаноламін ($C_6H_{15}NO_3$), розмішували ультразвуковим диспергатором та повільно охолоджували до кімнатної температури і витримували 2 дні до готовності золю. Ступінь готовності рідкого гелю до нанесення визначали за ступенем його в'язкості. Тонкі шари плівок ZnO утворювалися на кварцових підкладках після центрифугування. Однородність та товщина плівок визначалася частотою обертів.

Пластини з нанесеним на них золем висушувалися до температурі 250 ° C протягом 20 хвилин.

Для отримання шарів із більшою товщиною процес нанесення і сушіння повторювався. Сформована в такий спосіб плівка поступово нагрівалася до температури 480°C та витримувалася за цієї температури протягом 30 хвилин.

Після термообробки зразки повільно зразки охолоджувалися до температури навколишнього середовища і промивалися дистильованою водою в ультразвуковій ванні

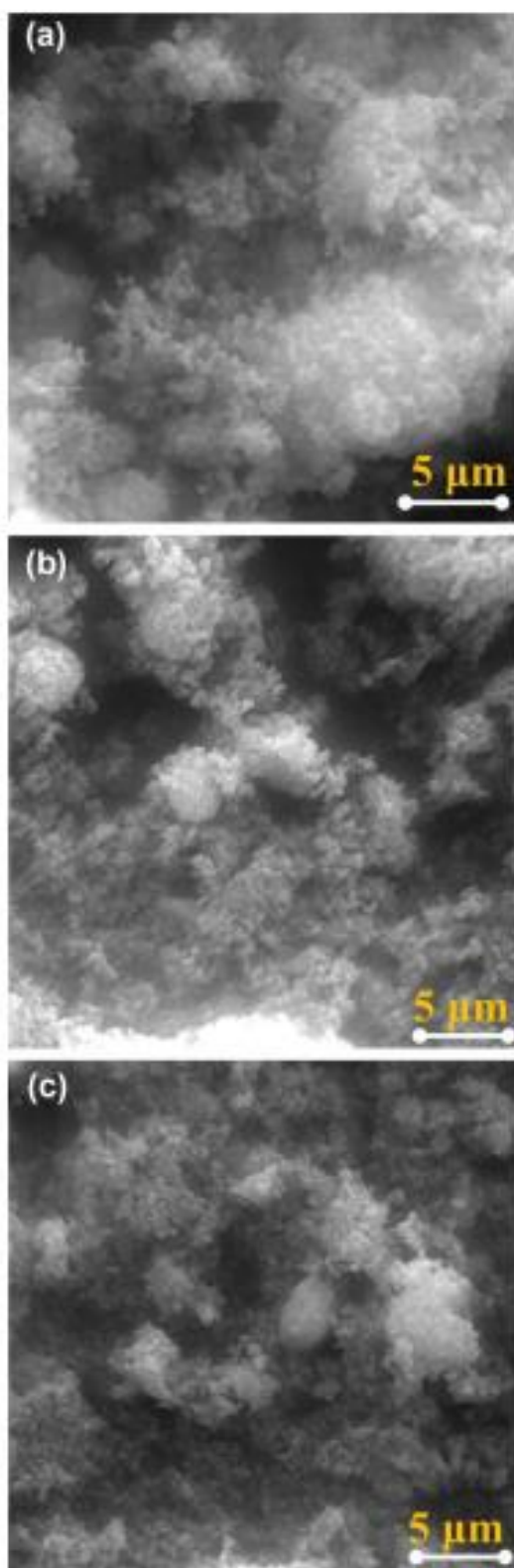


Рис. 1.8. СЕМ-зображення наночастинок ZnO до опромінення (a) та після опромінення лазером з довжиною хвилі 1064 (b) та 532 нм (c) [59].

Серед хімічних методів синтезу найпростішим є **метод хімічного осадження**. Його особливістю є використання водних розчинів солей цинку (хлорид, сульфат, нітрид, ацетат) та осаджувача (гідроксид калію, натрію, літію, аміак), що призводить до утворення наночастинок або плівок оксиду цинку при контрольованій температурі та рН розчину. Додавання в розчин ПАР дозволяє контролювати морфологію отриманих наночастинок.

В [61] отримали наночастинки ZnO методом хімічного осадження. Для цього розчинили в 100 мл води 1 Моль КОН та додали при постійному перемішуванні 0.5 моль нітрату цинку $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$. Підтримувалися сталі температура реакції ($50^\circ C$) та рН (8). Полівінілпіролідон був використаний у ролі зв'язуючого агенту. Протягом декількох годин випадав білий осад, який промивали дистильованою водою і центрифугували, а потім висушували при кімнатній температурі.

В [62] отримано наночастинки ZnO методом хімічного осадження. В якості прекурсору цинку використаний сульфату цинку дігідрат ($ZnSO_4 \cdot 2H_2O$). В роботі синтезовано серію зразків з масою сульфату цинку 0.001, 0.002 та 0.003 г. До його водного розчину при кімнатній температурі додавали водний розчин NaOH при постійному перемішуванні. Значення рН дорівнювало 11 на всіх етапах реакції. В процесі реакції колір розчину змінювався з чорного на білий. Після завершення реакції розчин залишали в спокої на 10 годин для опадання осаду. Далі осад декілька раз промивали дистильованою водою, поки рН не ставав нейтральним. Після просушки порошок наночастинок відпалювали в печі протягом 2 год. при температурі $750^\circ C$.

Для ідентифікації природи отриманих наночастинок проводили дослідження дифракції рентгенівських променів. Дифракційні піки для трьох основних серій зразків відповідають площинам (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) та (202) (рис. 1.9).

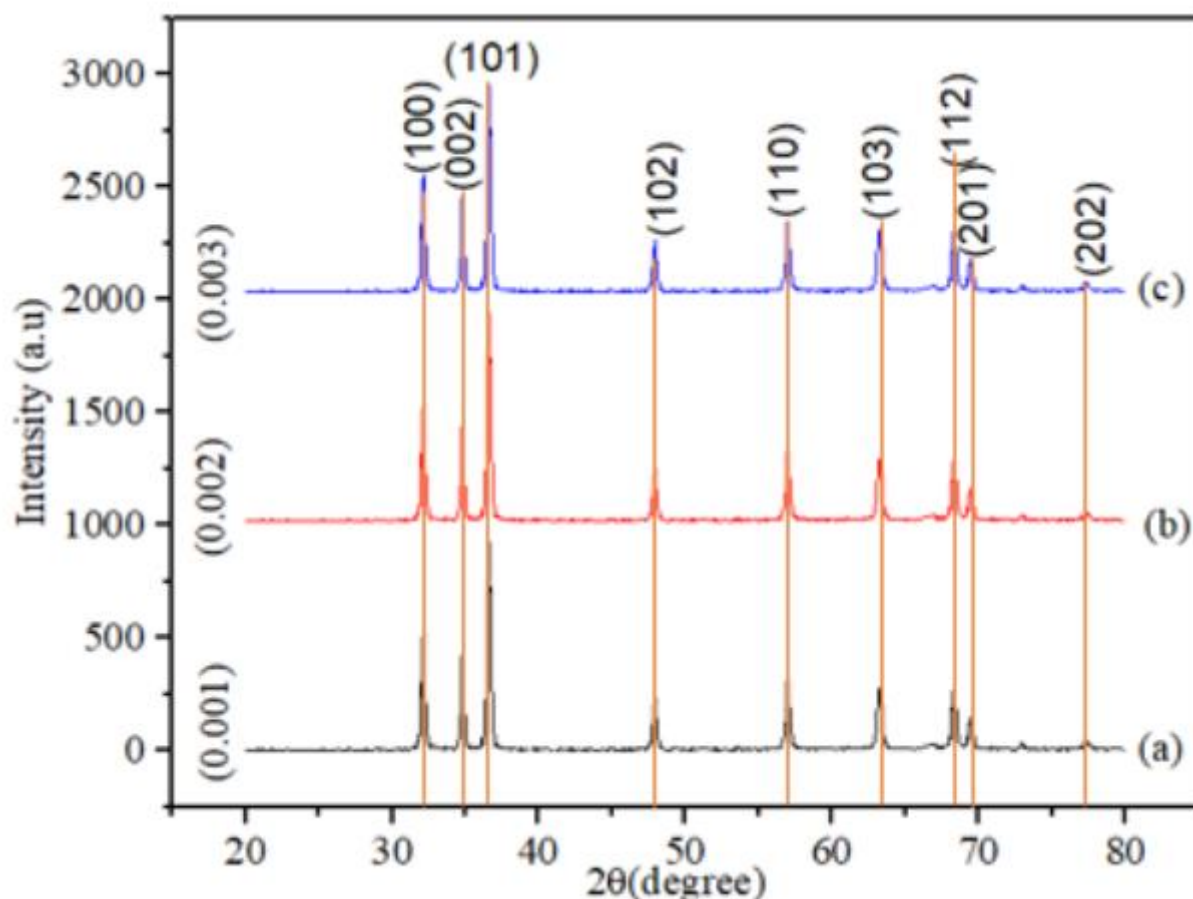
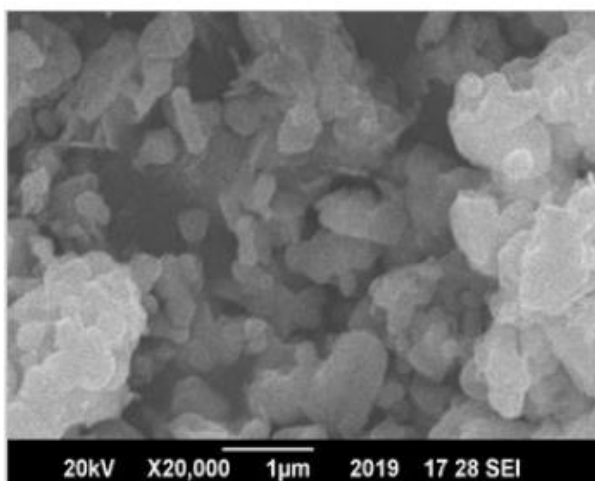


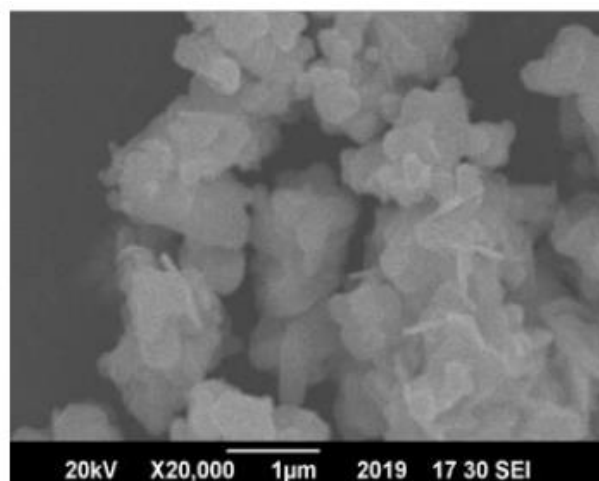
Рис.1.9. Дифрактограми рентгенівських променів наночастинок ZnO, отриманих при масах сульфату цинку 0.001 (a), 0.002 (b) та 0.003 г (c) [62].

Середнє значення розміру нанокристалітів (D) визначали за формулою Шерера $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$, де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β – напівширина спектру, θ – кут дифракції рентгенівських променів. В [62] отримали розміри наночастинок, відповідно, 19.64, 27,83 та 47.75 нм.

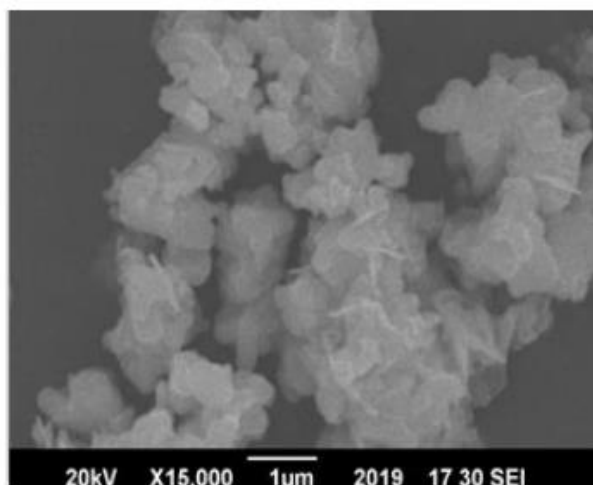
Дослідження, проведені за допомогою скануючого електронного мікроскопу показали утворення агломератів наночастинок, розміри яких збільшувалися із збільшенням концентрації прекурсорів (рис.1.10).



a)



b)



c)

Рис. 1.10. СЕМ-зображення наночастинок ZnO отриманих при масах сульфату цинку 0.001 (a), 0.002 (b) та 0.003 г (c) [62].

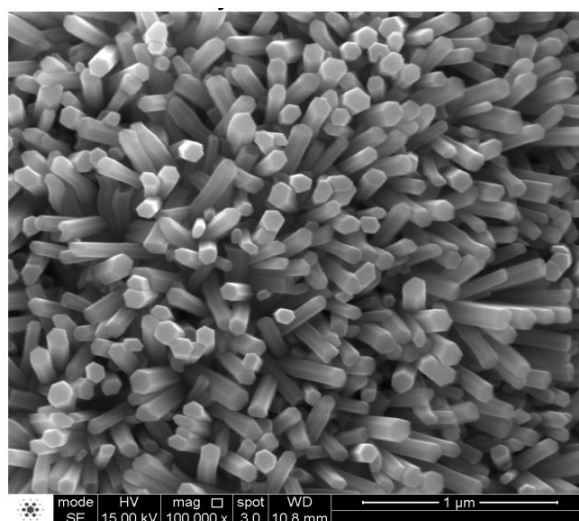
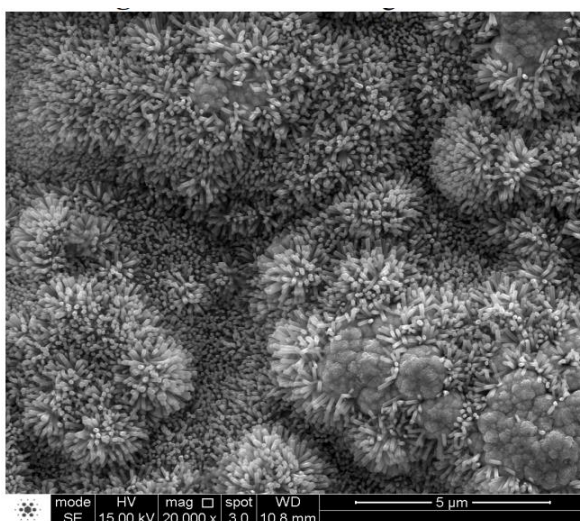


Рис. 1.11. СЕМ-зображення нанострижнів ZnO, отриманих методом хімічного осадження [63].

Крім отримання наночастинок метод хімічного осадження використовують для синтезу нанострижнів, що використовують для газових сенсорів [63] (рис.1.11).

Метод хімічного осадження дозволяє отримувати наночастинок ZnO, леговані в процесі вирощування. Легування наночастинок ZnO кобальтом та алюмінієм описано в [64]. Для синтезу наночастинок в якості прекурсорів використовували дигідрат ацетату цинку ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гідроксид калію (KOH), а для синтезу легованих наночастинок використовували наногідрат нітрату алюмінію ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) для легованих Al наночастинок ZnO, а для легованих (Co, Al) наночастинок ZnO, окрім попередніх матеріалів, використовуються наногідрат нітрату алюмінію ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) та тетрагідрат ацетату кобальту ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Спочатку прекурсор цинку розчиняють у деіонізованій воді, потім додають до нього по крапельно розчин гідроксиду калію, постійно перемішуючи протягом 10 годин, до утворення білого осаду. Потім розчин наногідрату нітрату алюмінію або розчини наногідрату нітрату алюмінію та ацетату кобальту по крапельно додавали до отриманого розчину ZnO та змішували з ним. Після промивки і фільтрації з метою видалення супутніх хімічних сполук зразки сушили при 70 °C протягом 9 годин та дрібно подрібнювали у ступі. Отримані зразки ZnO:Co, ZnO:Al відпалювали у печі при 500 °C протягом 1 години.

1.2. Оптичні властивості наносполук ZnO

Оптичні методи досліджень наноструктур дозволяють контролювати їх якість, розміри нанокристалітів та визначати їх подальше практичне застосування.

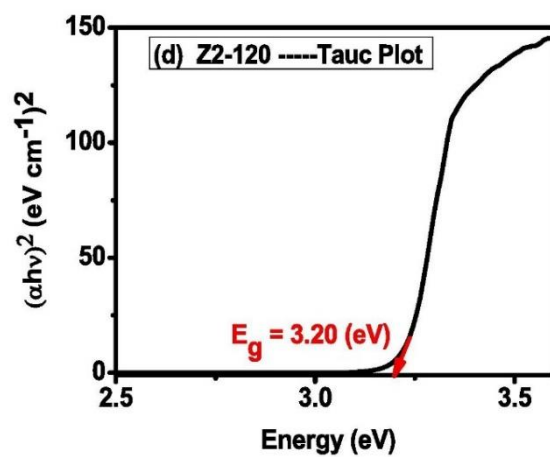
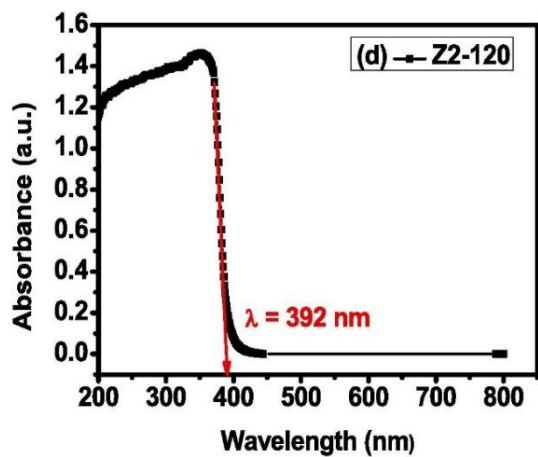
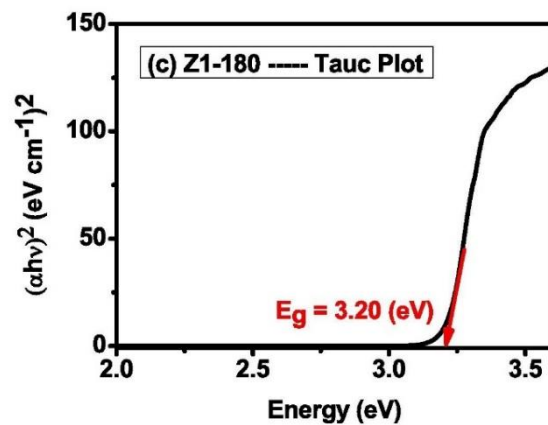
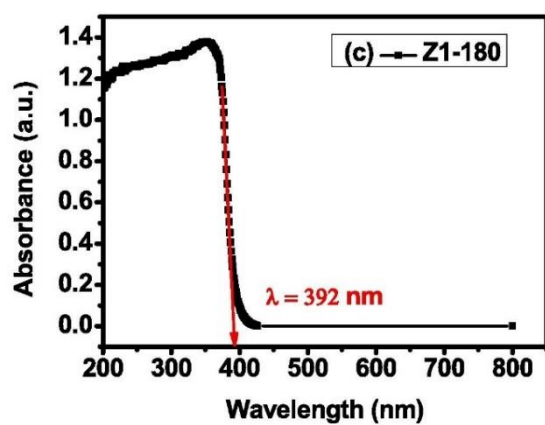
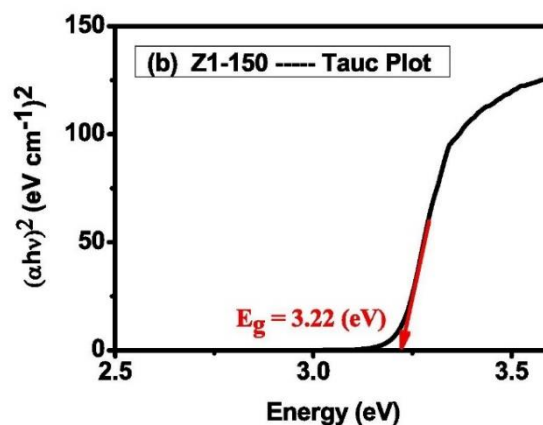
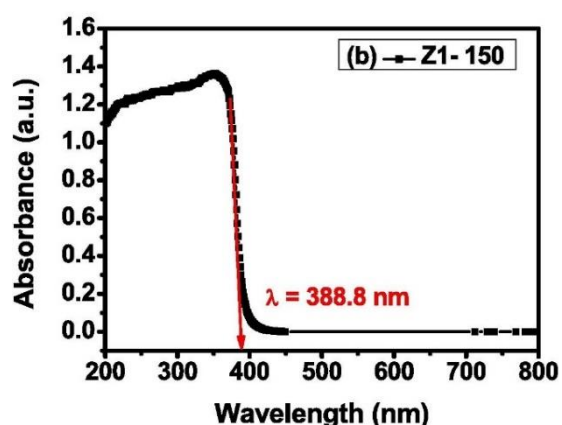
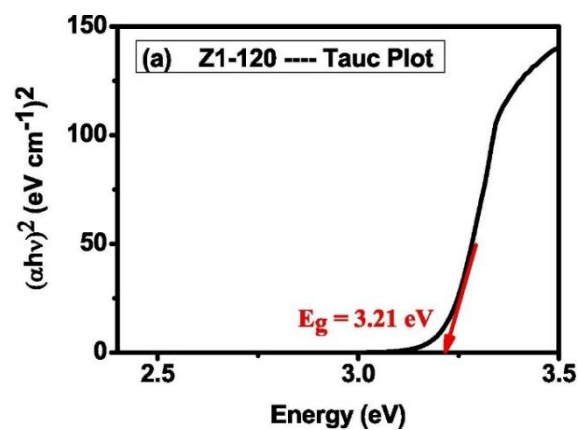
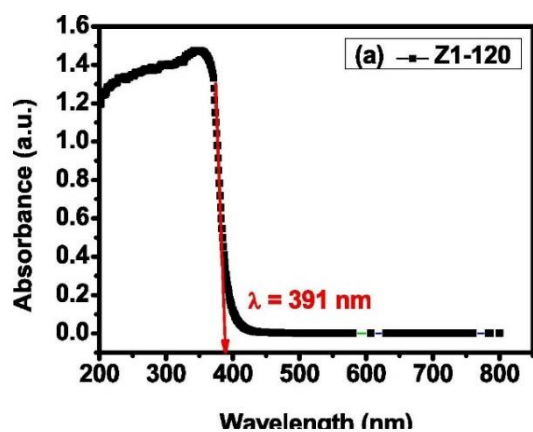
Об'ємні кристали ZnO характеризуються оптичною шириною забороненої зони 2.28 eV. При переході до наноструктур спостерігається «синій» зсув оптичної ширини до 3.37 eV і визначається розміром наночастинок (нанокристалітів).

В [45] провели дослідження оптичного поглинання в області края фундаментального поглинання гідротермальних наночастинок, отриманих за різних концентрацій прекурсорів та різних температурах реакції.

Значення оптичної ширини забороненої зони, визначені по перетину лінійної ділянки спектрів поглинання з віссю енергій, становлять для співвідношення Zn:OH 1:2 3.21 eV, 3.22 eV, 3.20 eV та для 1:8 – 3.20 eV, 3.21 eV, 3.19 eV відповідно для температур реакції 120°C, 150 °C and 180 °C.

Отримані результати показують, що значення ширини забороненої зони всіх зразків наночастинок ZnO, становить приблизно на 3.2 eV, що менше, ніж значення для об'ємного ZnO (3,37 eV). Подібні результати були отримані в інших дослідженнях [47,50,51,65].

На думку авторів [66-68], температура реакції та молярна концентрація NaOH мають мінімальний вплив на енергію оптичної забороненої зони (E_g) усіх наночастинок ZnO.] вважають причиною наявності квантового обмеження через велику площу поверхні наночастинок з мінімальним розміром 16 нм.



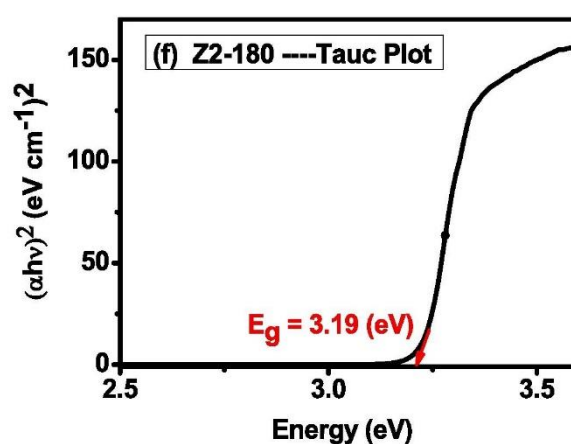
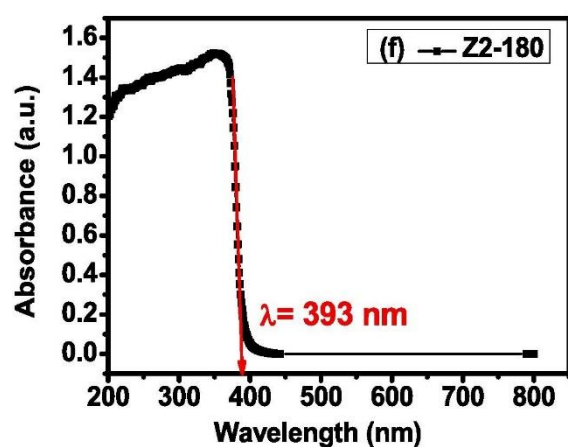
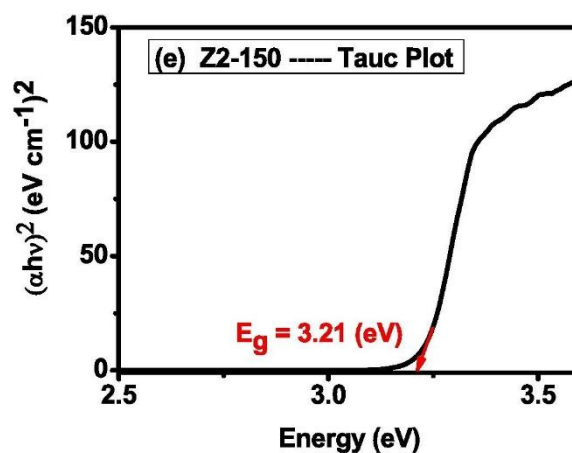
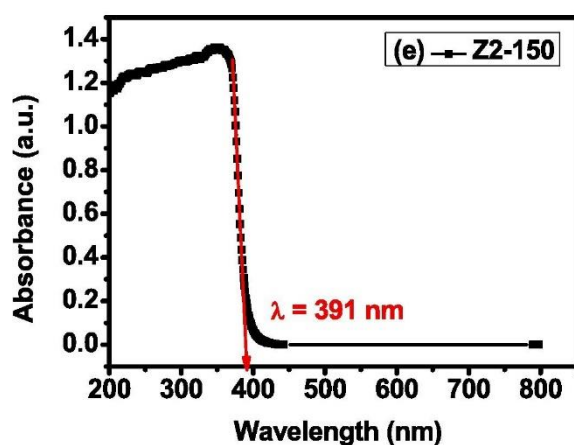


Рис. 1.12. Спектри оптичного поглинання нанокристалів ZnO, отриманих при молярних концентраціях NaOH 0.5 Моля (Z1) та 2 Моля (Z2) при температурах реакції 120 (a,d), 150 (b,e) та 180°C (c,f).

В [69] отримали подібні результати в дослідженнях оптичного поглинання та пов'язали їх з кулонівською взаємодією поверхневих станів. В [70, 71] відзначають, що метод хімічного осадження дозволяє отримувати наночастинки ZnO з більшою шириною забороненої зони в порівнянні з гідротермальним методом (рис.1.13)

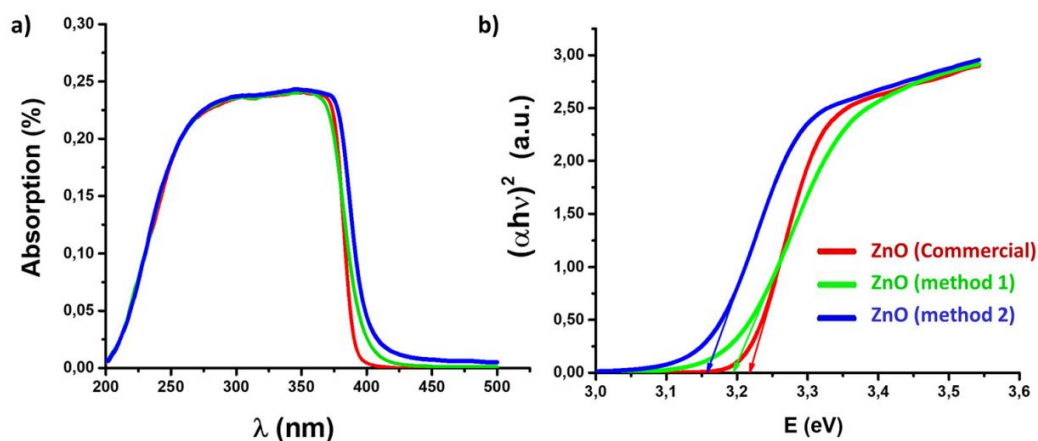


Рис. 1.13. Спектри оптичного поглинання нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження (метод 1) та гідротермальним методом (метод 2) [71].

Разом з тим, існують методики швидкої кристалізації при гідротермальному синтезі, які дозволяють зупинити зростання наночастинок та зменшити ширину забороненої зони на 0.8 – 1.0 еВ. Наприклад, в [72] після стандартної для гідротермального методу процедури синтезу замість використання гарячої плити для нагрівання протягом 15 хвилин використовували мікрохвильову піч.

В [73] досліджено спектри оптичного поглинання нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження при температурі реакції 60°C. В їх спектрах поглинання (рис. 1.14) спостерігається різко виражена лінія оптичного поглинання в області 355 нм та екситонний пік на 258 нм. Таке високоенергетичне розташування максимумів поглинання свідчить про монодисперсний розподіл наночастинок.

Середній розмір наночастинок визначався в роботі [] по спектрам поглинання в УФ області в наближенні моделі ефективних мас:

$$E^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0.124e^3}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0 r)^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right)^{-1}, \quad (5)$$

де E_g^{bulk} – ширина забороненої зони об'ємного кристала ZnO, $\hbar$ – стала Планка, r – радіус частинки, m_e , m_h – ефективні маси дірки та електрона, m_0 – маса вільного електрона, ϵ , ϵ_0 – діелектричні проникості ZnO та вакууму.

Враховуючи

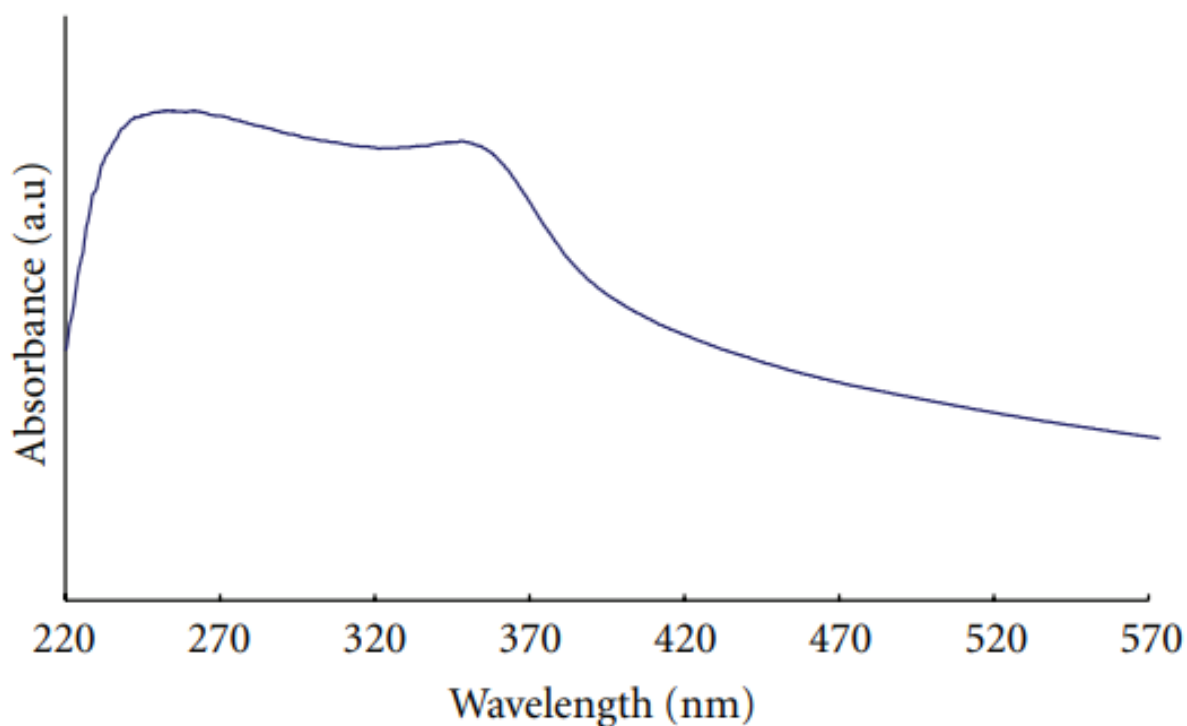


Рис. 1.14. Спектри поглинання наночастинок ZnO, отриманих методом хімічного осадження [73].

відносно малі ефективні маси для ZnO - $m_e=0.26$, $m_h=0.59$, за величиною отриманого зсуву ширини забороненої зони E^* обчислили радіус частинки порядку 4 нм. Отримані значення розміру наночастинок добре співпадають з зображеннями, отриманими на просвітлюючому електронному мікроскопі (ПЕМ) (рис. 1.15).

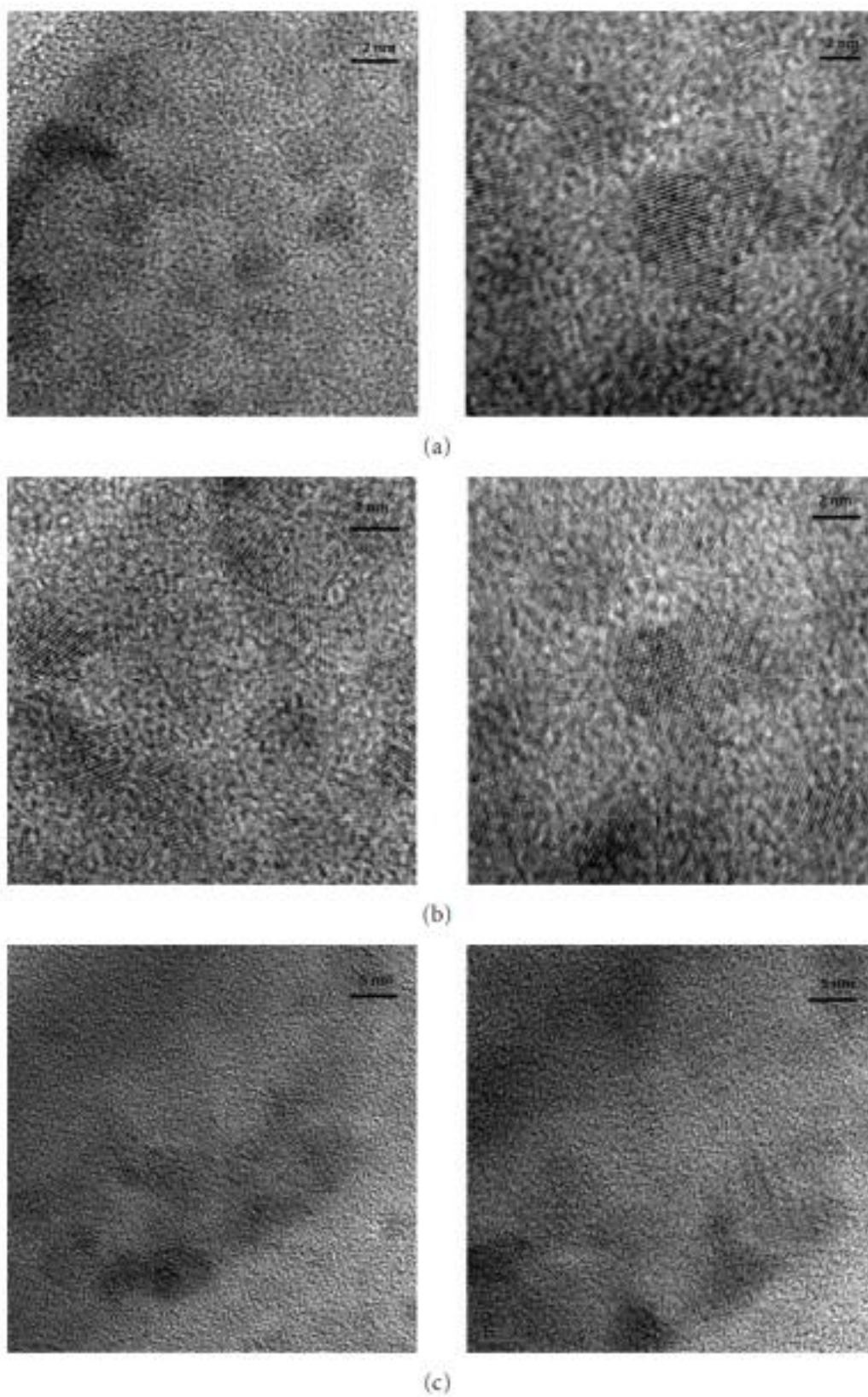


Рис. 1.15. ПЕМ-зображення нанокристалів оксиду цинку, отриманих методом хімічного осадження в [73].

1.3. Люмінесценція наноструктур ZnO

Дослідження фотолюмінесценції є важливим етапом перед етапом практичного застосування наносполук ZnO в оптоелектроніці і сенсоріці.

В [74] досліджено спектри фотолюмінесценції наноструктур ZnO (золь-гель наночастинок та порошкових нанокристаличних волокон) при кімнатній температурі. Обидва типи зразків характеризуються інтенсивними вузькими лініями ультрафіолетового випромінювання на 368 нм (3.7 еВ) для наночастинок та 397 нм (3.1 еВ) (рис.) для нанокристаличних волокон, що обумовлені випромінювальними переходами вільних екситонів,

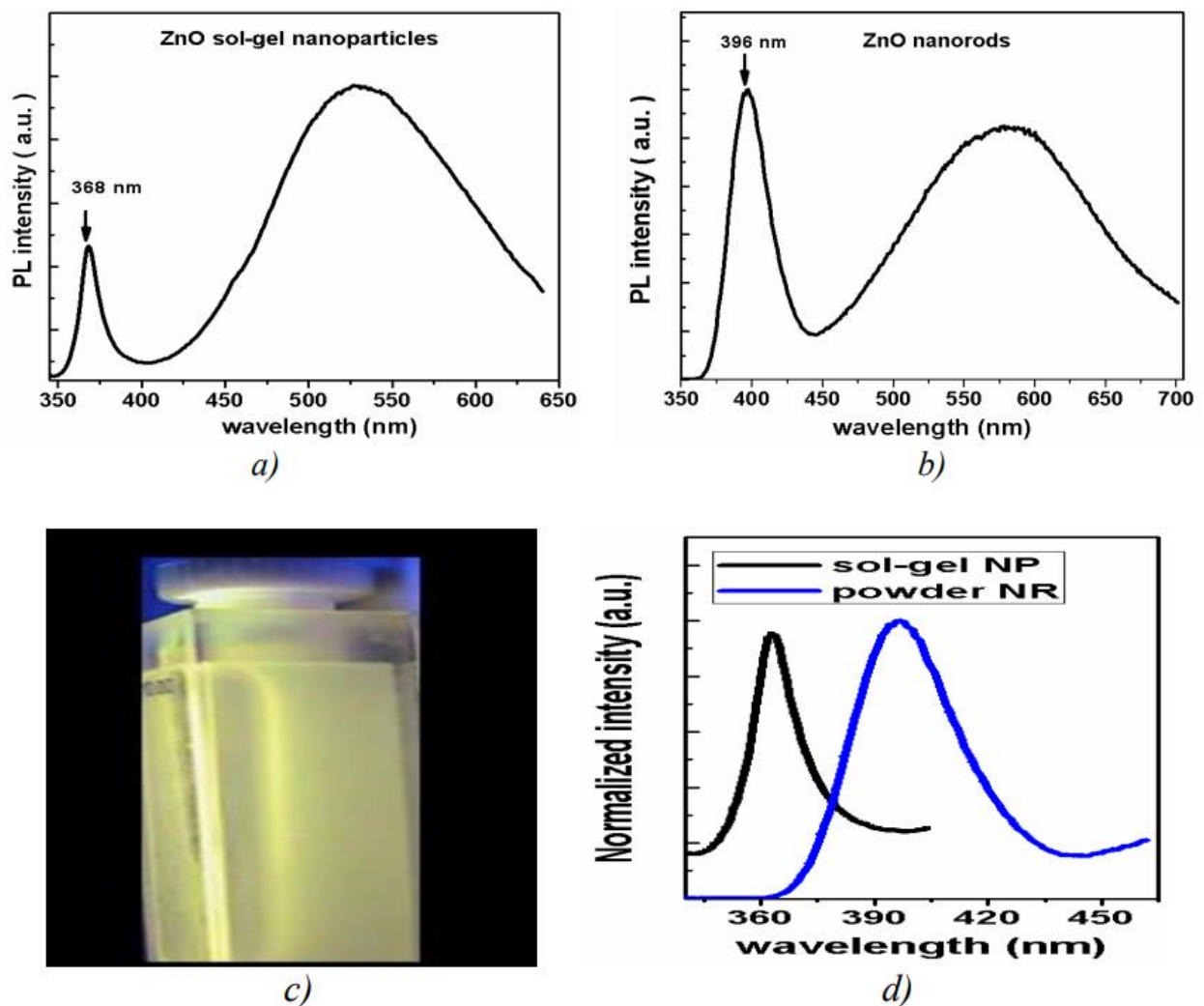


Рис. 1.16. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів (а) та золь-гель нанострижнів (б), зелене випромінювання золь-гель нанокристалів при збудженні світлом з довжиною хвилі 365 нм (с) та «синій зсув» лінії ультрафіолетового випромінювання при переході від наночастинок до нанострижнів (д) [74].

розташованих поблизу краю зони [75]. Зсув УФ-піку в високоенергетичну область з 396 до 368 нм при переході від наностержнів до наночастинок пояснюється очікуваним квантово-розмірним ефектом

У видимій області спостерігається широка смуга випромінювання у видимій області спектра в діапазоні довжин хвиль 450–650 нм, що обумовлена переходами на глибоких дефектах (вакансії кисню та міжвузловинні атоми цинку та кисню [76,77]. На рис. 1.16 (с) представлені фотографії зеленої люмінесценції золь-гель наночастинок ZnO під опроміненням ультрафіолетовим світлом довжиною хвилі 365 нм. Зрозуміло, що зелена люмінесценція виникає через дефекти в ZnO (золь-гель наночастинок). На думку [75], відносна інтенсивність УФ та видимого випромінювання залежить від типу наноструктур ZnO. Широка смуга видимого випромінювання з максимумом на 520 нм збільшує свою інтенсивність при переході від об'ємних кристалів до наночастинок. Це можна пояснити збільшенням загальної площі поверхні в об'ємі ансамблю частинок, що є результатом зменшення поверхні окремих частинок та більшого співвідношення площі поверхні до об'єму [75].

Автори [78], що синтезували наночастинок ZnO методом хімічного осадження при низьких температурах реакції, відзначають наявність квантово-розмірного ефекту в спектрах фотолюмінесценції. На рис.1.17 представлено спектр фотолюмінесценції нанопорошку ZnO при кімнатній температурі, отриманий збудженням з довжиною хвилі збудження 320 нм. Спектр демонструє два піки випромінювання, один з яких розташований приблизно на 392 нм (УФ-область), та відповідає випромінюванню екситонів, локалізованих поблизу забороненої зони [79]. Півширина лінії на 392 нм становить лише декілька нанометрів, що свідчить про малу різницю між розмірами наночастинок та добре корелює з результатами оптичного поглинання, наведеними в 1.2.

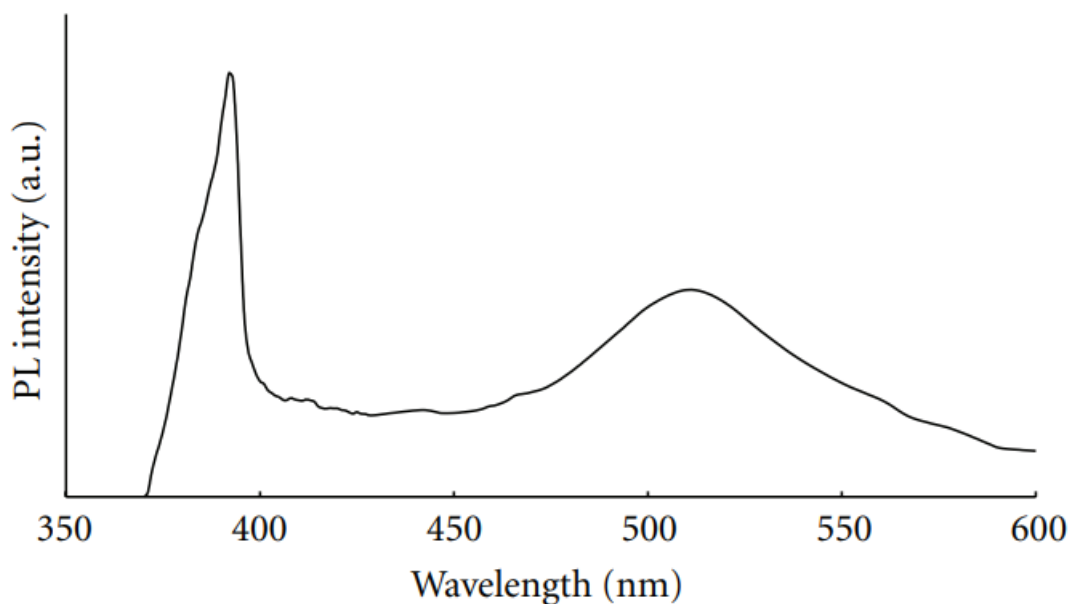


Рис. 1.17. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження в [78].

Широка смуга видимого випромінювання з максимумом, розташованим приблизно на 520 нм, обумовлена переходами за участю одноразово заряджених вакансій кисню [80].

Дослідження фотолюмінесценції нанострижнів ZnO, отриманих методом термічного випаровування при температурах випаровування 600, 800 та 1000 °C [21], також показало наявність двох окремих смуг випромінювання – в УФ області (відповідно, на 396, 384 нм та 392 нм) та в зеленій області (547, 544 та 547 нм) (рис.1.18).

На думку [81,82], УФ-випромінювання зумовлене випромінюванням вільних екситонів. Зелена смуга випромінювання пов'язана з випромінювальною рекомбінацією фотогенерованих дірок з окремими іонізованими зарядовими станами власних дефектів, таких як вакансії кисню O_2 або міжвузловинні атоми цинку Zn_i [81-85].

Із збільшенням температури росту від 600 до 1000°C спостерігається зменшення інтенсивності УФ-ліній при одночасному зсуві УФ-піку в синій діапазон на 12 нм. Максимум випромінювання в зеленій області, на відміну від УФ-піка, зсувається в область більших довжин хвиль («червоний» зсув) на 3 нм. Причому інтенсивність зеленого випромінювання збільшується при

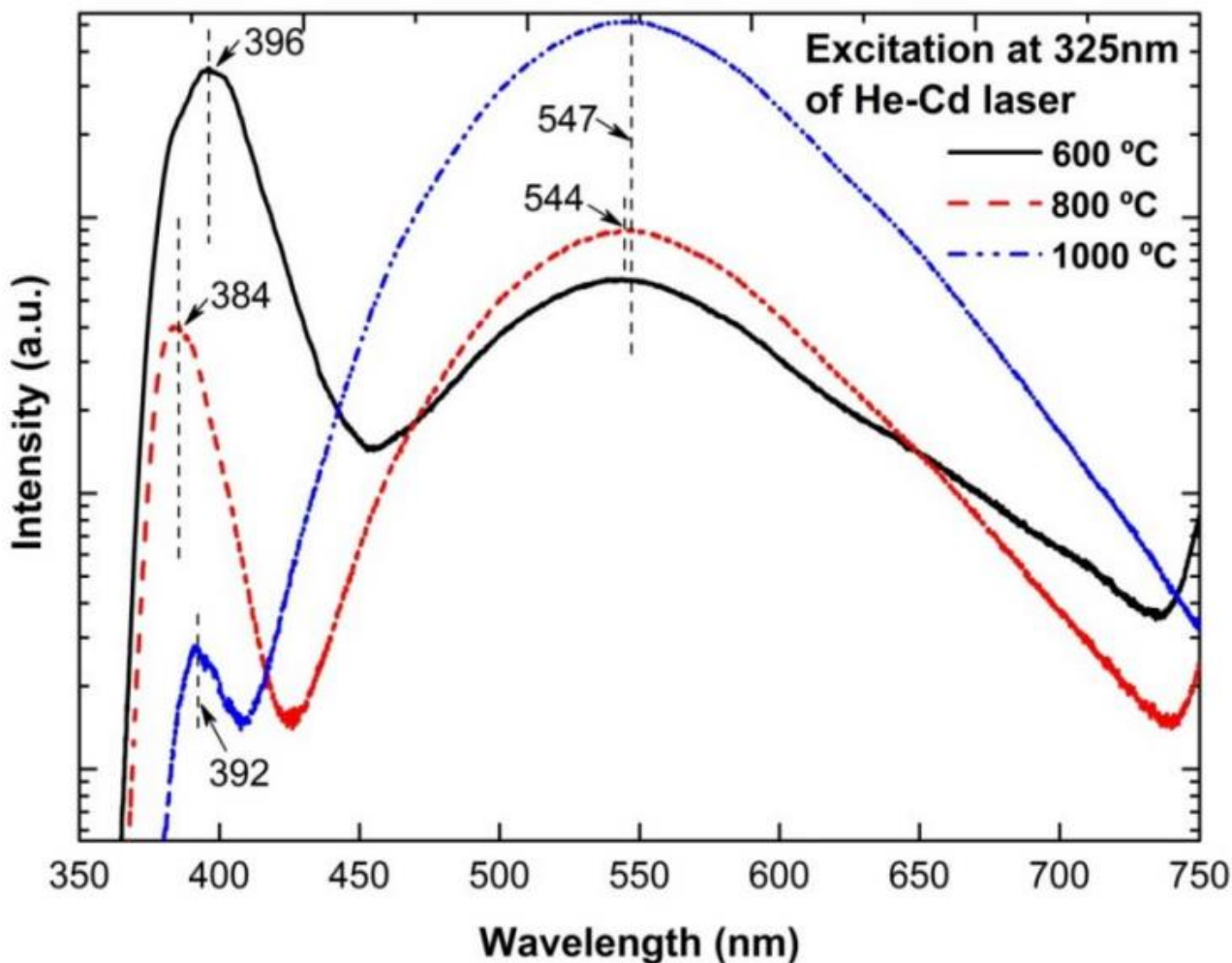


Рис. 1.18. Спектри фотолюмінесценції нанострижнів ZnO, отриманих методом термічного випаровування при різних температурах реакції [21].

збільшенні температури росту від 600 до 800 °C. Це свідчить про різну природу випромінювальних механізмів зеленої та УФ-люмінесценції.

Таким чином, спектри УФ-фотолюмінесценції [21] корелюють зі спектрами оптичного поглинання та демонструють квантово-розмірний ефект.

Спектри видимого випромінювання не проявляють квантово-розмірного ефекту та на нашу думку є неелементарними. Якщо високоенергетичний край видимого випромінювання перетинається з лінією ультрафіолетового випромінювання, то низькоенергетичний край випромінювання лишається незмінним. Гіпотезу про неелементарність видимого випромінювання

наночастинок ZnO підтверджують дослідження фотолюмінесценції [86] нанопорошків ZnO, синтезованих методом хімічного осадження за додаванням за різних прекурсорів цинку (хлориду, нітрату та ацетату цинку).

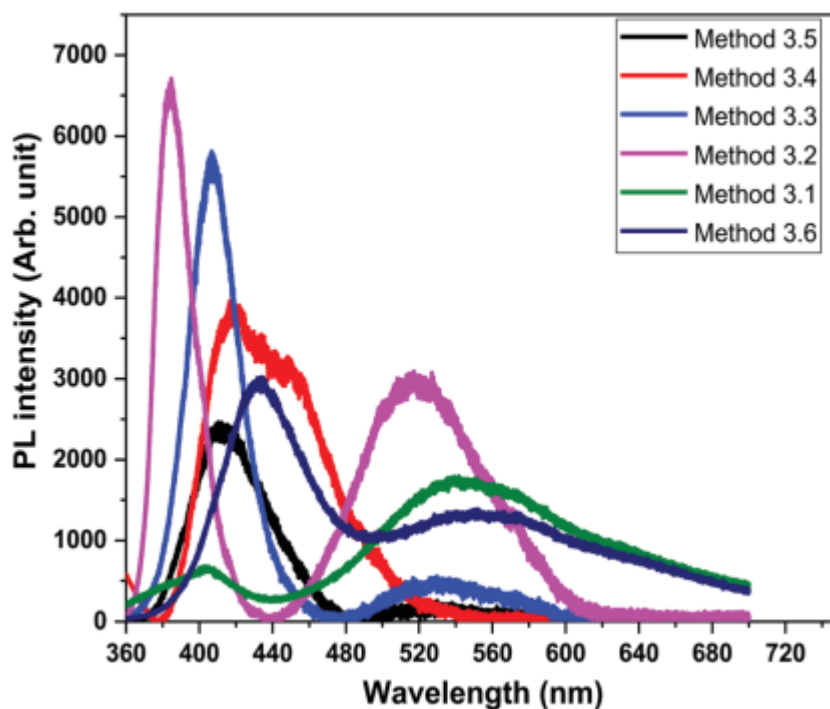


Рис. 1.19. Спектри фотолюмінесценції нанопорошків ZnO [86].

Як і більшість спектрів випромінювання наносполук ZnO отримані в [86], спектри фотолюмінесценції (рис. 1.19) демонструють два чітко виражених піки випромінювання, один в УФ-області (між 370–420 нм), що відповідають випромінюванню вільних екситонів [87]. Другий пік випромінювання розташований у діапазоні 420–650 нм, пояснюється наявністю одноразово іонізованих вакансій кисню [88]. Відповідні випромінювальні переходи обумовлені випромінювальною рекомбінацією фотогенерованої дірки з електроном, що займає вакансію кисню [89].

В [86] апроксимували гаусовими лініями усі широкі смуги випромінювання зразків ZnO, отриманих за участю різних прекурсорів і

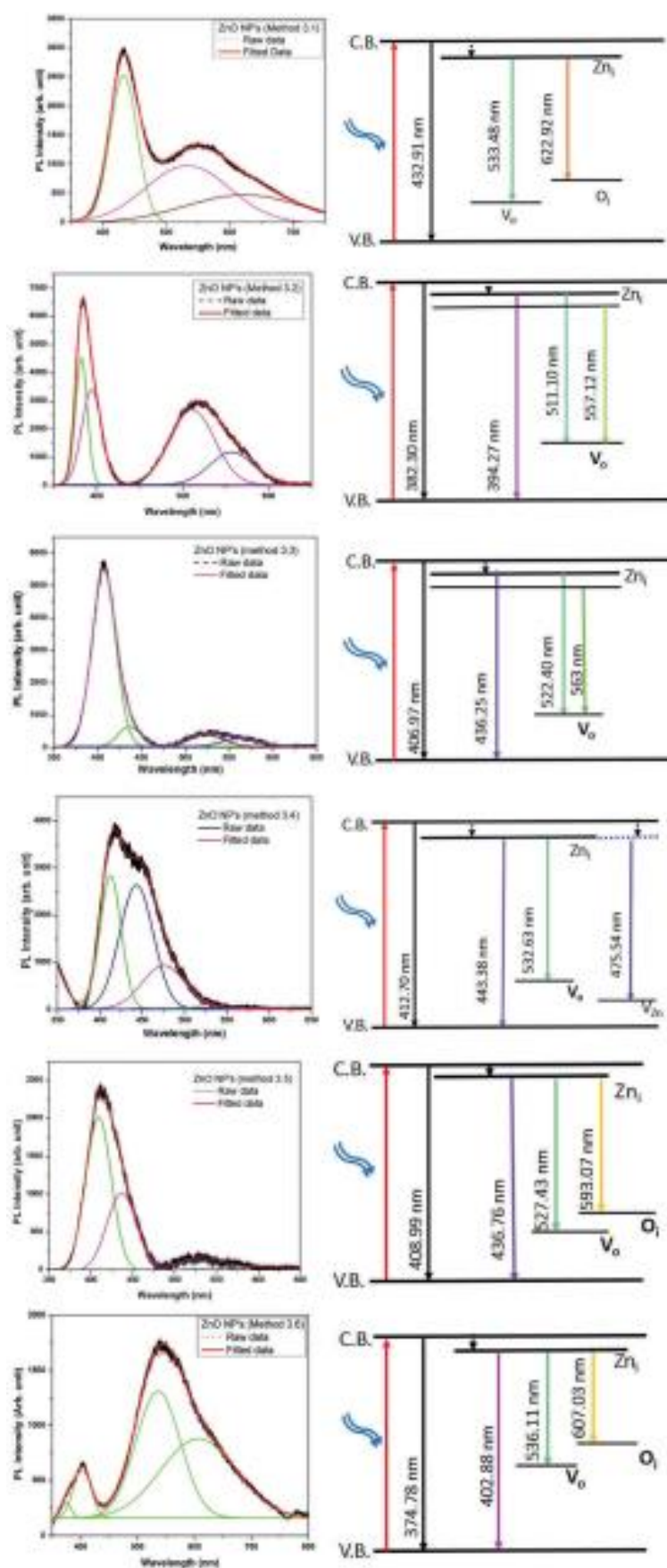


Рис. 1.20. Спектри фотолюмінесценції нанопорошків ZnO, отриманих різними способами в [86] (пояснення в тексті).

стабілізаторів росту (рис.1.20) — хлориду, нітрату та ацетату цинку (методи 3.1, 3.2, 3.3, відповідно, зі стабілізатором водою) та 3.4, 3.5, 3.6 - хлорид, нітрат та ацетат цинку зі стабілізатором етанолом. Отримані максимуми елементарних піків порівнювалися з діаграмами енергетичних станів власних дефектів в нанокристалах ZnO.

Наночастинки ZnO, отримані переліченими методами (3.1 - 3.6), мають елементарні піки в області краю фундаментального поглинання на 374, 382, 408, 407, 412 та 432 нм.

Наночастинки ZnO, отримані методами 3.2 та 3.3, характеризуються лініями випромінювання у фіолетовій та зеленій областях, тоді як наночастинки отримані методом 3.4, мають додаткову лінію випромінювання в синій області. Наночастинки, синтезовані методами 3.5 та 3.6, мають випромінювання у фіолетовій, зеленій та оранжево-червоній областях, а метод 3.1 має випромінювання в зеленій та оранжевій областях.

Фіолетове випромінювання обумовлене переходами електронів з міжвузловинного атому цинку (Zn_i) до валентної зони [90]. Зелене випромінювання пов'язують з переходами з Zn_i на вакансії кисню (V_O) [91]. Наявність додаткових ліній зеленого випромінювання (методи 3.2 та 3.3) може бути пов'язане з різними конфігураціями енергетичних станів міжвузлових атомів цинку [92].

Синє випромінювання, що спостерігається в наночастинках ZnO, виготовлених методом 3.4, може бути пов'язане з електронними переходами з рівня Zn_i на V_{Zn} [93].

Помаранчево-червоне випромінювання, що виникає в наночастинках ZnO, отриманих методами 3.5 та 3.6, може бути обумовлене переходами електронів з міжвузловинних атомів цинку Zn_i на міжвузловинні атоми кисню O_i [94].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Проведений огляд дозволяє сформулювати наступні висновки:

1. В усіх розглянутих методах синтезу температура визначає розмір нанокристалів. Збільшення температури реакції (підкладки) призводить до зростання розмірів нанокристалів.
2. Використання високотемпературних технологій синтезу призводить до порушення квантово-розмірного ефекту, що проявляється в «червоному» зсуві спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції.
3. Спектри фотолюмінесценції усіх розглянутих наносполук оксиду цинку характеризуються випромінюванням в двох спектральних областях – фіолетовій та видимій.
4. Фіолетове випромінювання змінює своє розташування із зміною ширини забороненої зони (розмірів нанокристалів) та обумовлено випромінювальними переходами за участю екситонів.
5. Положення максимумів довгохвильового випромінювання не корелює із зміною ширини забороненої зони. Розкладання на елементарні гаусові складові довгохвильової фотолюмінесценції наносполук ZnO показало, що видиме випромінювання обумовлено переходами за участю власних дефектів – міжвузловинними атомами цинку та кисню, вакансіями цинку та кисню.
6. Для використання наночастинок оксиду цинку в якості люмінесцентного сенсора потрібне точне визначення положення власних дефектів та їх асоціатів, знання впливу технологічних та зовнішніх умов на спектральне розташування ліній ультрафіолетового та видимого випромінювання.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO

2.1. Методика оптичних та люмінесцентних вимірювань

В даному дослідженні проведено дослідження спектрів оптичного поглинання нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження. Технологія синтезу описана в наступному параграфі. Дослідження проводилися в області краю власного поглинання оксиду цинку, а також у видимій, та ближній інфрачервоній області при температурах досліджуваних зразків від 77 до 450 К.

Для реєстрації спектрів оптичного поглинання у застосовувалася експериментальна установка, схема якої наведена на рис. 2.1. В якості джерела світла використовувалася галогенна лампа потужністю 50 Вт (1). Світловий потік від лампи за допомогою конденсора (2) спрямовувався на вхідну щілину монохроматора МДР-6 з двома дифракційними ґратками з періодом 2400 штр/мм для дослідження спектрів поглинання в області власного поглинання ZnO(УФ-область). Для дослідження спектрів оптичного поглинання в видимій області використовували дифракційні ґратки з періодом 1200 штр/міліметр, а в ближній ІК-області – 800 штр/мм. Упродовж усіх досліджень оптичного поглинання ширина щілини монохроматора залишалася сталою і становила 0.1 мм.

Отримане за допомогою монохроматора монохроматичне світло фокусувалося лінзою на досліджуваний зразок, закріплений в одному з отворів криостата (4). Світло, що пройшло крізь зразок, після повторного фокусування лінзою (5) реєструвалося фотоелектронним помножувачем ФЕП-100 (6). Живлення фотоелектронного помножувача здійснювалося стабілізованим джерелом постійної напруги Б5-24 (7). Електричний сигнал з виходу ФЕП підсилювався підсилювачем постійного струму ІМТ-05 (8) і надходив на цифровий вольтметр

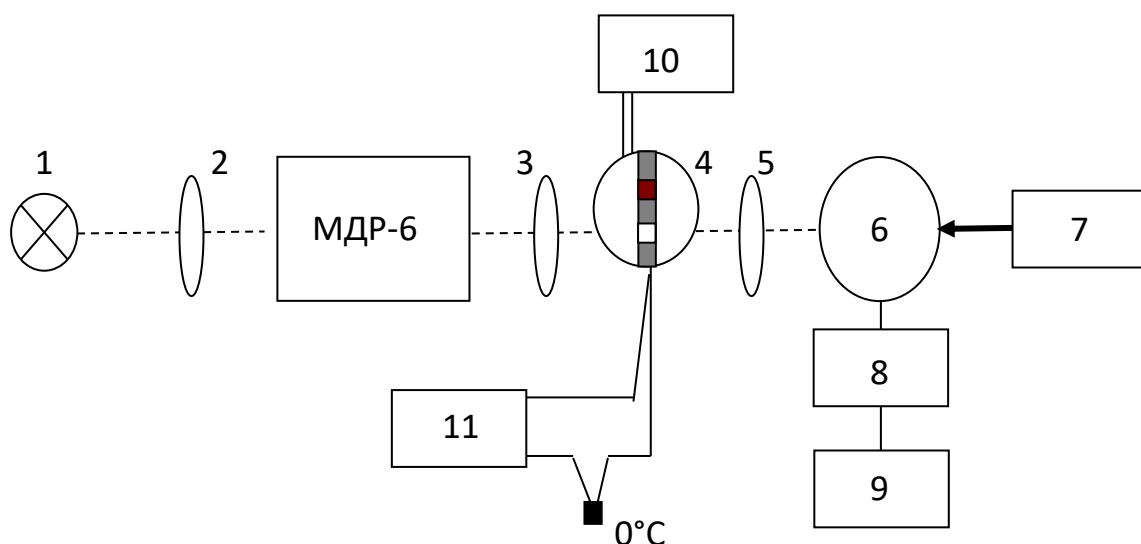


Рис. 2.1. Схема установки для дослідження спектрів оптичного поглинання нанокристалів (пояснення в тексті).

В7-21А (9) або USB-осцилограф IRIS-T, підключений до комп'ютера.

Дослідження спектрів оптичного поглинання могли здійснюватися за будь-якої фіксованої температури в інтервалі 77–450 К. Регулювання температурного режиму зразка, який перебував у тепловому контакті з мідним блоком криостата через пасту ВеО з високою теплопровідністю, здійснювалося шляхом зміни подачі рідкого азоту або шляхом увімкнення електричного нагрівача, підключеного до джерела постійного струму ВС-24м (10). Контроль температури забезпечувався диференціальною мідь–константановою термопарою, електрорушійна сила якої вимірювалася цифровим вольтметром В7-21А (11). Табличні значення ЕРС термопари використовувалися відповідно до табличних даних. Під час експериментів у вимірювальній камері підтримувався вакуум на рівні близько 10^{-2} Па, що забезпечувалося відкачкою криостата за допомогою форвакуумного насоса Н-100/350. Ступінь розрідження контролювався вакуумметром типу ВТ-3.

Представлена на рис. 2.1. схема давала змогу визначати оптичну густину нанокристалів як функцію довжини хвилі випромінювання, що пройшло крізь

зразок. Оптичну густину визначали як логарифмічне відношення інтенсивності падаючого випромінювання до інтенсивності світла після проходження через зразок. У подальшому спектри поглинання кристалів представлялися у вигляді залежностей оптичної густини від енергії фотонів.

Дослідження спектрів фотолюмінесценції виконувалися за стандартною методикою на відбиття на установці, схема якої наведена на рис. 2.2. Випромінювання джерела збудження (1) спрямовувалося на зразок (2), розміщений у криостаті (3). В якості джерела збудження використовувалися імпульсний азотний лазер ІЛГІ-503 з довжиною хвилі 331.7 нм, імпульсною потужністю 30 мВт і частотою повторення імпульсів 100 кГц, а також промислові світлодіоди Opto Edison Corporation та Cree з довжинами хвиль 290 та 400 нм.

Люмінесцентне випромінювання зразка за допомогою конденсора (4) спрямовувалося на вхідну щілину монохроматора МДР-6 (для досліджень фотолюмінесценції в УФ-області) або призменого спектрографа ІСП-51 (для досліджень фотолюмінесценції в видимій та ближній ІЧ-області) (5). На виході спектрального приладу сигнал реєструвався фотоелектронним помножувачем ФЕП-100 (4), спектральна чутливість якого охоплює діапазон 200–800 нм. Живлення ФЕП здійснювалося високовольтним стабілізованим джерелом постійного струму Б5-24 (5). Сигнал з анода фотоелектронного помножувача, пропорційний інтенсивності фотолюмінесценції, підсилювався підсилювачем ІМТ-05 (6) та реєструвався цифровим вольтметром В7-21 (7) або USB-осцилографом IRIS-T (8).

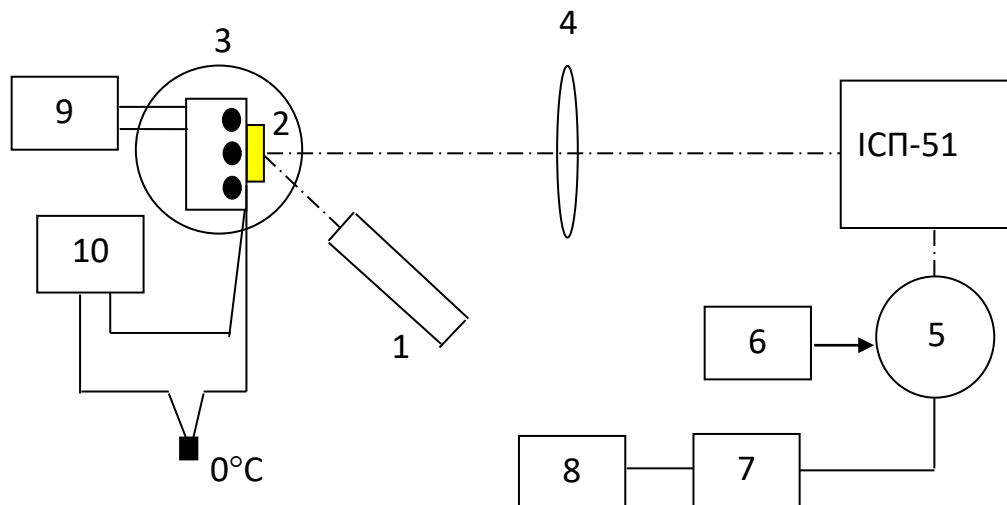


Рис. 2.2. Схема установки для дослідження спектрів фотолюмінесценції нанокристалів ZnO

Широкопasmові спектри довгохвильової люмінесценції наводилися з урахуванням спектральної чутливості всієї вимірювальної системи. Для визначення поправкових коефіцієнтів вимірювався спектральний розподіл випромінювання еталонної лампи CI-6 з вольфрамовим стрічковим випромінювачем. Під час калібрування ширини входної та вихідної щілин спектрографа встановлювалися такими самими, як і під час реєстрації спектрів люмінесценції.

Точність спектральних вимірювань оптичної густини та фотолюмінесценції визначалася величинами лінійної дисперсії застосованих спектральних приладів — монохроматорів МДР-6 та спектрографа ІСП-51. У видимій області лінійна дисперсія монохроматора МДР-6 становила 1.3 нм/мм, що за ширини щілини 0.1 мм забезпечувало точність вимірювань на рівні 1 меВ. В інфрачервоному діапазоні лінійна дисперсія цього приладу дорівнювала 2.6 нм/мм, а відповідна точність вимірювань складала близько 2 меВ.

Кварцовий спектрограф ІСП-51 у області 500 нм мав лінійну дисперсію 2 нм/мм, що за ширини щілини 0.1 мм забезпечувало точність вимірювань менше 2 меВ.

З метою точного визначення положення максимумів спектральних ліній у складних спектрах оптичної густини та фотолюмінесценції виконувалася статистична обробка експериментальних даних шляхом їх розкладання на елементарні гаусівські компоненти з використанням програмного пакета Origin. Як приклад на рис. 2.3 наведено спектр фотолюмінесценції нанокристалів ZnO, виміряний при температурі 300 К. Аналіз показав, що положення елементарних ліній добре узгоджується з експериментальними даними, а відхилення між максимумами експериментальних і гаусівських ліній не перевищує 2 меВ. Розбіжність між експериментальним та сумарним розрахунковим спектрами не перевищувала 1 %.

2.2. Методика отримання дослідних зразків

В даній роботі проводилися дослідження оптичного поглинання нанокристалів оксиду цинку, отриманих методом хімічного осадження по методиці, описаній в 1.1 та [61, 64].

В якості джерела цинку використовували порошок сульфату цинку ZnSO_4 чистоти 99.999% виробництва Merck. Джерелом кисню був гідроксид калію (KOH) 99.999 виробництва BeijingChemicalCompany. Перед реакцією 1 г сульфату цинку розчиняли в 10 мл дистильованої води та ретельно перемішували магнітною мішалкою до повного розчинення осаду. Окремо 1 г гідроксиду калію розчиняли в 10 мл дистильованої води та перемішували магнітною мішалкою до повного розчинення осаду.

Для стабілізації процесу росту наночастинок використовували 5% розчин желатину. Для цього 5 г желатину розчиняли в 100 мл дистильованої води. Дистильовану воду з желатином нагрівали до температури 100°C постійно перемішуючи розчин магнітною мішалкою до повного розчинення желатину.

Для синтезу наночастинок ZnO до 1, 2 або 5 г 10% розчину додавали 10 мл дистильованої води або 5% розчину желатини і ретельно перемішували магнітною мішалкою. Температура розчину підтримувалася нагрівачем в інтервалі 50-60°C. Потім до отриманого розчину покрпельно додавали 1, 2 або 5 г розчину KOH не припиняючи перемішування. Отриманий розчин піддавали дії ультразвуку в ультразвуковому промивачі УП-1 компанії Селмі протягом 30 хвилин. Процедуру синтезу можна описати наступною реакцією:



Таким чином, в роботі були отримані наночастинок ZnO, характеристики яких наведені в Таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики отриманих наночастинок ZnO

№.	ZnSO ₄ , KOH	Концентрація желатину,	Концентрація домішок	E _g , eV	ΔE _g , eV	R, нм
1.	10 %	5%	-	4.4	1.2	3.7
2.	20 %	5%	-	4.2	1.0	4.1
3.	50 %	5%	-	4.0	0.8	4.5
4.	10 %	0%	-	3.5	0.3	7.7
5.	20 %	0%	-	3.3	0.1	13
6.	10%	5%	0.01% Al ₂ Cl ₃	4.0	0.8	4.5
7.	10%	5%	0.05% Al ₂ Cl ₃	3.86	0.66	5.3
8.	10%	5%	0.01% Fe ₂ Cl ₃	3.97	0.77	4.5
9.	10%	5%	0.05% Fe ₂ Cl ₃	3.83	0.63	5.2

Після завершення процедури синтезу колоїдні розчини залишали в спокої на добу до випадання осаду. Після цього осад три рази промивали в дистильованій воді, наносили на кварцові підкладки і просушували в муфельній печі при температурі 60°C протягом 30 хвилин.

Нанокристали ZnO, леговані окремо домішками Al та Fe, отримували по вищеописаній методиці синтезу. Відмінність полягала в тому, що при синтезі легованих нанокристалів до 10% розчину ZnSO₄ додавали 0.01 та 0.05 г 1% водних розчинів Al₂Cl₃ та Fe₂Cl₃. Після ретельного перемішування до

отриманих розчинів додавався 10% розчин КОН і проводили всі наступні етапи при вказаній технології.

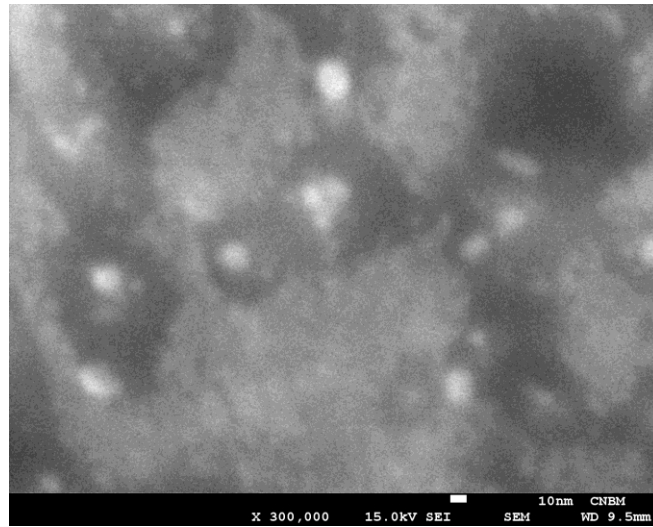
Отримані зразки на кварцових підкладках використовувалися для дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції.

Для дослідження морфології наночастинок на скануючому електронному мікроскопі отримані розчини з різними концентраціями прекурсорів наносили на провідне скло. Проведені СЕМ-дослідження показали (рис. 2.3), що використання зазначеної технології синтезу дозволяє отримувати наночастинок ZnO розміром 8-20 нм. Використання стабілізатора дозволяє отримувати наночастинок із значно меншим розміром в порівнянні із розчинами наночастинок без стабілізатора. Отримані результати добре корелюють з результатами досліджень інших авторів, що використовують метод прямого хімічного осадження.

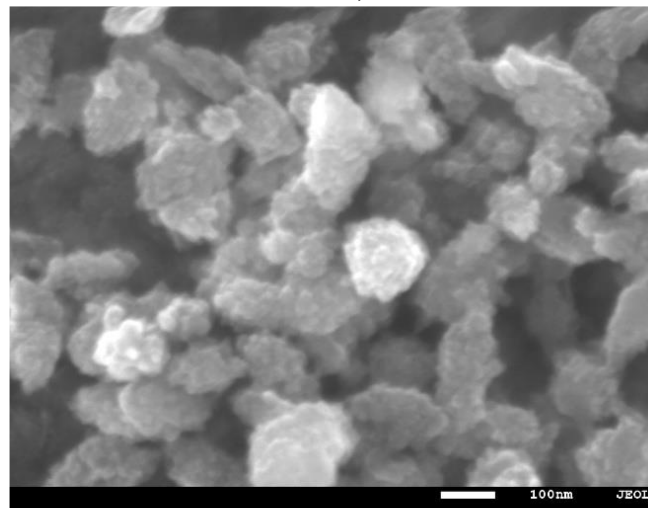
Для дослідження сенсорної чутливості отриманий розчин наночастинок ZnO, наносили на фільтровальний папір і просушували в муфельній печі при температурі 60°C протягом 30 хвилин. Вибір фільтровального папіру в якості підкладки для люмінесцентного сенсора обумовлений задачею збільшення площі робочої поверхні сенсора.

Для проведення дослідження сенсорної чутливості наночастинок ZnO були приготовлені еталонні водні розчини хлориду кадмію (CdCl_2), свинцю (PbCl_2), алюмінію (Al_2Cl_3), міді (CuCl_2), заліза (Fe_2Cl_3), хрому (Cr_2Cl_3), кобальту (CoCl_2) та нікелю (NiCl_2). Для цього в 1 мл води додавалось окремо 0.00001, 0.0001 та 0.001 г відповідних хлоридів. Вибір хлоридів в якості джерела іонів важких металів обумовлений тим, що при розчиненні в воді хлориди майже миттєво дисоціюють з утворенням іонів важких металів.

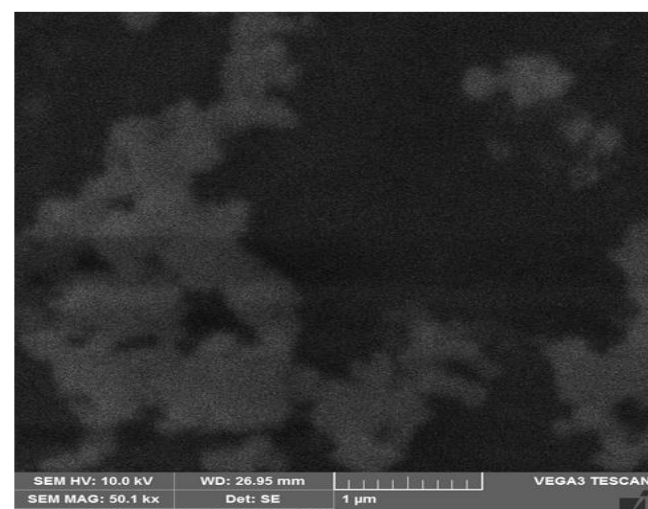
В Таблиці 2 приведені характеристики еталонних розчинів. Видно, що іони важких металів практично всіх розчинів успішно зареєстровані люмінесцентними сенсорами на основі нанокристалів оксиду цинку, отриманих методом хімічного осадження.



a)



б)



в)

Рис. 2.3. СЕМ-зображення нанокристалів ZnO (а, б) та ZnO:Fe (в).
Зразки №2(а), №4 (б) та №8(в).

Характеристики еталонних розчинів хлоридів важких металів

Тип розчину	Концентрація домішки, г/мл	Порогова чутливість домішки, г/мл
Al_2Cl_3	0.001, 0.0001, 0.00001	0.00001
CdCl_2	0.001, 0.0001, 0.00001	0.00001
PbCl_2	0.001, 0.0001, 0.00001	0.00001
CuCl_2	0.001, 0.0001, 0.00001	0.00001
Fe_2Cl_3	0.001, 0.0001, 0.00001	0.00001
Cr_2Cl_3	0.001, 0.0001, 0.00001	0.0001
NiCl_2	0.001, 0.0001, 0.00001	0.00001
CoCl_2	0.001, 0.0001, 0.00001	0.00001

Менша порогова чутливість для іонів хрому пов'язана з більшим іонним низькою розчинністю хрому, що супроводжується утворенням окремих фаз хрому.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Розроблено методику синтезу на основі методу хімічного осадження, що дозволяє отримувати нанокристали ZnO з контрольованими властивостями.
2. Отримано нанокристали ZnO з мінімальним розміром нанокристалітів 3.7 нм при концентраціях прекурсорів цинку і кисню 10%.
3. Розроблено методику легування нанокристалів ZnO перехідними елементами та елементами II та III груп в процесі вирощування нанокристалів методом хімічного осадження.
4. Показано, що розміри нанокристалітів ZnO визначаються концентраціями прекурсорів та наявністю стабілізатора.
5. Встановлено, що легування нанокристалів ZnO важкими металами призводить до збільшення розмірів нанокристалітів.

3. ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ

3.1. Дослідження оптичного поглинання

Дослідження оптичного поглинання проводили в діапазоні довжин хвиль 270-800 нм. На рис. 3.1 наведено спектри поглинання в області краю фундаментального поглинання об'ємних кристалів та нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження за методикою, детально описаною в 2.2. Концентрації прекурсорів ZnSO₄ та KOH варіювалися від 1 до 5% (Таблиця 1).

З метою визначення оптичної ширини забороненої зони спектри оптичного поглинання в області краю фундаментального поглинання будувалися в координатах $D^2 = \ln^2(I_0/I)$ від E , де D – оптична густина, I_0 – інтенсивність падаючого світла, I – інтенсивність світла, що пройшла крізь досліджуваний зразок, $E = hc/\lambda$ – енергія квантів падаючого світла, λ – довжина хвилі. Вибір зазначених координат пов'язаний з тим, що зона-зонні переходи є прямими дозволеними для ZnO, а зазначений напівпровідниковий матеріал є прямозонним. в яких для прямозонного напівпровідника ZnO дає спрямлення ділянки, що відповідає зона-зонним оптичним переходам. Екстраполяція цієї лінійної ділянки дозволило визначити ширину забороненої зони кожного досліджуваного зразка.

Об'ємні кристали (рис. 3.1, крива 1) характеризуються шириною забороненої зони 3.2 еВ. Всі отримані в роботі нанокристали демонструють «синій» зсув (рис. 3.1 криві 2-4). Величина зсуву обернено пропорційна збільшенню концентрації ZnSO₄ та KOH в дослідних зразках. Найбільший зсув ($\Delta E_g = E_{гнк} - E_{гоб}$, де $E_{гоб}$ – ширина забороненої зони об'ємного кристала, що дорівнює 3.2 еВ, $E_{гнк}$ – ширина забороненої зони відповідного зразка нанокристалів) 1.2 еВ демонструють зразки з концентраціями прекурсорів 1%, а найменший зсув (0.8 еВ) спостерігається в зразках з концентраціями 5%.

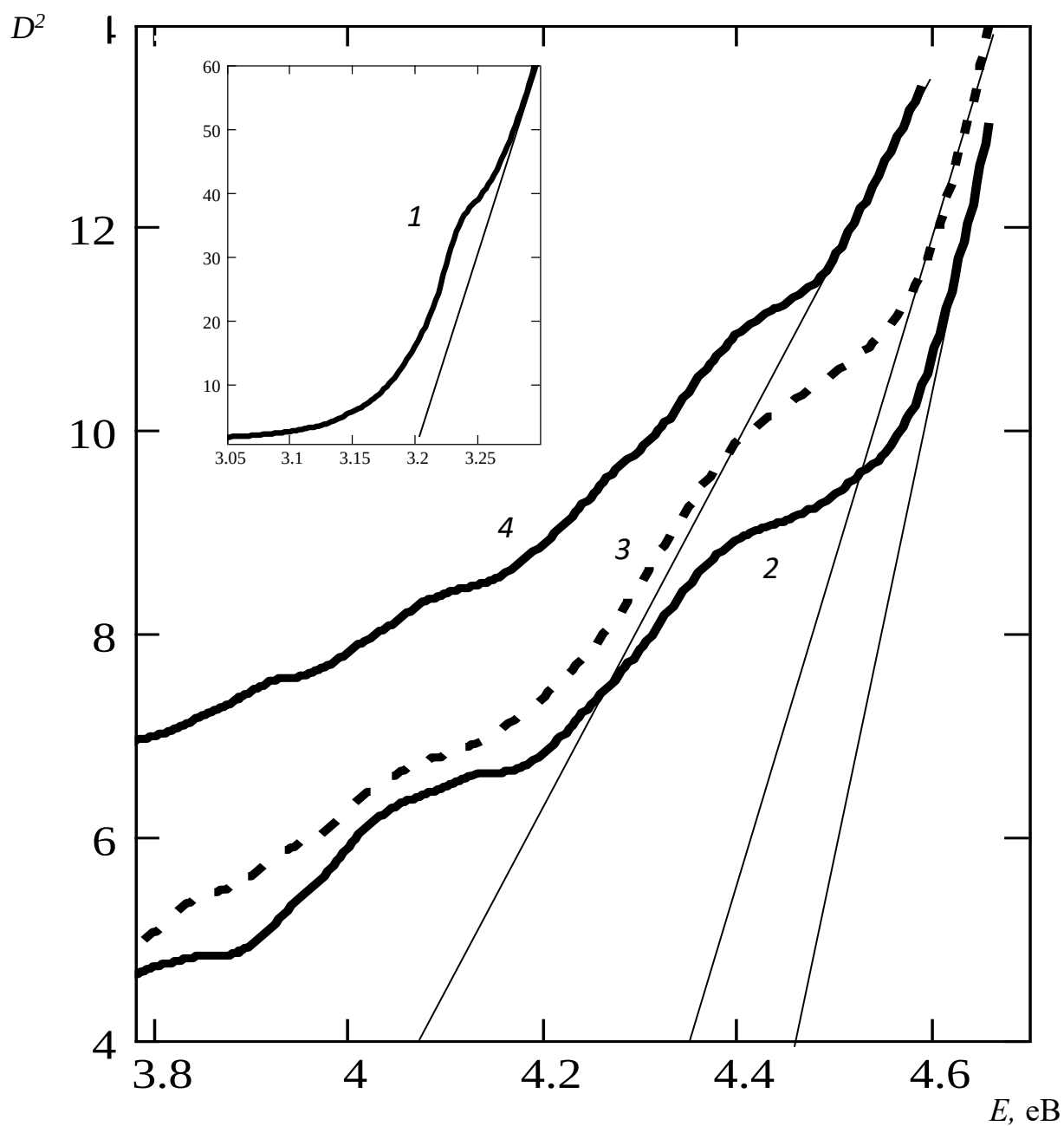


Рис. 3.1. Спектри оптичного поглинання об'ємних кристалів (1) та нанокристалів ZnO (2,3,4). Концентрація ZnSO₄ та KOH дорівнює 1 (2), 3 (3) та 5%(4). $T_{\text{вим}}=300$ К.

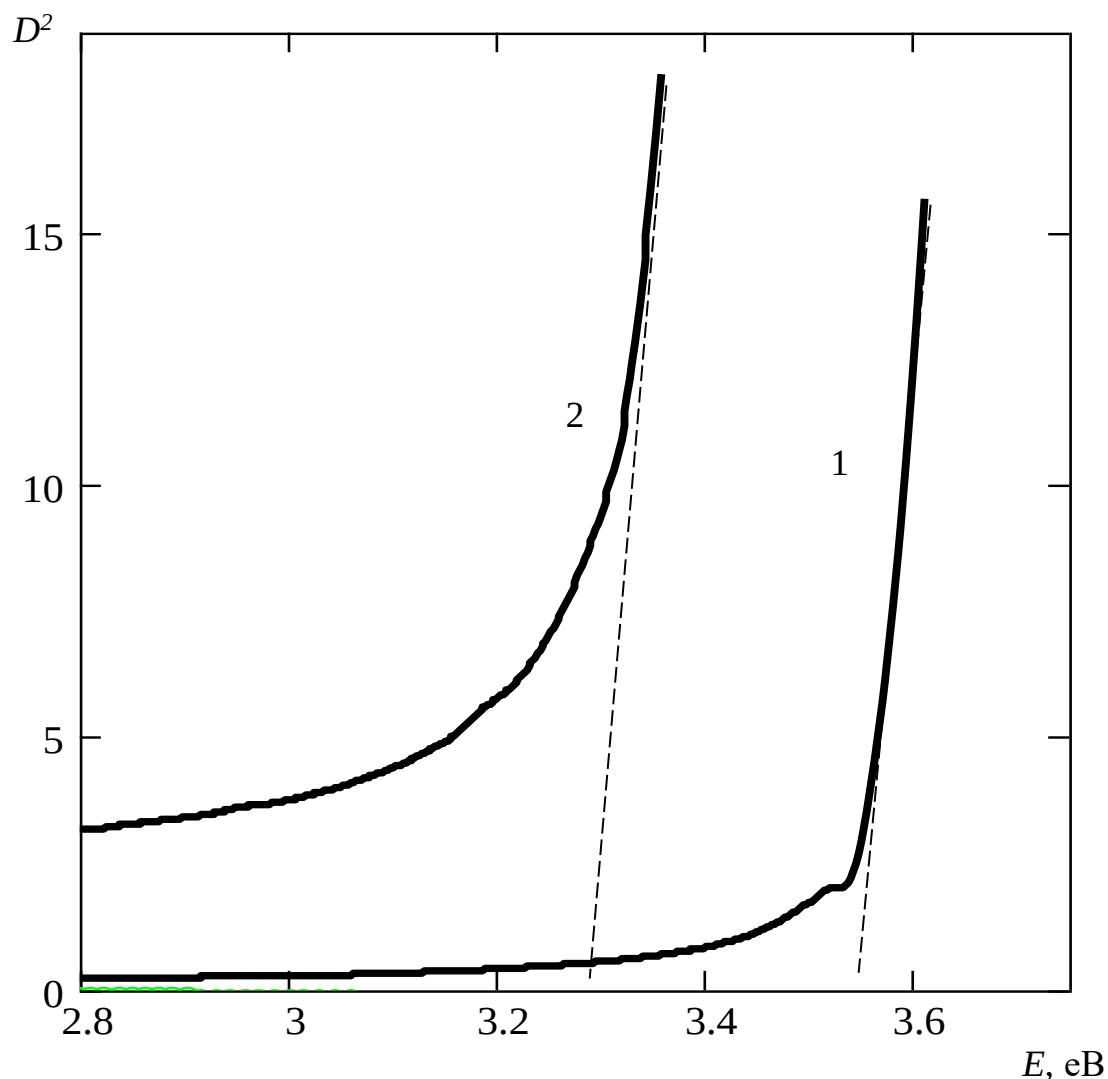


Рис. 3.2. Спектри поглинання нанокристалів ZnO, синтезованих без стабілізатора. Зразки №4 (1) та №5 (2).

Використання желатину в якості стабілізатора дозволяє отримувати нанокристали з більшим «синім» зсувом ширини забороненої зони в порівнянні із зразками без стабілізатора, але з аналогічними концентраціями ZnSO_4 та KOH (рис. 3.2, таблиця 1).

За величинами зсуву ширини забороненої зони за формулою Вонга [87], отриманої за наближення ефективних мас розраховувався середній радіус наночастинок:

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}} \quad (10)$$

Тут h – стала Планка, $\mu = ((m_{e^*})^{-1} + (m_{h^*})^{-1})^{-1}$, де $m_{h^*} = 0.59m_e$, $m_{e^*} = 0.26m_e$ ефективні маси електрона і дірки в оксиді цинку, m_e – маса вільного електрону, ΔE_g – зсув ширини забороненої зони в порівнянні із об'ємними кристалами. Про однаковість ефективних мас дірок та електронів для всіх серій зразків свідчить високо енергетичний перетин лінійних ділянок спектрів оптичного поглинання, що відповідають краю фундаментального поглинання [88].

Результати розрахунків розмірів наночастинок наведено в Таблиці 1. Видно, що радіус менше 4 нм мають наночастинки, отримані з найменшою концентрацією $ZnSO_4$ та KOH 1%, а використання стабілізатора дозволяє зменшити радіус наночастинок в середньому на 10 нм.

Отримані розрахунки радіусів наночастинок добре співпадають з дослідженнями, проведеними за допомогою скануючого електронного мікроскопа (рис. 2.3).

В більш низькоенергетичній області в спектрах оптичного поглинання нелегованих нанокристалів ZnO будь-яких особливостей зафіксовано не було.

3.2. Дослідження фотолюмінесценції

Досліджено фотолюмінесценцію нанокристалів оксиду цинку, отриманих за методикою наведеною в 2.1. Через різну природу випромінювальних переходів спектри фотолюмінесценції досліджувалися в двох спектральних областях – ультрафіолетовій (300 - 400 нм) та видимій (400 - 800 нм).

Спектри фотолюмінесценції в ультрафіолетовій області представлені трьома лініями випромінювання, інтенсивність яких зростала із збільшенням концентрації прекурсорів цинку та калію з 2% до 5%. Енергії випромінювання зазначених ліній корелюють зі значенням ширини забороненої зони зразків. Дослідження оптичного поглинання, проведені в 3.1., показали, що значення ширини забороненої зони залежить від концентрації $ZnSO_4$ та KOH .

Слід зазначити, що для зразка №1, ширина забороненої зони якого (4.45 еВ) більша за енергію квантів збуджуючого випромінювання світлодіода (4.27 еВ) фотолюмінесценція не збуджувалась. В зразках №2 інтенсивність високо

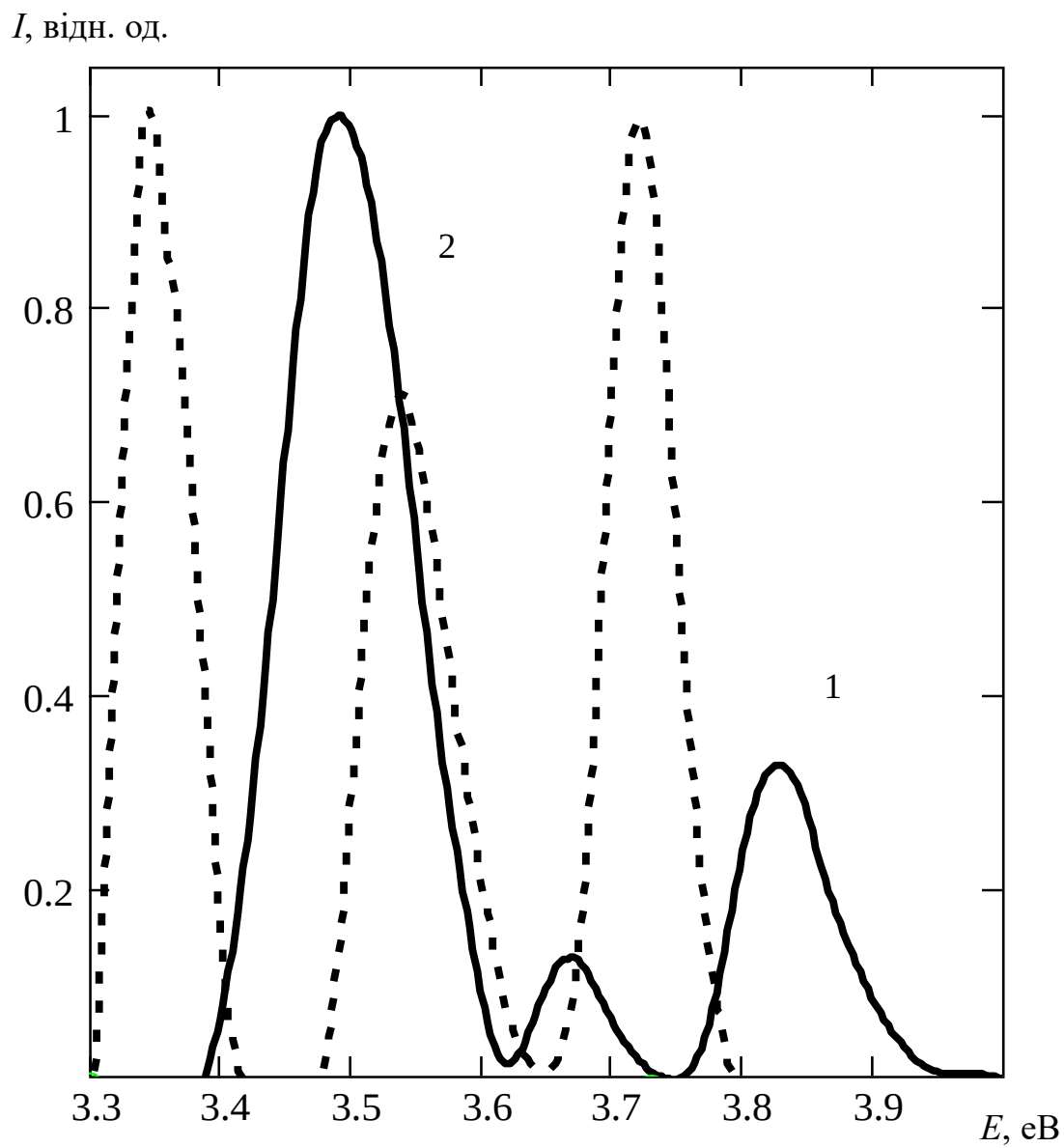


Рис. 3.3. Спектри фотолюмінесценції в УФ-області. Зразки №2 (1), №3 (2).
 $T_{\text{вим}}=300$ К.

енергетичних ліній випромінювання була нижчою в порівнянні з третьою лінією випромінювання, та в порівнянні з аналогічними лініями в інших зразках з меншою шириною забороненої зони, що також можна пояснити малою енергією квантів збуджуючого світла світлодіода.

В спектрах фотолюмінесценції зразків №2 та №3 (рис. 3.3) перші два максимуми ліній випромінювання на 3.84, 3.66 та 3.74, 3.56 еВ співпадають з енергіями оптичних переходів другої та третьої лінійних ділянок спектрів оптичного поглинання зразків №2 та №3 (рис. 3.1), що свідчить про їх екситонну природу.

Перші лінії випромінювання (3.8 еВ та 3.6 еВ), мають відповідно, можуть бути пов'язані з екситонами, зв'язаними з нейтральними донорами. Таким донором, згідно [89], може виступати міжвузельний атом цинку Zn_i^0 , з глибиною залягання 0.40 еВ від дна зони провідності. Другі лінії випромінювання на 3.64 та 3.44 еВ, відповідно, можуть бути пов'язані з випромінювальними переходами за участю екситонів, зв'язаних з нейтральних вакансіях цинку, з глибиною залягання 0.56 еВ від стелі валентної зони [90].

Третя лінія випромінювання, положення якої корелює з шириною забороненої зони, відноситься до рекомбінаційної люмінесценції за участю глибоких центрів з енергією 0.74 еВ. Такими центрами згідно [91] можуть виступати міжвузельні атоми кисню в зарядовому стані $-2(O_i^{2-})$.

Збільшення концентрації міжвузельних атомів цинку можна пояснити високими концентраціями прекурсорів цинку ($ZnSO_4$) в досліджуваних зразках. Це підтверджується збільшенням інтенсивності ліній ультрафіолетового випромінювання із збільшенням концентрації $ZnSO_4$.

Видиме випромінювання усіх досліджуваних нанокристалів ZnO представлене двома широкими смугами випромінювання в синьо-зеленій та жовто-червоній областях спектру (рис 3.4).

Дослідження спектрів видимої фотолюмінесценції зразків нанокристалів, отриманих при різних концентраціях $ZnSO_4$ та KOH (рис. 3.4,

I , відн. од.

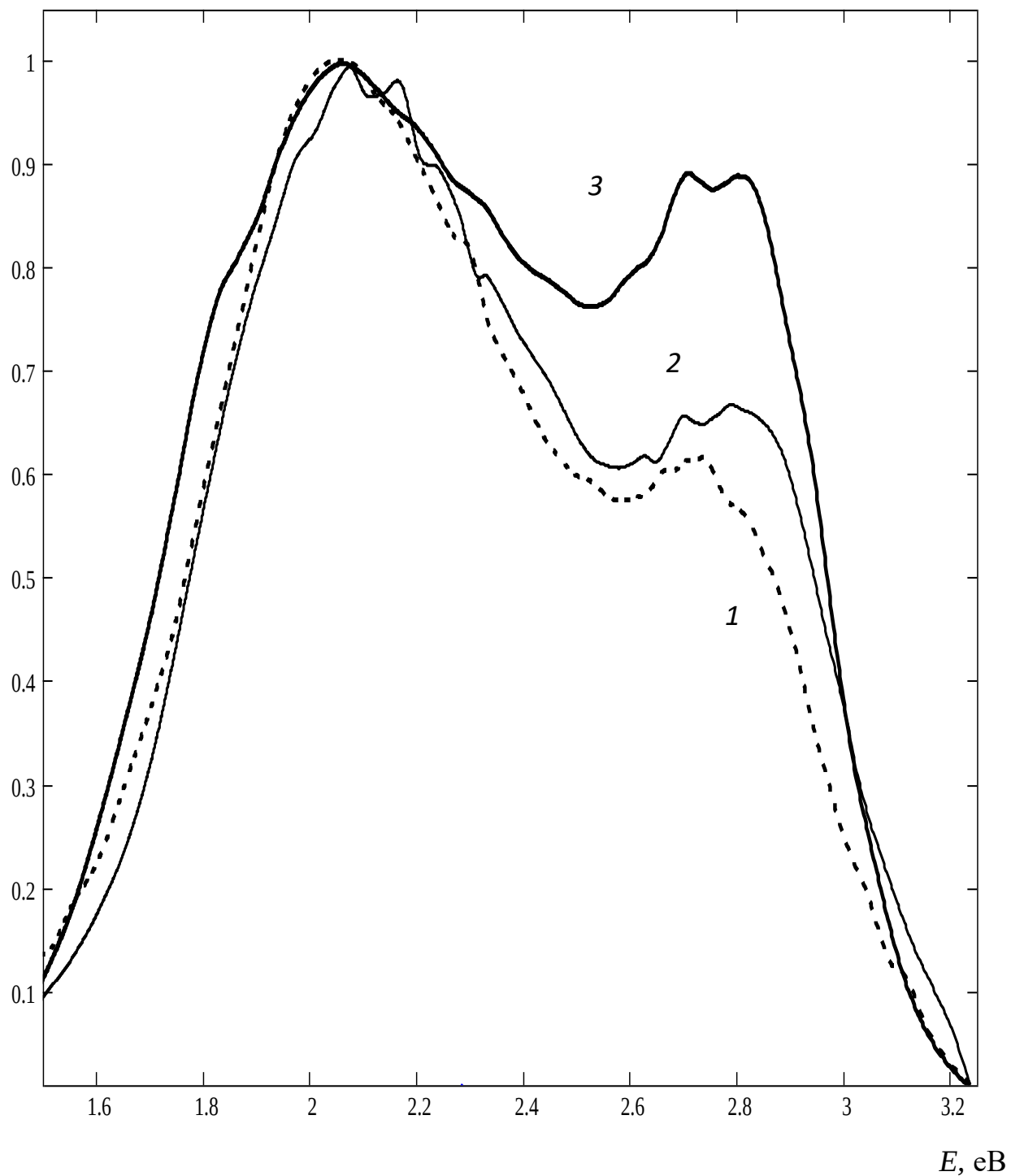


Рис. 3.4. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO. Зразки №1 (1), №2(2) та №3(3). $T_{\text{вим}}=300$ К.

I , відн. од.

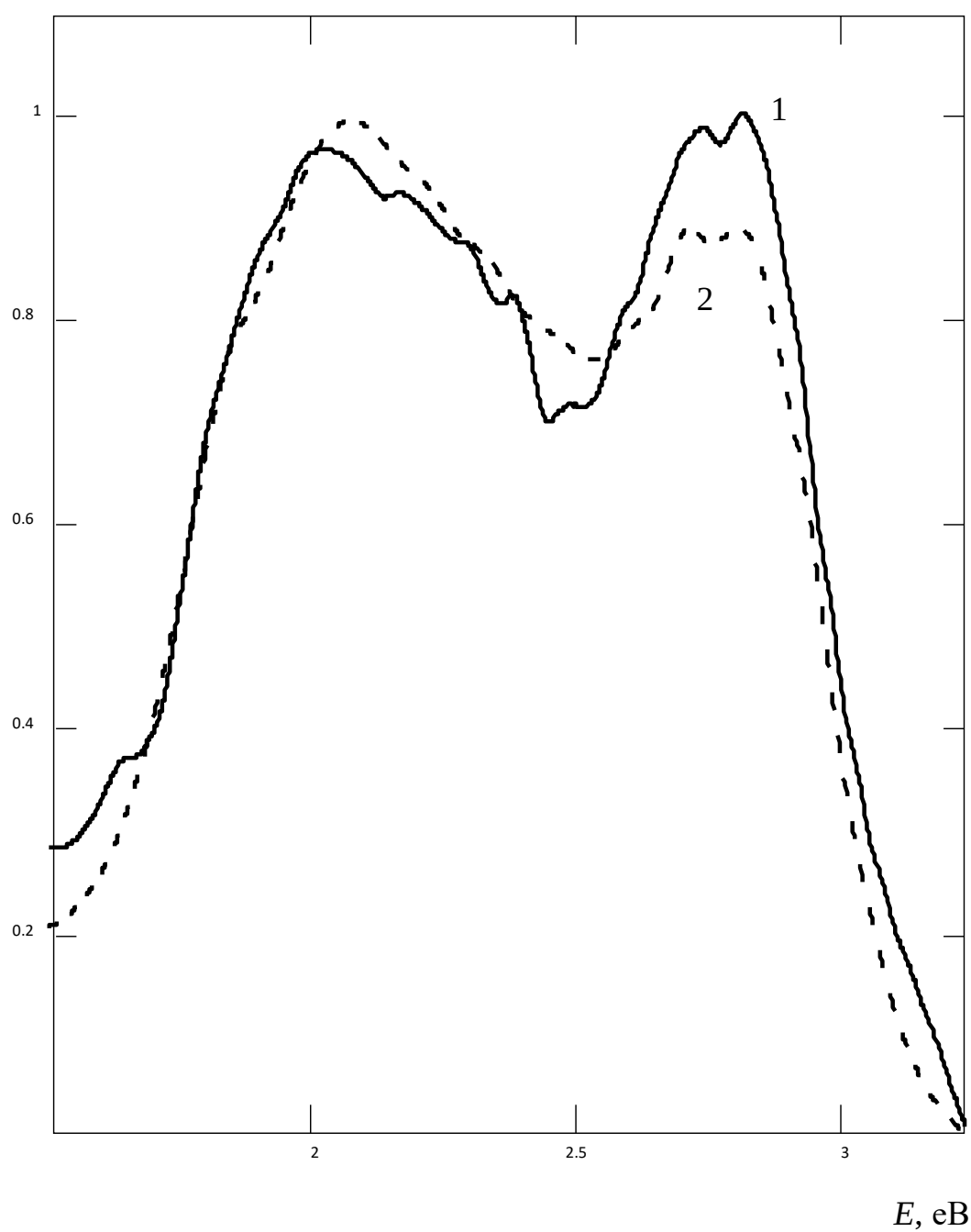


Рис. 3.5. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO. Зразки №4 (1) та №5 (2).

криві 1-3), (рис. 3.5, криві 1,2) показало відсутність зсуву спектрів в залежності від концентрації прекурсорів. Дослідження спектрів фотолюмінесценції, проведене при температурі зразків 77 та 300 К (рис. 3.6), також не виявило зсуву спектрів видимого випромінювання.

Разом з тим, із зменшенням концентрації прекурсорів та температури дослідних зразків в спектрах випромінювання виділяються більш вузькі елементарні лінії випромінювання, спектральне розташування яких не змінювалося із зміною умов синтезу та температури кристалів. З попередніх досліджень відомо, що умови синтезу впливають на розмір нанокристалів та, як наслідок, спектри фундаментального поглинання та крайове випромінювання.

Розкладання спектрів фотолюмінесценції на елементарні гаусові складові, проведене за допомогою програмного продукту Origin 7.0, дозволило виділити лінії випромінювання на 2.82 еВ, 2.72 еВ, 2.62 еВ, 2.50 еВ, 2.38 еВ, 2.30 еВ, 2.17 еВ, 2.06 еВ та 1.88 еВ (рис.3.6). Побудована по гаусовим лініям крива (рис. 3.7, пунктирна лінія) добре співпадає з експериментальним спектром (сполошна лінія).

Зменшення енергії квантів збуджуючого світла з 4.27 еВ до 3.1 еВ призводить до звуження спектрів фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (рис.3.8). Використання джерела збудження з енергією 3.1 еВ обумовлено економічним фактором. Світлодіоди з енергією квантів 3.1 еВ (400 нм) є масовими, дешевими та безпечними. Це обумовлює можливість їх практичного застосування в люмінесцентних сенсорах.

Розкладання спектрів фотолюмінесценції, отриманих при збудженні джерелом світла 3.1 еВ, показало, що вони з високою точністю також складаються з елементарних ліній випромінювання на 2.82 еВ, 2.72 еВ, 2.62 еВ, 2.50 еВ, 2.38 еВ, 2.30 еВ, 2.17 еВ, 2.06 еВ та 1.88 еВ (рис. 3.9). Однак, на відміну від спектрів випромінювання, отриманих збудженням квантами з енергіями 4.27 еВ, домінуючими є лінії, що відповідають за жовто-червоне

I , відн. од.

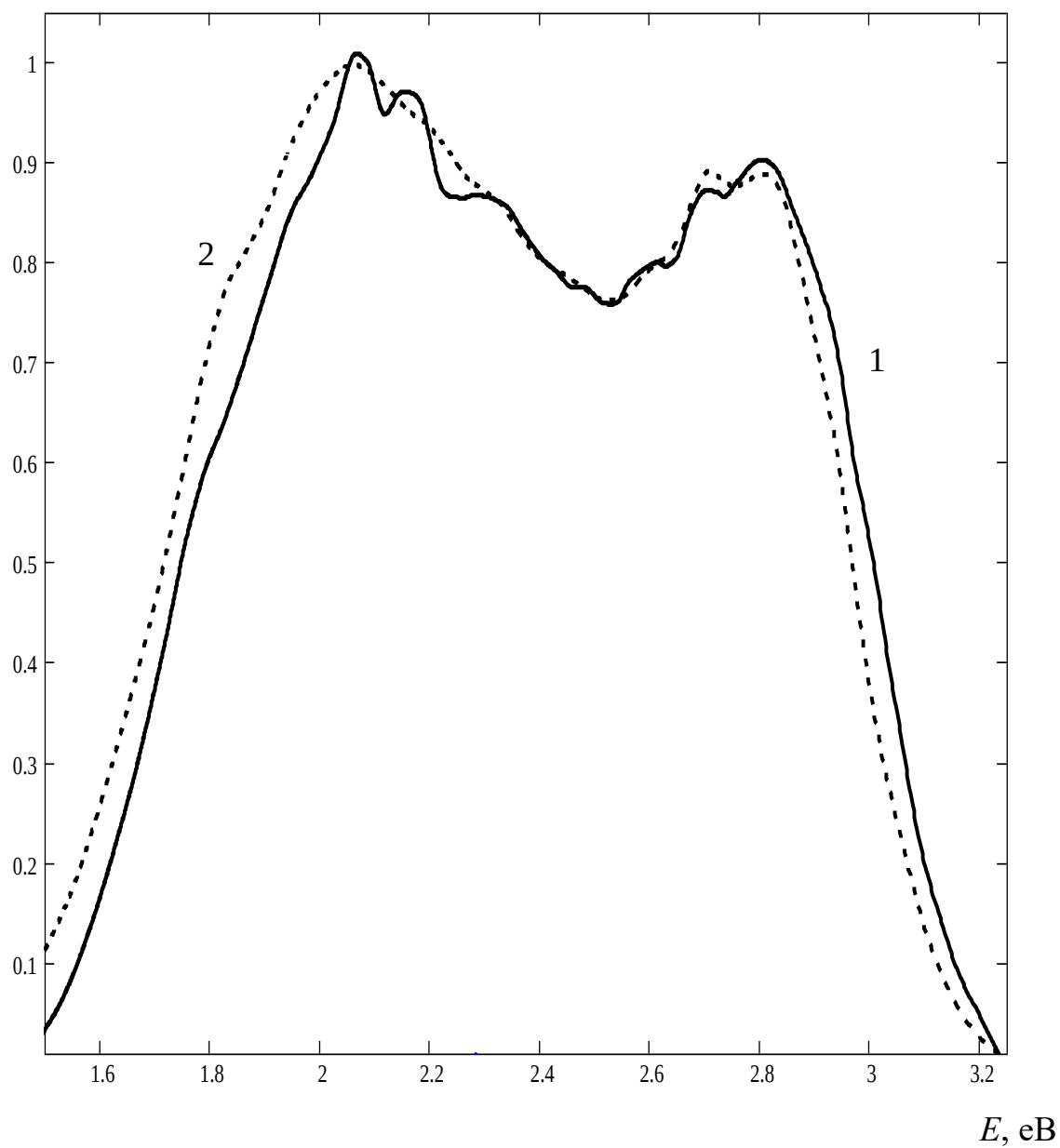


Рис. 3.6 Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (зразок №3).
 $T_{\text{вим}} = 77$ (1) та 300 K (2).

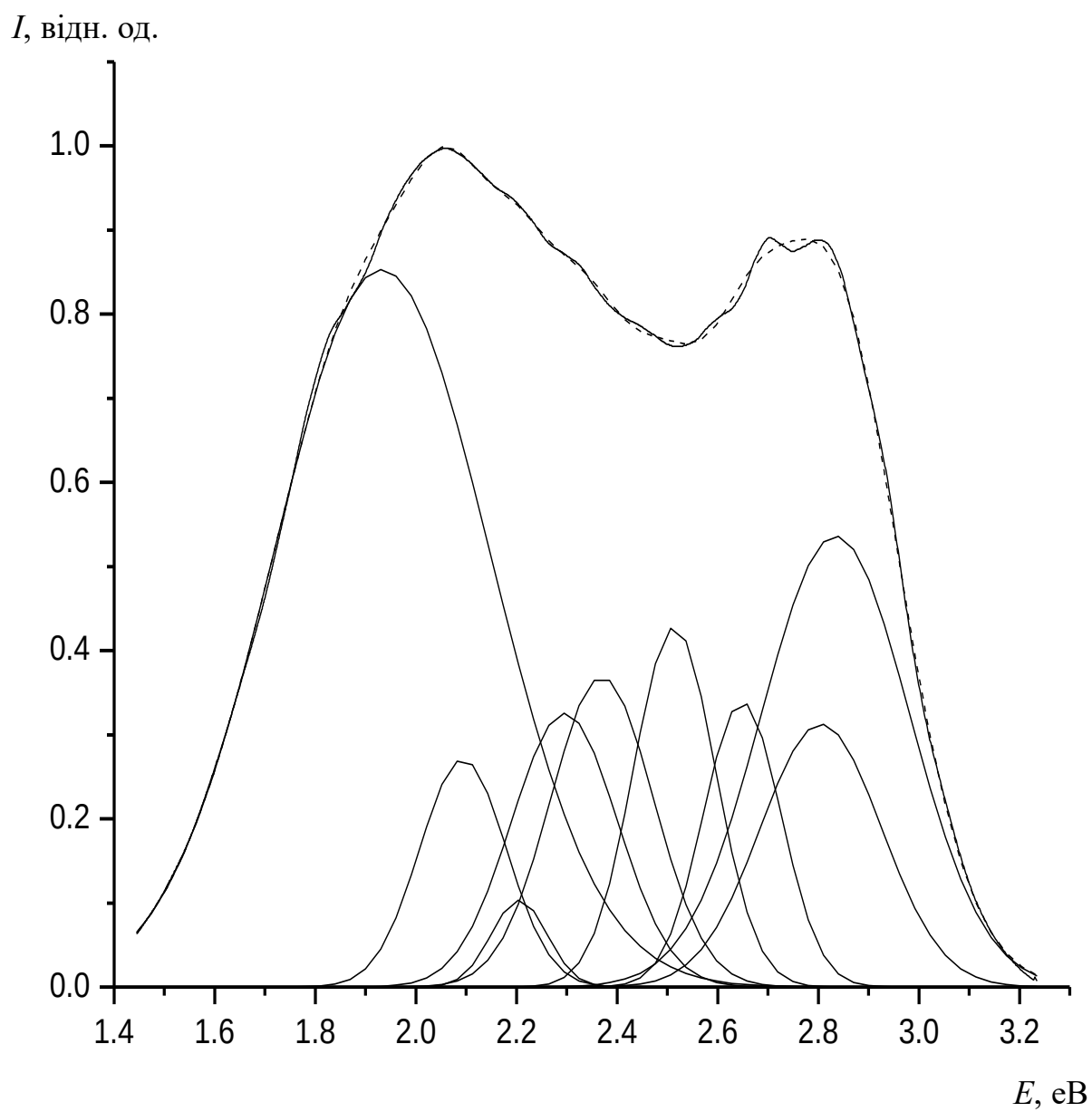


Рис. 3.7. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (зразок №3).
Пояснення в тексті.

I , відн. од.

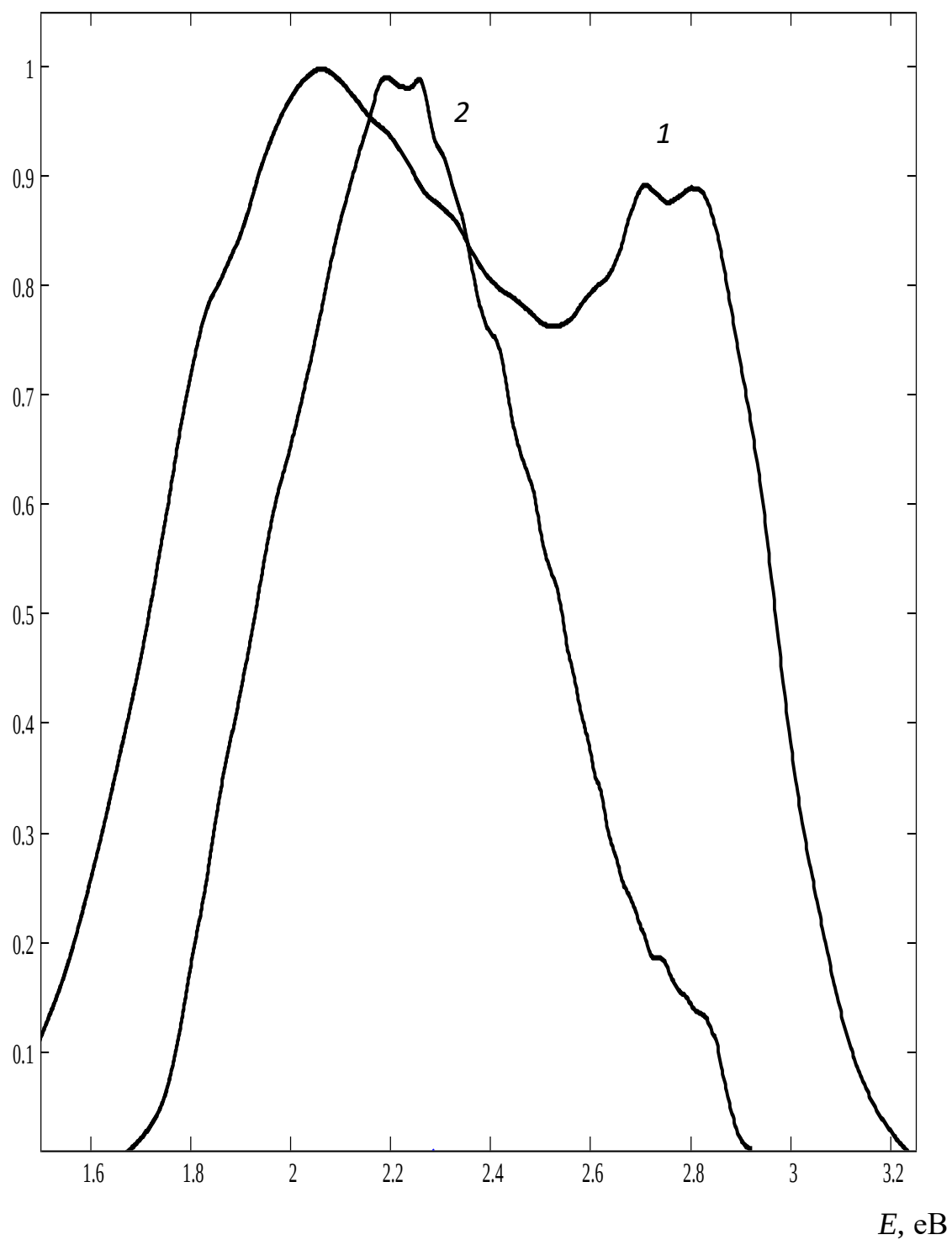


Рис. 3.8. Спектри фотолумінесценції нанокристалів ZnO, зразок №3.
 $E_{365} = 4.27$ (1) та 3.1 eV (2).

I , відн. од.

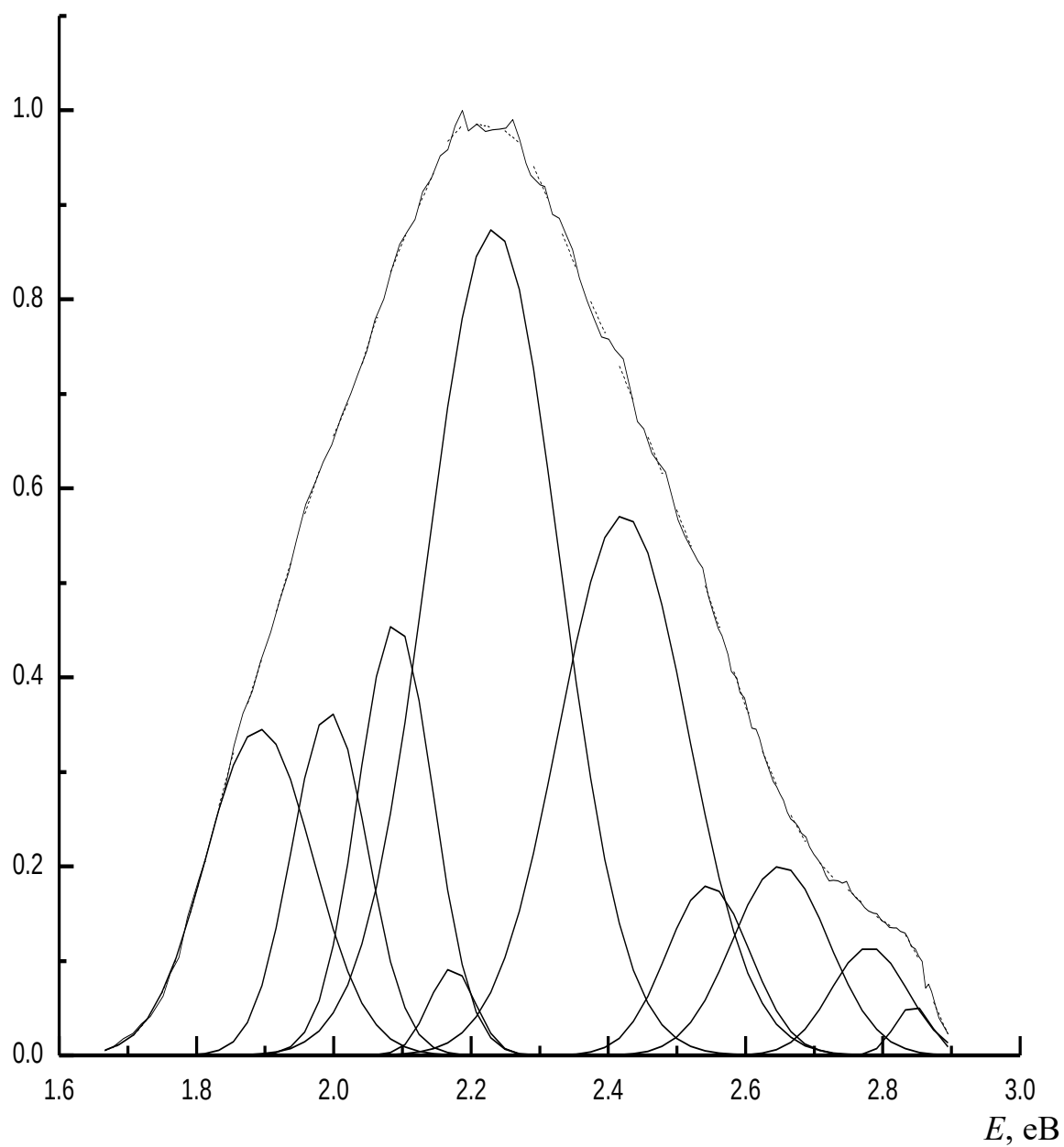


Рис. 3.9. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO зразок №3.
 $E_{36}=3.1$ eV (пояснення в тексті).

I , відн. од.

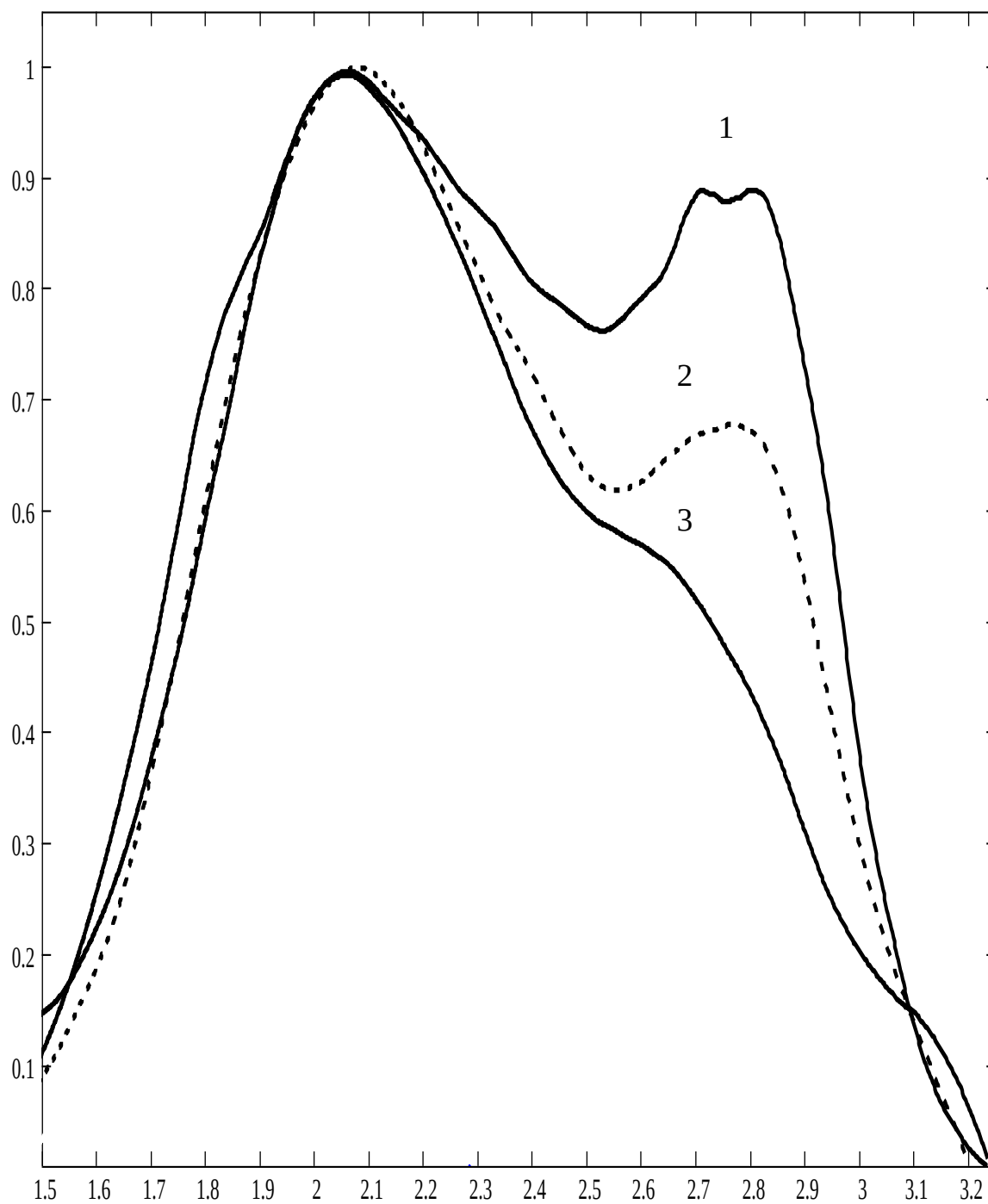


Рис. 3.10. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (зразок №3). Інтенсивність збуджуючого світла 100% (1), 75%(2) та 50%(3).

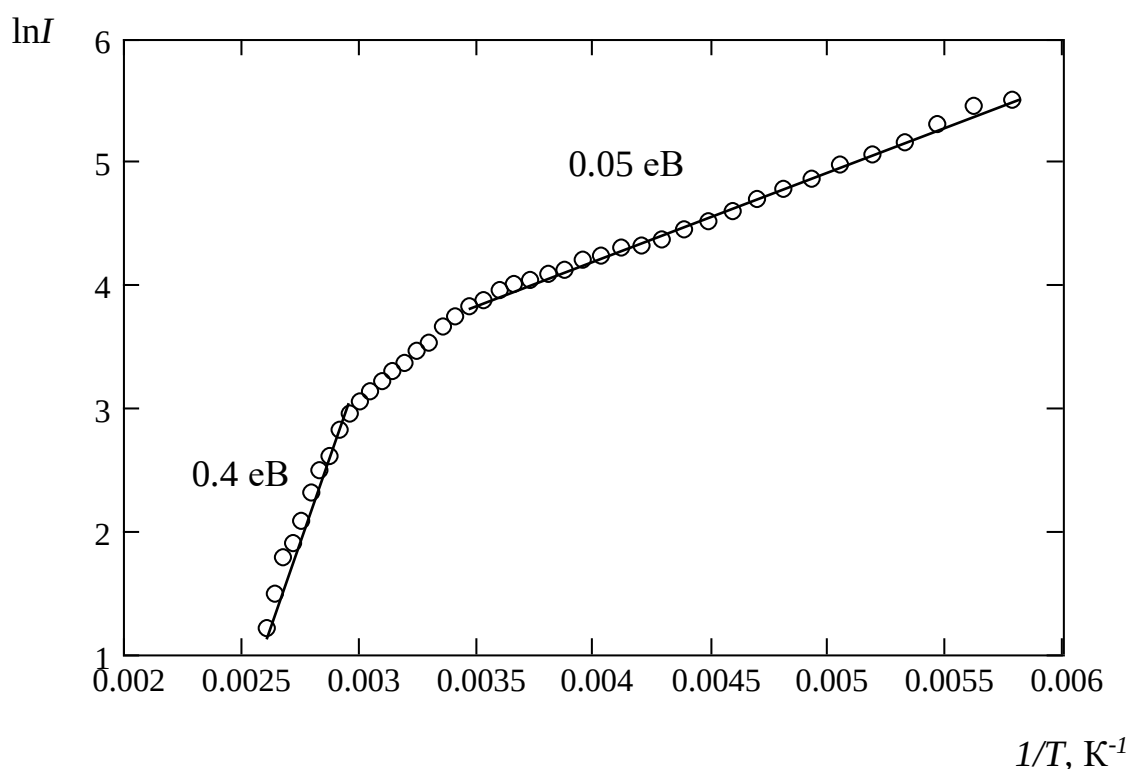


Рис. 3.11. Температурна залежність інтенсивності випромінювання в в блакитній області спектру.

випромінювання. Також домінування ліній жовто-червоного випромінювання спостерігається при зменшенні інтенсивності випромінювання з енергією квантів 4.27 eV зі 100% до 50% (рис. 3.10). Така поведінка спектрів випромінювання свідчить про те, що вони обумовлені випромінювальними переходами в межах донорно-акцепторних пар.

З метою визначення природи центрів, відповідальних за випромінювальні переходи, проводилися дослідження температурного гасіння в блакитній і помаранчевій областях спектру.

Температурні залежність випромінювання в області 2.7 eV (рис.3.11), випромінювання в області 2.38 eV (рис 3.12) та випромінювання в області 2.1 eV (рис. 3.13), побудовані в координатах $\ln I$ від $1/T$ характеризується кривими з двома лінійними ділянками. Температурна залежність інтенсивності випромінювання з двома лінійними ділянками характерна для

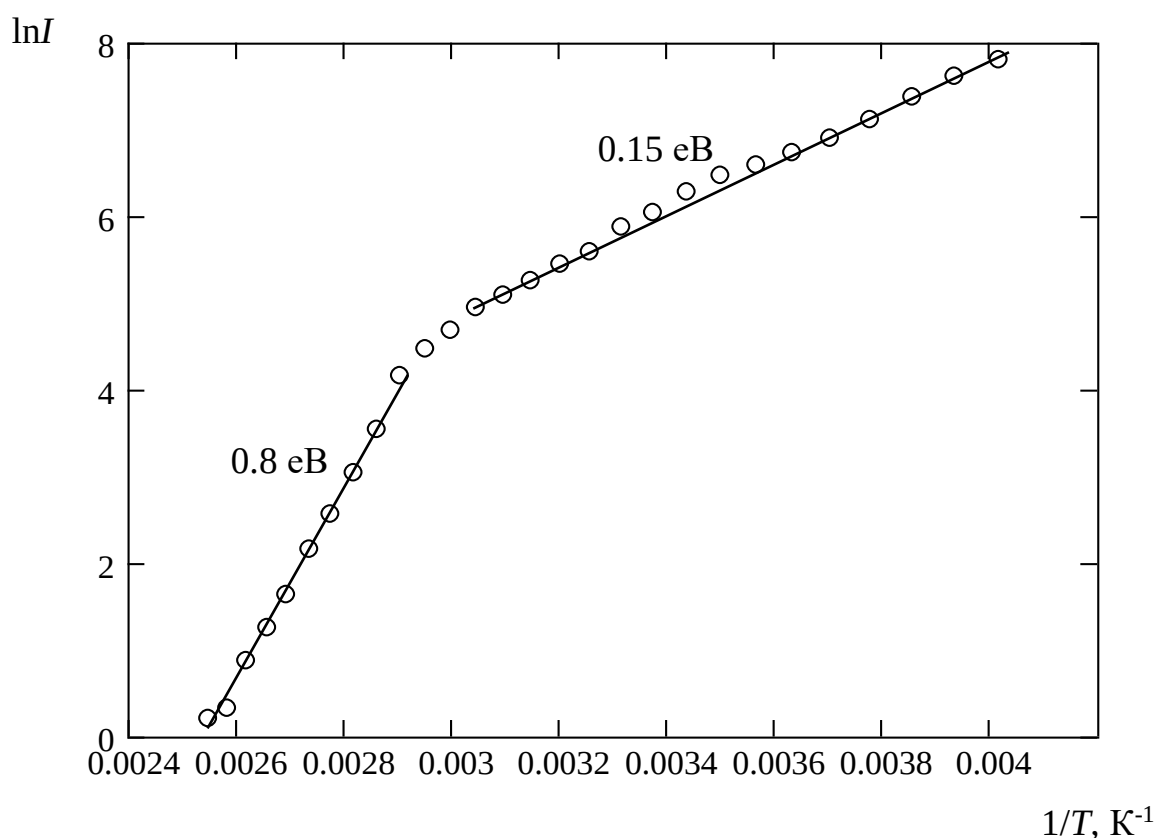


Рис. 3.12. Температурна залежність інтенсивності випромінювання в жовто-зеленій області спектру.

випромінювальних переходів на донорно-акцепторних парах. По куту нахилу лінійних ділянок визначали енергію термічної активації центрів, відповідальних за випромінювання.

Низькотемпературне гасіння випромінювання в області 2.7 eV (рис.3.11) характеризується центрами з енергіями активації 0.05 eV, а високотемпературне - центрами з енергією 0.4 eV. Першій енергії відповідають нейтральні міжвузельні атоми цинку Zn_i^0 . Енергія активації 0.4 eV відповідає нейтральним міжвузельним атомам кисню.

$\ln I$

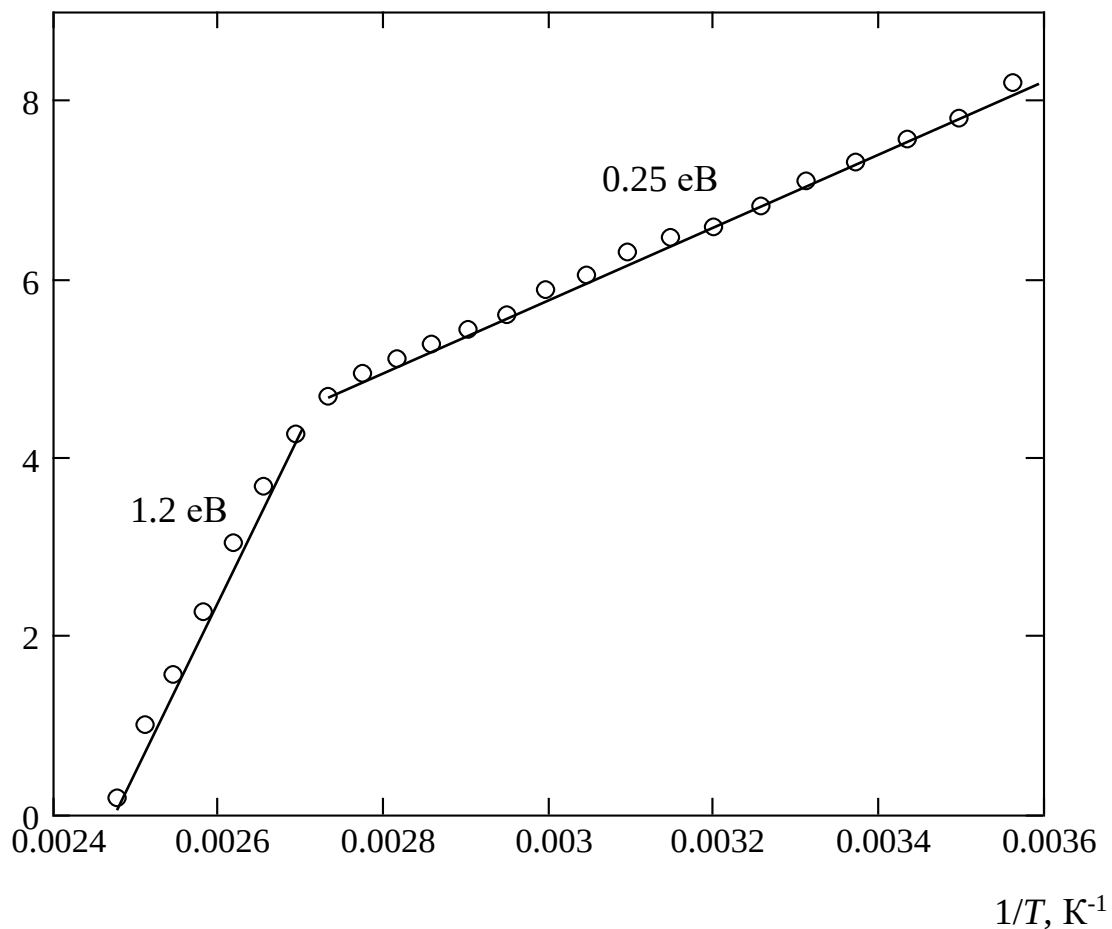


Рис. 3.13. Температурна залежність інтенсивності випромінювання в червоно-помаранчевій області спектру.

Температурне гасіння випромінювання в жовто-зеленій області (лінії випромінювання на 2.3 та 2.38 eV) характеризується центрами з глибиною залягання 0.15 та 0.8 eV (рис. 3.12). Центрам з енергією 0.15 eV відповідають однозарядні міжвузельні атоми цинку Zn_i^+ . Центрам з енергією 0.8 eV відповідає глибокий акцептор O_i^- .

Випромінювання в червоно-помаранчевій області 2.1 eV характеризується енергіями активації процесу температурного гасіння 0.25 eV та 1.2 eV (рис.3.13). Першій енергії активації відповідають донори Zn_i^{2+} . Друга енергія відповідає глибоким акцепторам O_i^{2-} в зарядовому стані -2.

Добре відома зелена люмінесценція на 2.5 еВ об'ємних кристалів та більшості наноструктурованих матеріалів оксиду цинку має найменшу інтенсивність. Це можна пояснити тим, що вакансії цинку, що входять до складу центрів $(Zn_i^0, V_{Zn}^o)^*$, при високих концентраціях прекурсорів переважно заповнені. Це підтверджується зростанням інтенсивності випромінювання в синій області спектру (2.82 еВ, 2.72 та 2.62 еВ) при збільшенні концентрації прекурсорів цинку та кисню.

Слід зазначити, що відсутність неконтрольованих домішкових дефектів, які визначають лінії випромінювання у видимій області підтверджується також відсутністю ліній поглинання у видимій області.

3.3. Оптичні переходи в нанокристалах ZnO, отриманих методом хімічного осадження

Проведені дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження, дозволили побудувати схему оптичних переходів в нанокристалах ZnO, отриманих методом хімічного осадження (рис.3.14).

Зонна схема, представлена на рис. 3.14 побудована для нанокристалів ZnO з шириною забороненої зони $E_g=4.2$ еВ (зразок №2).

Збудження ультрафіолетового та видимого випромінювання здійснювалося світлодіодом з енергією квантів 4.27 еВ (290 нм). Випромінювальні переходи локалізованих на донорах і акцепторах екситонів зображені переходами 2 та 3. Лінія рекомбінаційної фотолюмінесценції, обумовлена випромінювальними переходами через глибокі акцептори (O_i^-) обумовлена випромінювальним переходом 4.

Збудження видимої фотолюмінесценції комерційними світлодіодами з енергіями квантів 3.1 еВ зображено переходами 5,7,9,11.

Лінії блакитного випромінювання на 2.82 eV, 2.72 eV та 2.62 eV за участю асоціативних центрів $(\text{Zn}_i^0, \text{V}_{\text{Zn}}^0)^*$ з різною відстанню між донорами і акцепторами зображено переходом 6.

Лінія зеленого випромінювання на 2.5 eV, обумовлена випромінювальними переходами в межах пари $(\text{Zn}_i^0, \text{V}_{\text{Zn}}^0)^*$ зображена на зонній схемі переходом 8.

Жовто-зелені лінії випромінювання на 2.38 та 2.3 eV за участю донорно-акцепторних пар з різними відстанями між донорами і акцепторами $(\text{Zn}_i^+, \text{V}_{\text{Zn}}^-)^*$

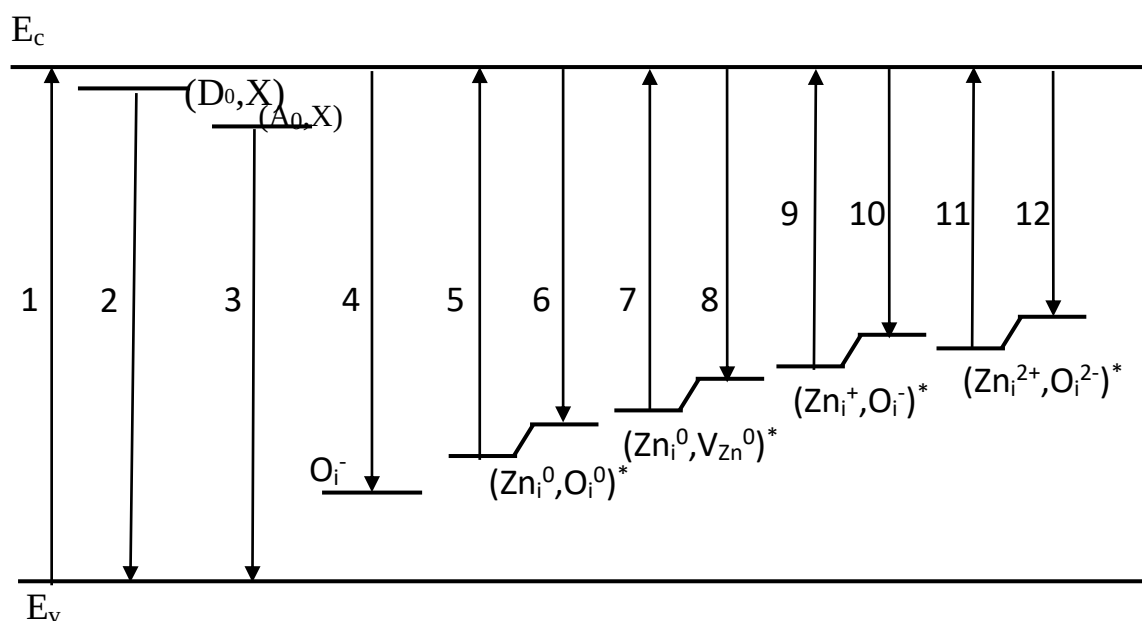


Рис. 3.14. Схема оптичних переходів в нанокристалах ZnO (зразок №2) (пояснення в тексті).

зображено переходом 10.

Лінії помаранчево-червоного випромінювання на 2.1 та 1.88 eV, обумовлені переходами в межах донорно-акцепторних пар з різними відстанями між донорами і акцепторами $(\text{Zn}_i^{2+}, \text{V}_{\text{Zn}}^{2-})^*$ зображені переходом 12.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Методом хімічного осадження отримані нанокристали ZnO , що володіють ефективним випромінюванням в ультрафіолетовій та видимій областях спектру.
2. Ультрафіолетове випромінювання нанокристалів ZnO пов'язане з переходами за участю зв'язаних екситонів та рекомбінаційною фотолюмінесценцією через глибокі акцептори.
3. Видима фотолюмінесценція характеризується серією ліній випромінювання, спектральне розташування яких не залежить від технологічних умов синтезу.
4. Дослідження температурної залежності інтенсивності випромінювання показало, що вказані лінії видимого випромінювання обумовлені випромінювальними переходами в межах донорно-акцепторних пар, утворених власними дефектами.
5. Встановлена природа випромінювальних переходів в нанокристалах ZnO , отриманих методом хімічного осадження.
6. Зміною технологічних умов синтезу можна контролювати спектральні характеристики ультрафіолетового випромінювання (енергетичний зсув) та інтенсивність випромінювання в видимій області спектру (перехід від теплого білого кольору випромінювання до холодного білого).
7. Побудована схема оптичних переходів в нанокристалах ZnO , отриманих методом хімічного осадження.

4. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ, В ЯКОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ СЕНСОРІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

4.1. Вплив легування на розподіл власних і домішкових дефектів в нанокристалах оксиду цинку, отриманих методом хімічного осадження

Відомо, що додавання легуючих домішок змінює властивості напівпровідникових наноматеріалів. Наприклад, додавання домішок елементів III групи в оксид цинку призводить до зменшення опору, оскільки для напівпровідникових сполук A_2B_6 , до яких відноситься оксид цинку, елементи III групи (Al, In, Ga) є донорами [101]. Відомо, що додавання домішки Al призводить до розгорання УФ випромінювання [102].

Додавання домішок перехідних елементів через утворення великої кількості енергетичних станів в забороненій зоні ZnO збільшують каталітичну активність та антибактеріальну дію [103-105]. Висока чутливість люмінесцентних сенсорів на основі нанокристалів ZnO:Fe може досягатися за рахунок великої кількості внутрішньоцентрових випромінювальних переходів в видимій області спектру, спектральне розташування яких не суттєво залежить від розміру наночастинок [106].

В нашому дослідженні визначення впливу домішок дозволить встановити, як при легуванні відбувається перерозподіл концентрацій власних і домішкових дефектів в нанокристалах оксиду цинку, визначити механізм чутливості люмінесцентних сенсорів на основі нанокристалів оксиду цинку.

Спектри оптичного поглинання нанокристалів ZnO:Al, ZnO:Fe, отриманих по методиці, описаній в 2.2, демонструють квантово-розмірний ефект в області краю фундаментального поглинання (рис. 4.1.). Разом з тим, усі досліджені в роботі зразки нанокристалів ZnO:Fe демонструють “червоний” зсув в порівнянні з нелегованими нанокристалами (рис. 4.1, криві 2,3). Величина зсуву збільшувалася із збільшенням концентрації Fe_2Cl_3 .

D^2

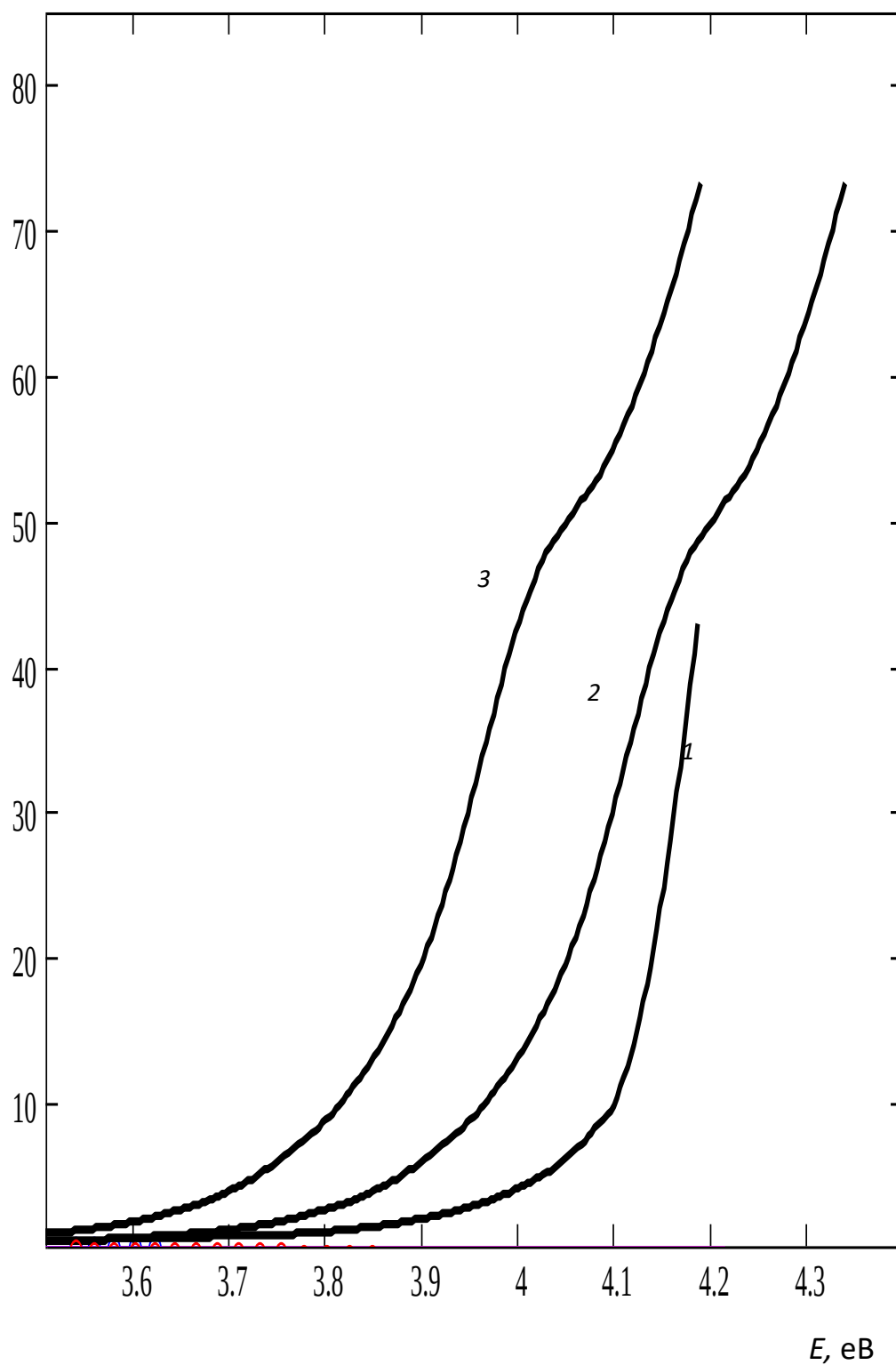


Рис. 4.1. Спектри поглинання нанокристалів ZnO (1) та ZnO:Fe (2,3). Зразки №1 (1), №2 (2) та №3 (3). $T_{\text{вум}}=300$ К.

Розрахунки розмірів нанокристалів за величиною зсуву ширини забороненої згідно формули (10) показали збільшення розмірів нанокристалів від 4.6 до 5.3 нм (Таблиця 1). Збільшення розмірів нанокристалів можна пояснити внесенням додаткової енергії зародкоутворення нанокристалів при дифузії атомів заліза. Однією з причин збільшення енергії зародкоутворення є заміщення іону Zn^{2+} іоном Fe^{3+} , які входять до складу прекурсор заліза Fe_2Cl_3 , що використовується в нашій реакції синтезу. В результаті заміщення іону Zn^{2+} іоном Fe^{3+} утворюється надлишковий позитивний заряд, захоплюється електрон із навколишнього реакційного середовища. В результаті захоплення електрону вивільняється його енергія зв'язку, яка передається нанокристаліту та викликає його подальше зростання.

Під час отримання розчинів нанокристалів $ZnO:Fe$ відбувається зміна кольору зразків – від прозорого у нелегованих нанокристалів ZnO до жовтого у слаболегованих нанокристалів $ZnO:Fe$ та до коричневого у сильно легованих. Це свідчить про наявність смуг поглинання в видимій області спектру.

Дослідження оптичного поглинання нанокристалів $ZnO:Fe$ в спектральному діапазоні 3.3-1.7 еВ (рис. 4.2), на відміну від нелегованих нанокристалів ZnO , виявило наявність поглинання в цьому спектральному діапазоні. Встановлено збільшення оптичного поглинання із зростанням концентрації іонів заліза в реакційному розчині.

Розкладання спектрів поглинання на елементарні гаусові складові дозволило виділити 22 елементарних спектральних ліній поглинання (Таблиця 2).

Встановлено, що спектральне розташування ліній поглинання не змінювалося при зміні концентрації домішки заліза (рис. 4.2) і температури нанокристалів $ZnO:Fe$ (рис. 4.3). Така поведінка ліній поглинання свідчить про їх внутрішньоцентрову природу, тобто видиме оптичне поглинання отриманих зразків $ZnO:Fe$ відбувається в межах іону Fe . Згідно результатів

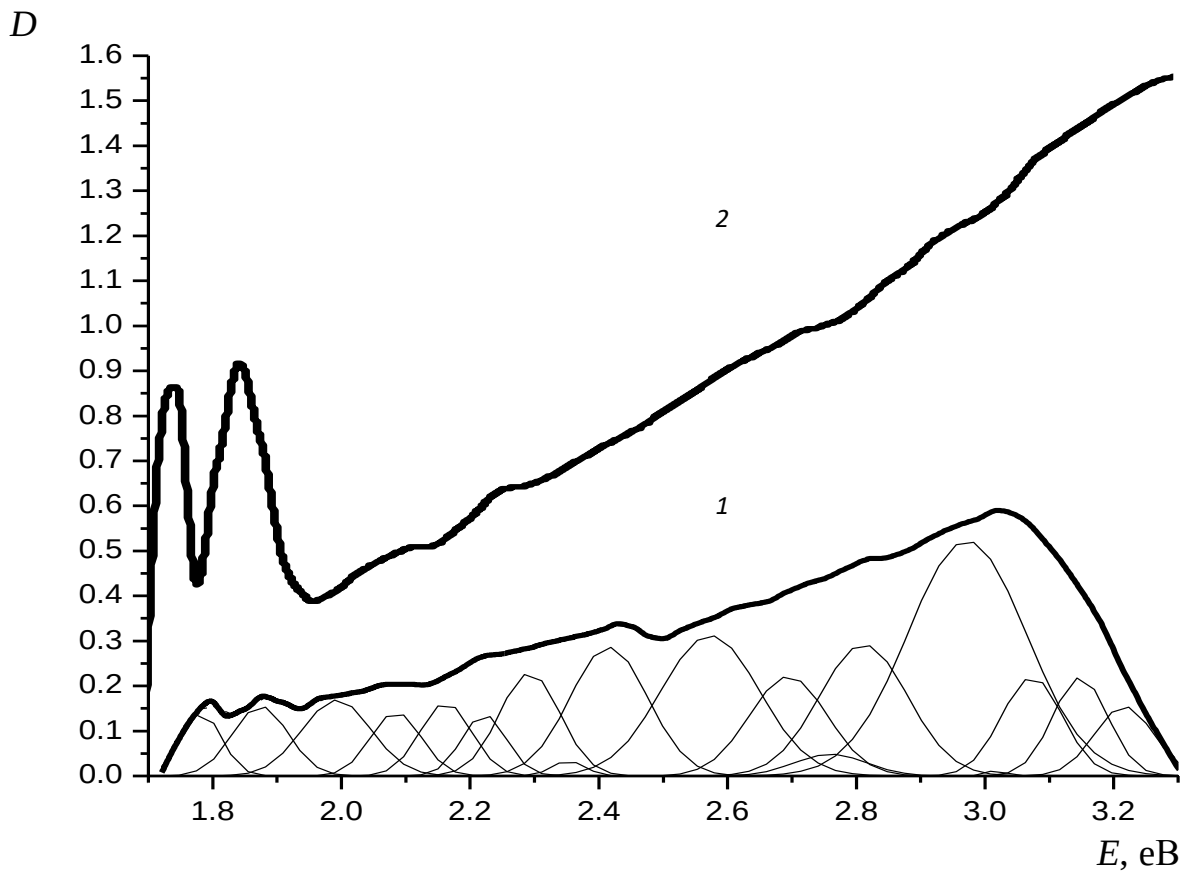


Рис. 4.2. Спектри поглинання нанокристалів ZnO:Fe в видимій області спектру.

Зразки №2 (1) та №3 (2). $T_{вим}=300$ К.

[107] найбільш поширеним зарядовим станом іонів Fe в ZnO є стан Fe^{2+} . Присутність двохвалентних іонів заліза Fe^{2+} в ZnO, навіть за наявності трьохвалентного прекурсору заліза (Fe_2Cl_3), є більш енергетично вигідним.

Енергетична вигідність пов'язана з тим, що іонний радіус іону Fe^{2+} (0.78 Å) ближчий до радіуса Zn^{2+} (0.74 Å), в порівнянні з іонним радіусом Fe^{3+} (0.64 Å).

Відомо, що поведінка іонів перехідних елементів в напівпровідникових матрицях успішно розглядається в теорії кристалічного поля [108]. Згідно цієї теорії, енергетичні стани іонів Fe^{2+} розщеплюються під дією кристалічного поля найближчого тетраедричного оточення. Отримані малі розміри наночастинок ZnO:Fe (4.5-5 нм) дозволяють припустити наявність слабкого кристалічного поля. Для розрахунку енергетичних станів іонів Fe^{2+} (d^6) використовувались діаграми Танабе-Сугано [109]. Використовуючи величину кристалічного поля 3000 см^{-1} та параметр кристалічного поля 600 см^{-1} , отримані в [110], розраховувалися енергії станів іонів Fe^{2+} в кристалічному полі нанокристалів ZnO:Fe (Таблиця 2). Отримані в такий спосіб значення енергій іону Fe^{2+} добре співпадають з енергіями, отриманими зі спектрів оптичного поглинання.

На нашу думку, теорія кристалічного поля може бути ефективно застосована для отриманих в нашій роботі наночастинок ZnO:Fe , в яких іонний радіус кисню становить 0.14 нм, а іону Fe^{2+} - 0.74 при мінімальному розмірі наночастинок порядку 5 нм. Перехід від об'ємних кристалів ZnO до нанокристалів призводить до зменшення впливу кристалічного поля, що утворюється сусідніми тетраедрами, що проявляється у звуженні спектральних ліній поглинання і випромінювання в порівняння з об'ємними кристалами.

Додавання домішок алюмінію та заліза істотним чином впливає на природу та концентрацію центрів, що визначають фотолюмінесценцію. Обидві домішки ефективно заміщають атоми цинку оскільки їх іонні радіуси не перевищують радіус іону Zn^{2+} .

I , відн. од.

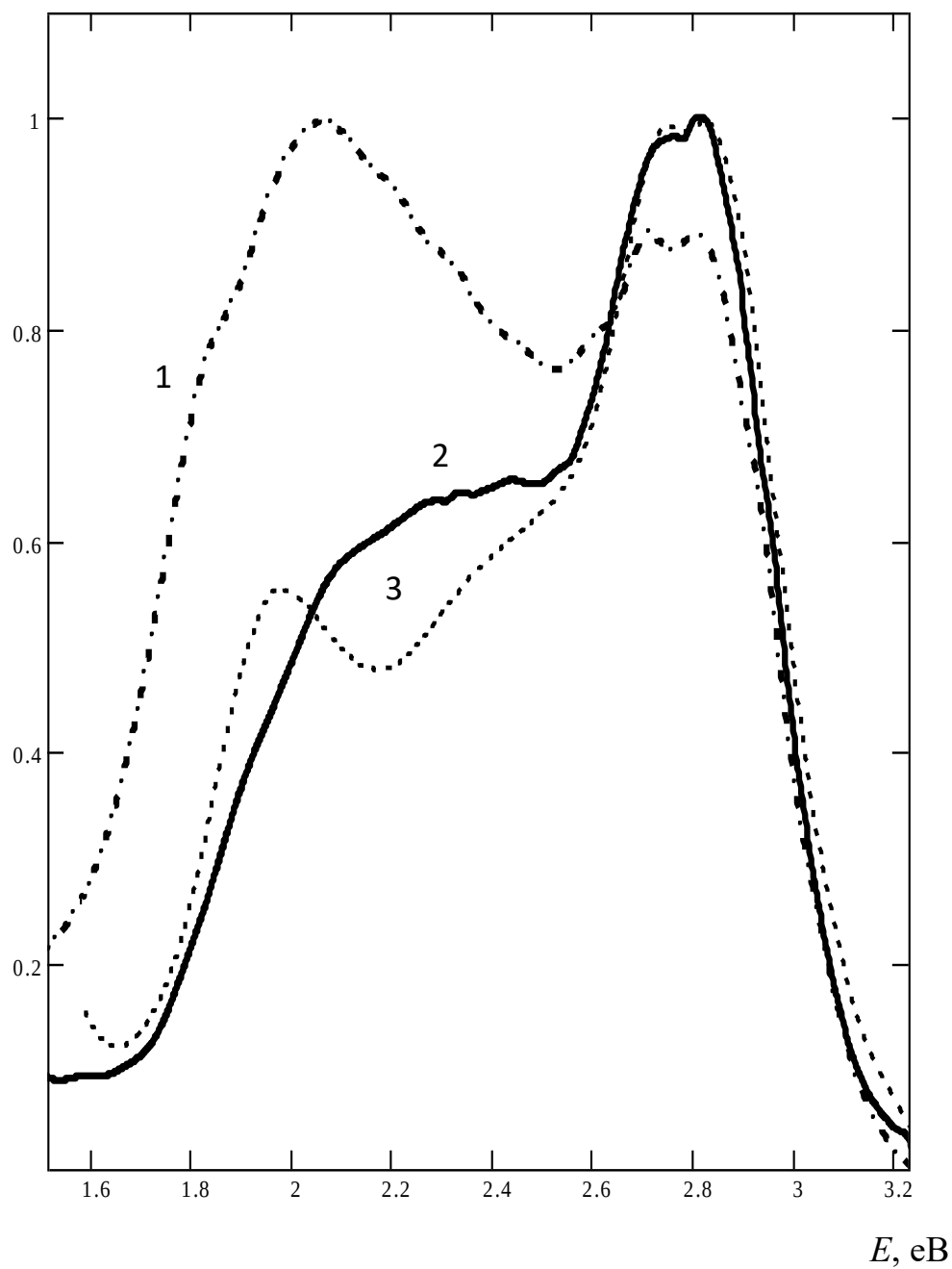


Рис. 4.3. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (1) та ZnO:Al (2,3).
Зразок №2 (1), № 9 (2) та № 10 (3).

Таблиця 3.

Оптичні переходи в межах іону Fe^{2+} в нанокристалах ZnO

N_0	$E_{\text{Погл}}, \text{eV}$	$E_{\text{ФЛ}}, \text{eV}$	$E_{\text{Розрах}}, \text{eV}$	Переходи
1.	-	3.94	3.94	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1A_2(F)$
2.	-	3.82	3.86	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1T_2(F)$
3.	-	3.76	3.82	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1T_1(F)$
4.	-	3.58	3.64	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1A_1(S)$
5.	-	3.48	3.57	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1T_2(D)$
6.	3.22	3.3	3.22	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1T_1(G)$
7.	3.16	3.14	3.20	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1E(D)$
8.	3.09	3.08	3.12	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1A_1(G)$
9.	2.98	2.96	2.97	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1E(G)$
10.	-	2.9	2.92	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1T_2(G)$
11.	2.84	2.77	2.84	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3T_2(D)$
12.	2.75	2.7	2.72	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3E(D)$
13.	2.7	2.64	2.69	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1T_1(I)$
14.	-	-	2.61	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1T_2(I)$
15.	2.58	2.58	2.60	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1A_1(I)$
16.	-	2.5	2.56	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1A_2(I)$
17.	-	-	2.46	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3T_2(G)$
18.	2.44	2.42	2.45	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3T_1(G)$
19.	2.37	2.3	2.32	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1E(I)$

20.	2.3	2.26	2.3	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^1T_2(I)$
21.	2.22	2.2	2.22	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3E(G)$
22.	2.18	2.15	2.19	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3T_2(F)$
23.	2.08	2.07	2.08	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3T_1(P)$
24.	2.03	1.99	2.04	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3A_1(G)$
25.	1.97	1.92	1.97	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3A_2(F)$
26.	1.88	1.86	1.85	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3T_2(H)$
27.	-	1.82	1.81	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3T_1(H)$
28.	1.77	1.76	1.70	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3E(H)$
29.	-	-	1.48	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^3T_1(H)$
30.	-	-	0.44	${}^5E(D) \leftrightarrow {}^5T_2(D)$

Результатом такого заміщення є збільшення концентрації міжвузловинних атомів цинку, що в нанокристалах ZnO:Al призводить до збільшення інтенсивності блакитної фотолюмінесценції на 2.82, 2.72 та 2.62 еВ при практично зменшенні інтенсивності зеленого та помаранчевого випромінювання (рис. 4.3). Таке співвідношення інтенсивностей можна пояснити тим, що при заміщенні цинку іонами Al^{3+} (в якості джерела Al використовували Al_2Cl_3) алюміній вносить додатковий позитивний заряд і тому найбільш ефективно утворюються нейтральні атоми Zn_i^0 , які входять до складу центрів $(Zn_i^0, O_i^0)^*$, що визначають блакитну люмінесценцію [111]. При цьому зсуву ліній блакитного випромінювання не відбувається, тому ми можемо припустити, що атоми алюмінію не утворюють асоціативні центри в нанокристалах оксиду цинку.

Легування нанокристалів ZnO залізом призводить до утворення вузьких інтенсивних ліній випромінювання в УФ та видимій областях спектру (рис. 4.4). Розкладання спектрів фотолюмінесценції на елементарні складові дозволило виділити 29 ліній випромінювання (Таблиця 3). Напівширина елементарних ліній випромінювання (100 меВ) є меншою в порівнянні з напівшириною ліній випромінювання нелегованих нанокристалів ZnO. Встановлено також, що із збільшенням концентрації прекурсору заліза (Fe_2Cl_3) інтенсивність ліній випромінювання зростає, при незмінному їх спектральному розташуванні.

Також спектральне розташування ліній випромінювання нанокристалів ZnO:Fe лишається незмінним при нагріванні зразків від 300 до 430 К. Це підтверджує внутрішньоцентрову природу більшості ліній випромінювання. Порівняння енергій максимумів випромінювання з розрахованими по діаграмам Танабе-Сугано енергіями енергетичних станів іону Fe^{2+} та енергіями оптичних переходів, отриманими із спектрів оптичного поглинання, дозволило ідентифікувати природу переважної більшості випромінювальних переходів. Величина стоксового зсуву становила 10-60 меВ.

Спектри фотолюмінесценції кристалів нанокристалів ZnO, легуваних залізом також характеризуються ефективним випромінюванням у видимій області спектру, що являє собою набір вузьких ліній випромінювання, тобто ширина цих ліній є меншою, в порівнянні з лініями випромінювання нелегованих кристалів оксиду цинку. Лінії також не змінювали своє розташування при збільшенні концентрації заліза.

Разом з цим інтенсивність цих ліній збільшувалася зі збільшенням концентрації. Тобто можемо говорити, що випромінювальні переходи в даних зразках обумовлені наявністю домішки заліза.

Порівняння енергій максимумів фотолюмінесценції та поглинання виявило їх кореляцію (Таблиця 2). Зіставлення з розрахунковими значеннями енергій дозволило ідентифікувати центри, відповідальні за випромінювальні переходи. Величина Стоксового зсуву не перевищувала 30 меВ. Лінії випромінювання на

2.82 та 2.37 еВ, що проявляються в слабологованих нанокристалах ZnO:Fe, скоріш за все, відносяться до власно-дефектного випромінювання на донорно-акцепторних парах, що є домінуючим в нелегованих нанокристалах ZnO.

Слід зазначити, що додавання домішки заліза в об'ємні і, можливо, нанокристали ZnO, при значних концентраціях домішки призводить до повного гасіння власнодефектної фотолюмінесценції. Це можна пояснити тим, що d-

I , відн. од.

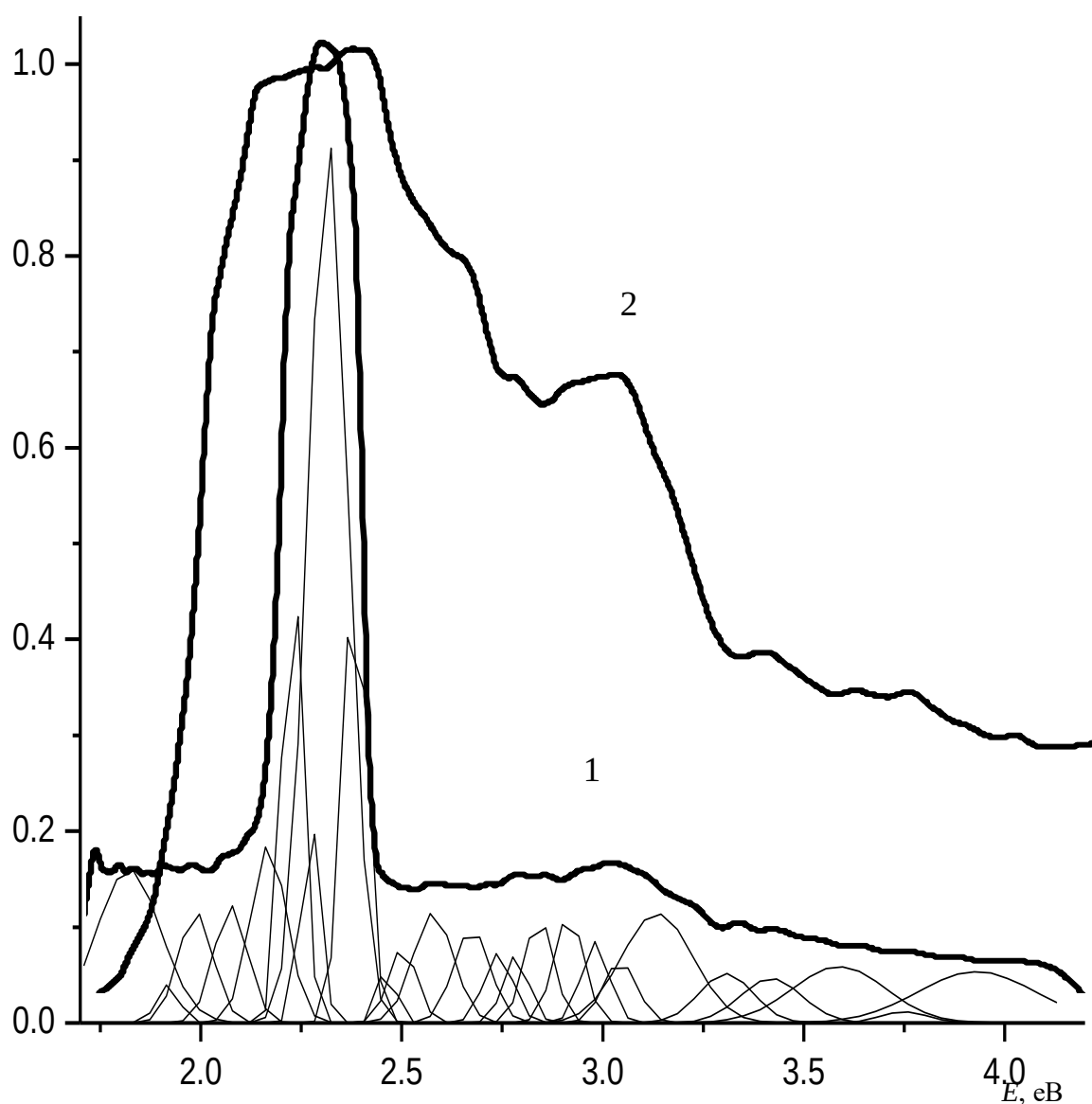


Рис. 4.4. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO:Fe. Зразки №9 (1) та №10 (2). $T_{\text{вим}}=300$ К.

орбіталі заліза мають значне просторове перекриття з орбіталями кисню і цинку. При утворенні збудженої донорно-акцепторної пари для електронів з донорних рівнів переходи на незаповнені d-орбіталі заліза є більш енергетично вигідними через високий ефективний переріз таких переходів.

4.2. Люмінесцентні сенсори важких металів на основі наночастинок оксиду цинку, отриманих методом хімічного осадження

За останні роки в Україні істотно збільшилася доля забруднень, пов'язаних з важкими металами. Найбільше від таких забруднень потерпають промислові стічні води, що забруднюються гальванічними, металургійними та хімічними виробництвами, відходами енергетики та транспорту (Ni, Cd, Pb). Неконтрольоване внесення засобів захисту рослин (Cu, Mn) та добрив (Cd), відсутність утилізації «електронного брухту» призводить до забруднення почв та внутрішніх вод.

Через інтенсивні бойові дії збільшилася доля забруднення сполуками кадмію та свинцю, що входять до складу боєприпасів.

В цілому, всі перелічені сполуки мають шкідливий вплив на організм людини і навколишнє середовище. Тому розробка дешевих та масових сенсорів є актуальною на даний час. Такими сенсорами можуть бути люмінесцентні сенсори на основі оксиду цинку. Спроба створити такий сенсор зроблена в цій роботі.

В якості еталонного випромінювання використовували довгохвильове випромінювання нанокристалів ZnO, нанесених для збільшення площі активної поверхні на поруватий фільтрувальний папір (зразок №4). Для збудження випромінювання використовували комерційні світлодіоди з енергією квантів 3.1 еВ. При температурі 300 К в спектрах фотолюмінесценції виділяються лінії випромінювання на 2.82, 2.72, 2.62, 2.50, 2.38, 2.30, 2.17, 2.1, 1.88 та 1.70 еВ (рис. 4.5 крива 1).

I , відн. од.

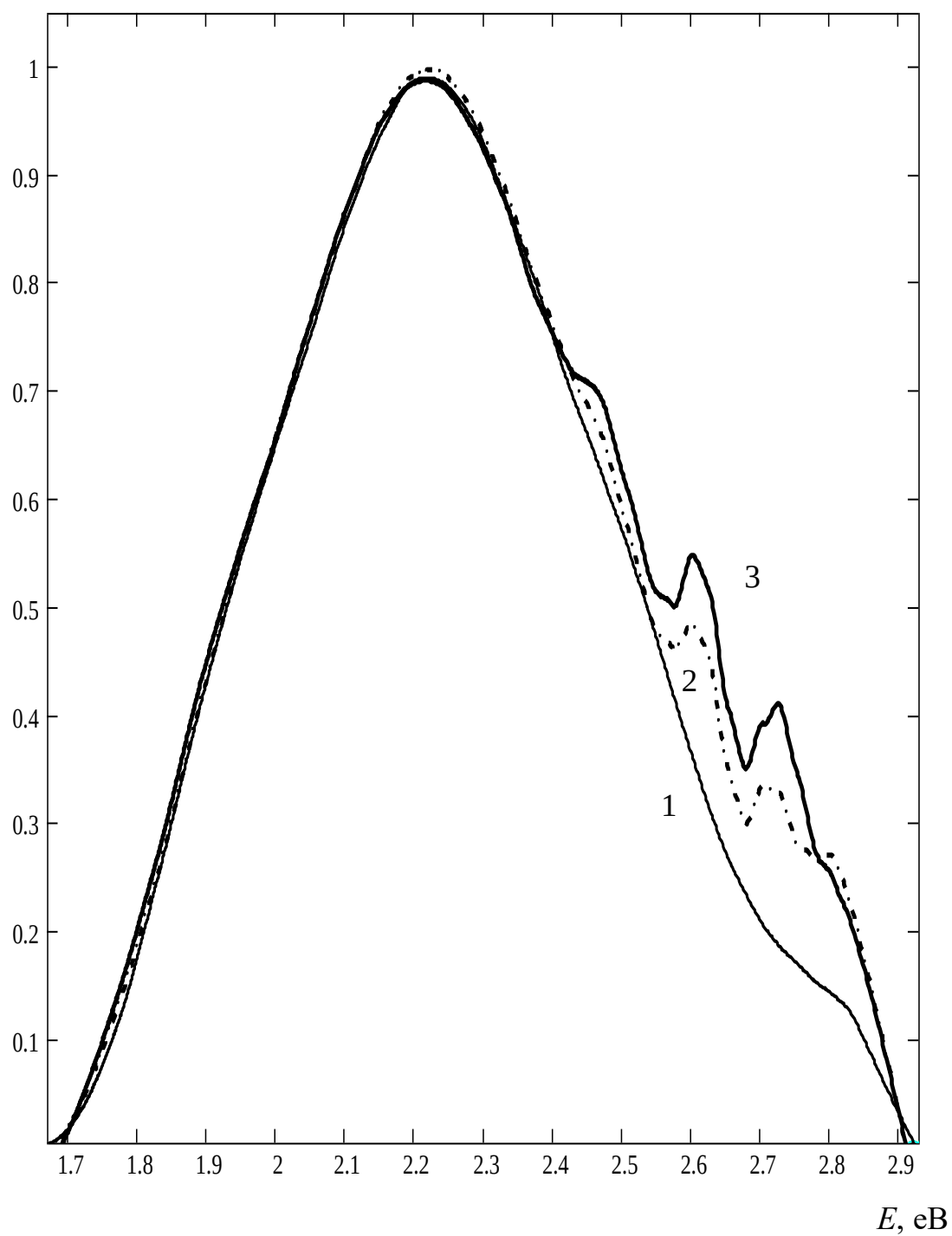


Рис. 4.5. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (зразок №4) (1) та нанокристалів ZnO з додаванням розчинів Al_2Cl_3 (2,3). $[\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 0.0001$ (2) та 0.001 г/мл (3). $E_{36} = 3.1$ eV.

На отримані таким чином зразки нанокристалів оксиду цинку наносили водні розчини солей важких металів. Вибір водних розчинів пов'язаний з тим, що сточні та внутрішні води більше всього потерпають від забруднень важкими металами. В більшості розчинів солей важких металів відбувається розпад на іони з утворенням іонів важких металів.

4.2.1. Люмінесцентний сенсор іонів Al^{3+} на основі нанокристалів оксиду цинку

Алюміній входить у складі різних мінералів до складу земної кори. В природному стані алюміній знаходиться у зв'язаному атомарному стані і не є шкідливим. Але через діяльність людини, особливо через промислові викиди внаслідок випадання кислотних дощів, алюміній може переходити в вкрай токсичну форму Al^{3+} .

В дослідях з визначення сенсорної чутливості використане джерело трьохвалентного алюмінію – хлорид алюмінію (Al_2Cl_3). Особливістю хлоридів є їх висока розчинність у воді та миттєва дисоціація в воді.

Спектри фотолюмінесценції дослідних зразків нанокристалів ZnO з додаванням розчинів Al_2Cl_3 відповідних концентрацій представлені на рис. 4.3. В порівнянні з еталонними зразками спостерігається збільшення інтенсивності ліній випромінювання на 2.62, 2.72 та 2.82 еВ із додаванням розчину Al_2Cl_3 (рис. 4.5, криві 2-3).

Збільшення інтенсивності можна пояснити тим, що при заміщенні цинку іонами Al^{3+} алюміній вносить додатковий позитивний заряд і тому найбільш ефективно утворюються нейтральні атоми Zn_i^0 , які входять до складу центрів $(Zn_i^0, O_i^0)^*$, що визначають блакитну люмінесценцію. Даної гіпотези дотримуються також автори [111].

4.2.2. Люмінесцентний сенсор іонів Cd^{2+} на основі нанокристалів оксиду цинку

Актуальність створення сенсорів іонів кадмію є вкрай актуальним оскільки іони Cd^{2+} легко проникають в живі клітини.

Для визначення сенсорної чутливості нанокристалів ZnO до іонів кадмію на нанесені на фільтрувальний папір та висушені зразки нанокристалів ZnO наносили водні розчини хлориду кадмію (CdCl_2) з різними концентраціями солі.

Встановлено, що нанесення розчину хлориду кадмію на зразки нанокристалів оксиду цинку призводить до збільшення інтенсивності випромінювання в помаранчево-червоній області спектру (рис. 4.6, криві 2-4). Інтенсивність випромінювання в даній спектральній області збільшувалася із збільшенням концентрації солі кадмію.

Розкладання спектрів випромінювання на елементарні складові (рис.4.6) показало що відбувається збільшення інтенсивності елементарних ліній випромінювання на 1.88 та 2.1 еВ. В 3.2 зазначені лінії випромінювання пов'язувалися з випромінювальними переходами в межах донорно-акцепторних пар, утвореними власними дефектами (Zn_i^{2+} , O_i^{2-})* з різними відстанями між донорами і акцепторами. Збільшення інтенсивності зазначених ліній випромінювання можна пояснити збільшенням концентрації міжвузельних атомів цинку при заміщенні цинку в ґратці ZnO іонами кадмію (Cd^{2+}).

Оскільки іони Cd^{2+} мають значно більший іонний радіус (0.97 Å проти 0.74 Å у Zn^{2+}), виникає сильне локальне напруження кристалічної структури. Для компенсації цього механічного напруження та термодинамічної стабілізації системи частина власних іонів цинку витісняється з вузлів ґратки в міжвузельний простір. Оскільки в ZnO цинк перебуває в ступені окиснення +2, ці «виштовхнуті» атоми стають двозарядними міжвузельними дефектами.

Завдяки великим розмірам іонів кадмію, паралельно з виштовхуванням атомів цинку можливий процес виштовхування атомів кисню.

Серед причин утворення міжвузельних атомів цинку автори [108]

I , відн. од. .

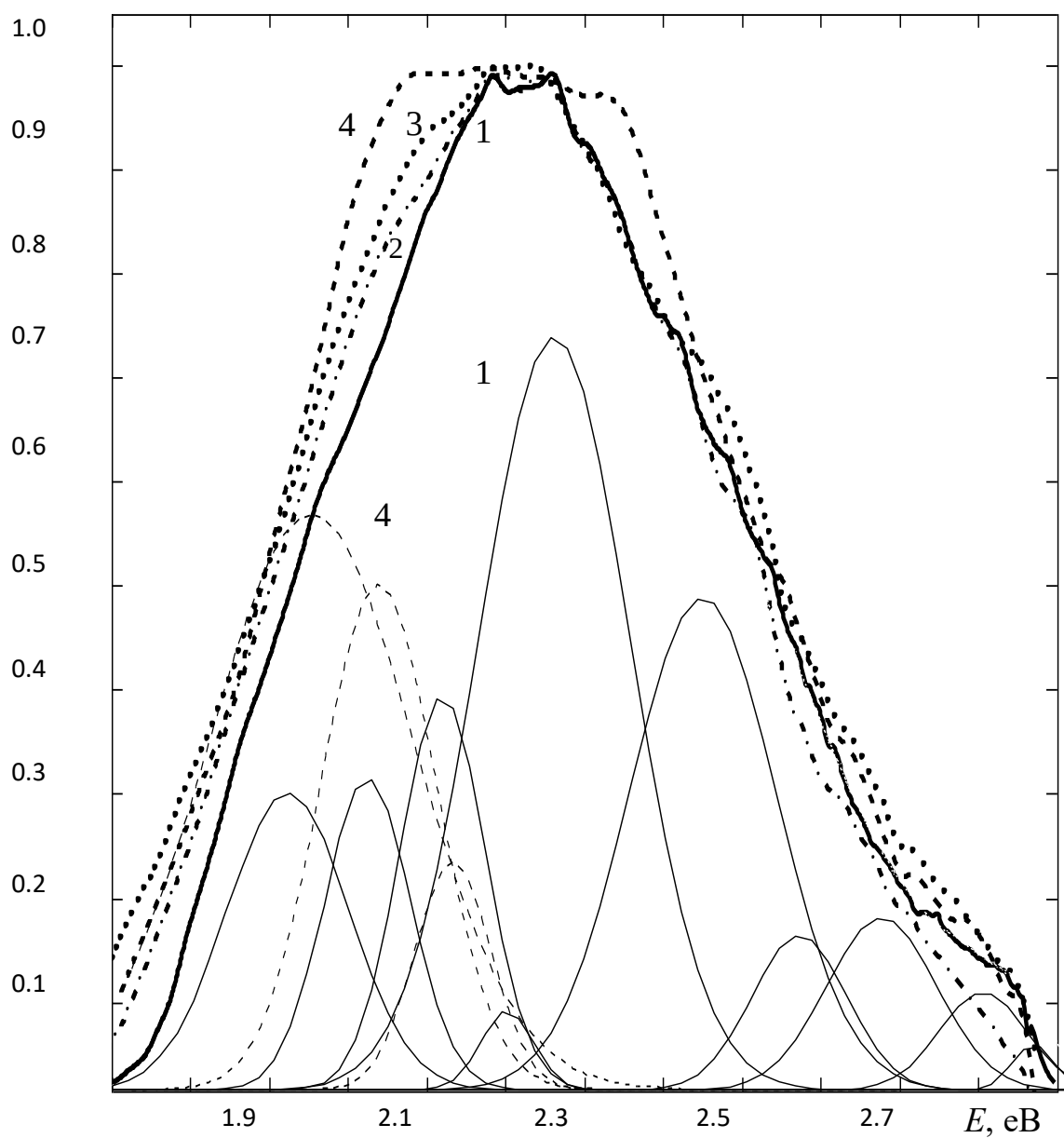


Рис. 4.5. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (зразок №4) (1) та нанокристалів ZnO з додаванням розчинів CdCl₂ (2-4). [CdCl₂]=0.001 (2), 0.0001 (3) та 0.001 (4) г/мл (2). E_{36} =3.1 eV.

відзначають дію закону збереження електричного заряду – наночастинка підтримує баланс зарядів через утворення відповідних міжвузельних атомів цинку та кисню. Ще одним з факторів є енергетична вигідність. В ZnO енергія формування міжвузельних атомів відносно низькою, що робить цей шлях релаксації найвигіднішим.

4.2.3. Люмінесцентний сенсор іонів Pb^{2+} на основі нанокристалів оксиду цинку

Свинець та його сполуки є небезпечними забруднювачами через їх властивість накопичуватися в організмі людини, переважно в кістках, де свинець заміщає кальцій. Джерелом свинцевих забруднень є транспорт, відпрацьовані акумулятори та вибухові речовини, що використовуються в бойових діях.

Для визначення сенсорної чутливості нанокристалів ZnO до іонів свинцю на нанесені на фільтрувальний папір та висушені зразки нанокристалів ZnO наносили водні розчини хлориду свинцю ($PbCl_2$) з різними концентраціями солі. Вибір хлориду свинцю пов'язаний з тим, що дана сполука має високу розчинність в воді та легко утворюється при спалюванні пластмас та етилованого бензину та має катастрофічне поширення серед усіх забруднювачів води та почв [112].

Дослідження видимої фотолюмінесценції показало, що взаємодія розчинів хлориду свинцю на підготовлені зразки нанокристалів оксиду цинку призводить до збільшення інтенсивності випромінювання в видимій області спектру (рис. 4.4, криві 2-4). Інтенсивність випромінювання збільшувалася із збільшенням концентрації солі хлориду свинцю.

Розкладання спектрів випромінювання на елементарні складові (рис. 4.6) показало що відбувається збільшення інтенсивності елементарних ліній випромінювання на 2.82 еВ, 2.72, 2.62 та 2.5 еВ. Відповідно до попередніх досліджень фотолюмінесценції (3.2), перші три лінії можуть бути обумовлені

I , відн. од.

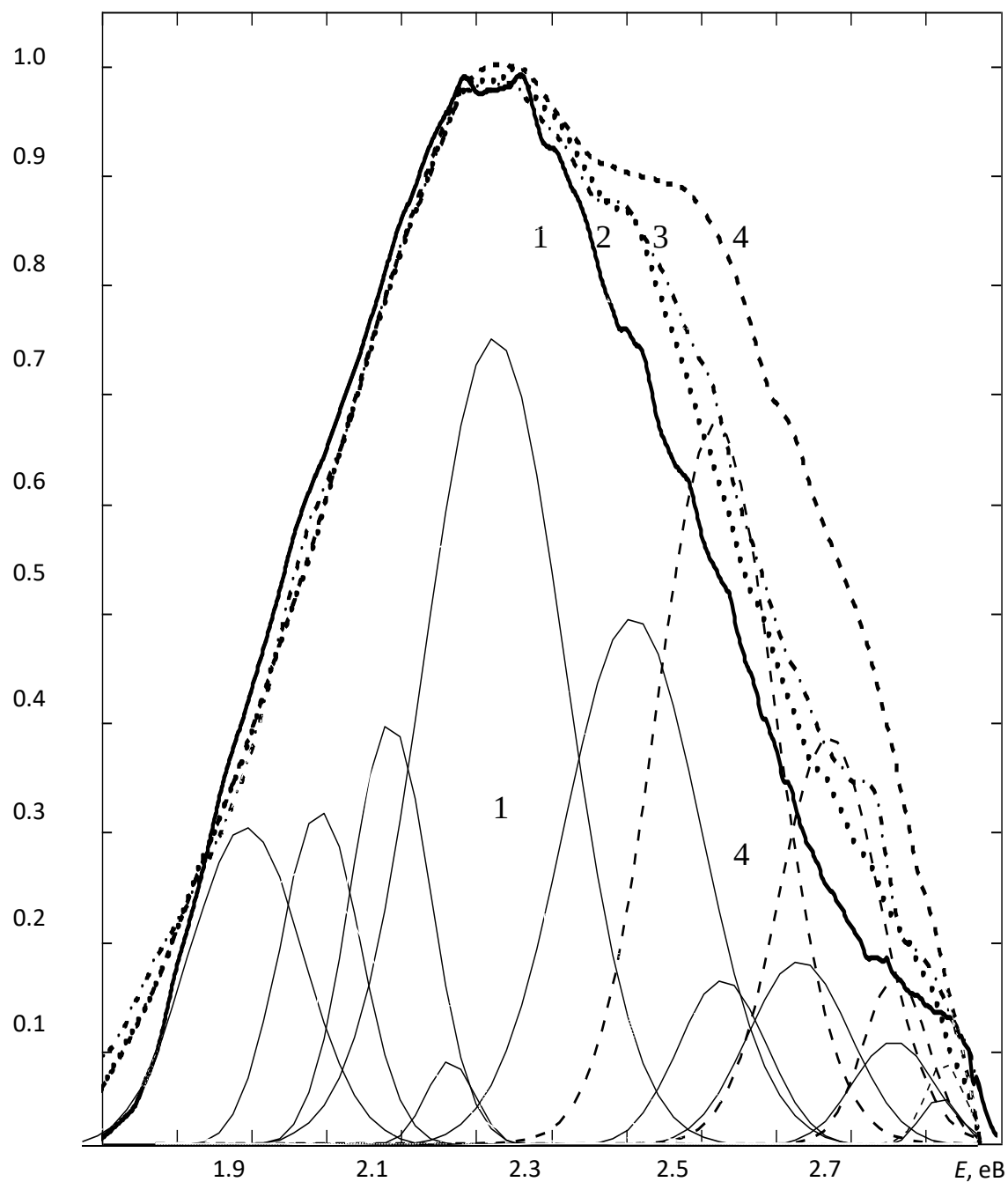


Рис. 4.6. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (зразок №4) (1) та нанокристалів ZnO з додаванням розчинів $PbCl_2$ (2-4). $[PbCl_2]=0.00001$ (2), 0.0001 (3) та 0.001 (4) г/мл (2). $E_{36}=3.1$ eV.

міжвузловинними атомами цинку та кисню $(Zn_i^0, O_i^0)^*$. Зелена лінія на 2.5 eV обумовлена переходами в межах центру (Zn_i^0, V_{Zn}^0) .

Відомо, що іони Pb^{2+} мають значно більший іонний радіус (1.19 Å проти 0.74 Å у Zn^{2+}). При заміщенні атомів цинку іонами Pb^{2+} , що супроводжується витісненням іонів цинку у міжвузловини, також виникає сильне локальне напруження кристалічної структури. Для компенсації цього механічного напруження крім атомів цинку у міжвузловини витісняються також атоми кисню. При зсуві рівня Фермі більш енергетично вигідним є існування однозарядних станів міжвузельних атомів цинку та кисню [113]. Це пояснює збільшення інтенсивності блакитної фотолюмінесценції при взаємодії нанокристалів ZnO з розчинами хлориду свинцю.

4.2.4. Люмінесцентний сенсор іонів міді на основі нанокристалів оксиду цинку

В якості джерела іонів міді при дослідженні сенсорної чутливості нанокристалів оксиду цинку був використаний хлорид міді ($CuCl_2$). Дана сполука міді утворює найбільшу кількість іонів Cu^{2+} в воді, що робить $CuCl_2$ однією з найнебезпечніших для гідробіонтів і рослин [114]. Джерелом забруднення є, перш за все, засоби захисту рослин і мінеральні добрива, надлишки яких мають негативний вплив.

Дослідження спектрів фотолюмінесценції при додаванні міді призводить до домінування зеленої лінії випромінювання на 2.5 eV (рис.4.7). Ця лінія випромінювання характеризувалась нами як обумовлена переходами в межах центру (Zn_i^0, V_{Zn}^0) .

Збільшення інтенсивності зеленого випромінювання можна пояснити збільшенням концентрацій цих власних дефектів, і, відповідно, їх асоціативних центрів. Згідно [115], атоми міді, що мають іонний радіус близький до атомів цинку, легко заміщають атоми цинку, витісняючи їх у міжвузловини. При цьому існує висока ймовірність утворення нейтральних вакансій цинку V_{Zn}^0

I , відн. од.

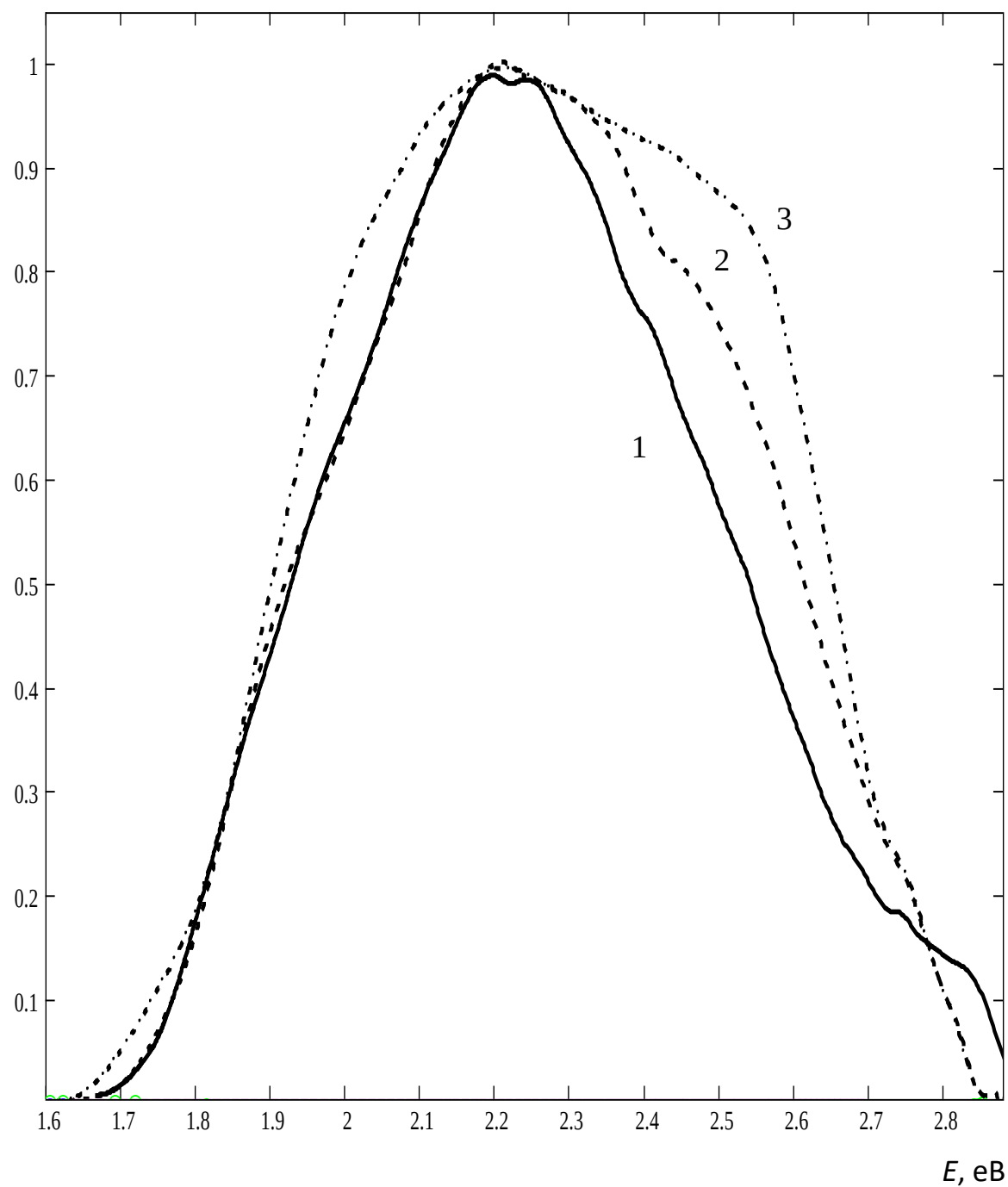


Рис. 4.7. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (зразок №4) (1) та нанокристалів ZnO з додаванням розчинів CuCl_2 (2,3). $[\text{CuCl}_2]=0.00001$ (2) та 0.0001 г/мл (3). $E_{36}=3.1$ eV.

через деформацію зв'язків Zn - O. Оскільки атоми Cu в підгратці цинку виконують роль акцептора, то міжвузлові атоми цинку Zn_i^{2+} віддають атомам Cu_{Zn} два електрони і перетворюються в нейтральні атоми Zn_i^0 .

4.2.5. Люмінесцентні сенсори іонів перехідних металів на основі нанокристалів оксиду цинку

Попри біосумісність деяких перехідних елементів (Fe, Ti), в цілому перехідні елементи негативно впливають на довкілля [116,117]. Головна небезпека полягає в тому, що перехідні елементи не розкладаються, а накопичуються в ґрунтах і осадах водоєм. Звідти по харчовому ланцюгу рослини-тварини-людина їх концентрація в організмі зростає, що призводить до хронічних отруєнь.

З іншого боку перехідні метали можуть бути каталізатором утворення вільних радикалів, таких як перекис водню (H_2O_2), блокувати метаболізм шляхом витіснення з ферментів іонів Zn та Mg, збільшувати розчинність інших токсинів.

В якості джерела іонів перехідних елементів використовували водні розчини їх хлоридів (Fe_2Cl_3 , $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, Cr_2Cl_3) оскільки хлориди добре розчиняються та диссоціюють у воді. На рис. 4.8. приведені спектри фотолюмінесценції зразків з нанесеними розчинами.

Для всіх розчинів перехідних металів в досліджених діапазонах характерне збільшення видимого випромінювання в помаранчево-червоній області. Виділяються лінії випромінювання на 1.88 та 2.1 eV, пов'язані з випромінюванням донорно-акцепторних пар, утвореними власними дефектами $(Zn_i^{2+}, O_i^{2-})^*$ з різними відстанями між донорами і акцепторами. Збільшення інтенсивності цих ліній випромінювання в порівнянні з іншими лініями видимого випромінювання пов'язане із заміщенням атомів цинку атомами перехідних елементів та витісненням їх у міжвузловини з утворенням центрів Zn_i^{2+} . Слід зазначити, що додавання трьохзарядних іонів Fe^{3+} та Cr^{3+} (джерело -

I , відн. од.

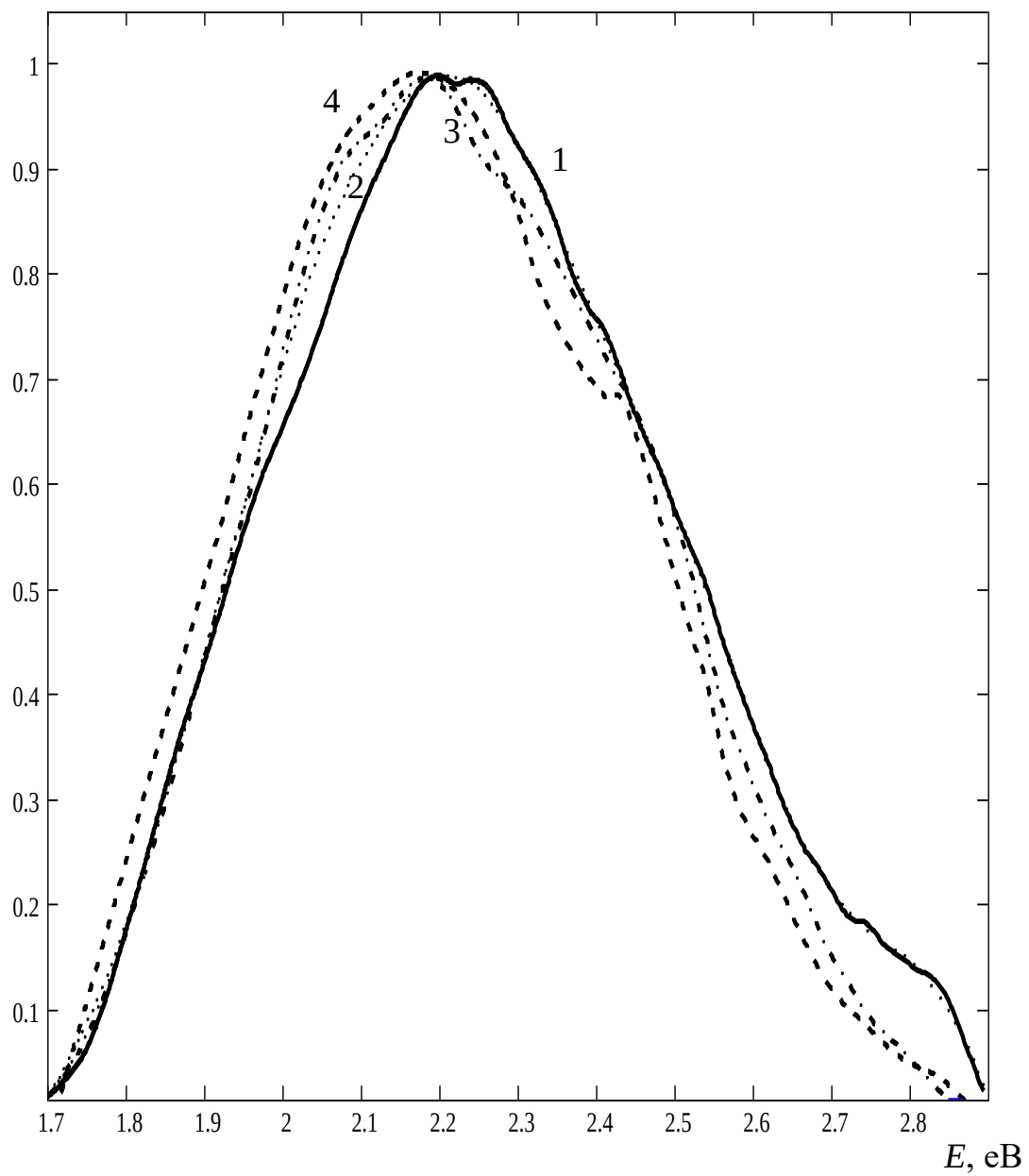


Рис. 4.8. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (зразок №4) (1) та нанокристалів ZnO з додаванням розчинів Fe_2Cl_3 (2-4). $[\text{CuCl}_2]=0.00001$ (2), 0.0001 (3) та 0.001 г/мл (4). $E_{36}=3.1$ eV.

розчини Fe_2Cl_3 та Cr_2Cl_3) призводить до більш істотного збільшення інтенсивності зазначених ліній випромінювання. Це можна пояснити тим, що іони Fe^{3+} та Cr^{3+} є донорами для ZnO . При включенні цих іонів в підгратку цинку один електрон передається вакансії кисню, утворюючи центри V_O^+ . При утворенні вакансій кисню кисень переходить у міжвузловини, утворивши центри O_i^{2-} , які утворюють нові пари з Zn_i^{2+} [118].

Таким чином можна визначити граничні концентрації прекурсору домішки заліза коли в досліджуваних зразках починає проявлятися домішкова фотолюмінесценція в межах іону Fe^{2+} . Для нанокристалів ZnO , отриманих методом хімічного осадження ця величина становить порядку 0.01-0.0015 г/мл.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Встановлено, що легування нанокристалів оксиду цинку в процесі вирощування призводить до зсуву ширини забороненої зони в область менших енергій. Збільшення розмірів нанокристалів відбувається через збільшення енергії зародкоутворення при виділенні енергії зв'язку при вбудові атомів домішки в підгратку цинку.
2. Легування нанокристалів ZnO елементами II та III груп в процесі вирощування не призводить до утворення нових центрів поглинання та фотолюмінесценції. Відбувається перерозподіл концентрацій власних дефектів, що визначається іонним радіусом легуючої домішки.
3. Показано, що легування перехідними елементами (на прикладі іонів заліза) нанокристалів оксиду цинку призводить до виникнення ліній поглинання та випромінювання у видимій області, що обумовлені внутрішньоцентровими оптичними переходами в межах іону перехідного елемента (Fe^{2+}).
4. На основі теорії кристалічного поля розраховані енергії оптичних переходів в межах іону Fe^{2+} для нанокристалів оксиду цинку. Отримано добре узгодження розрахованих та експериментальних результатів.
5. Розроблено ефективні люмінесцентні сенсори важких металів на основі нанокристалів ZnO, чутливі до концентрацій щонайменше до 10^{-5} г/мл. Визначені механізми сенсорної чутливості люмінесцентних сенсорів на основі нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження.

ВИСНОВКИ

1. Методом хімічного осадження отримані нанокристали ZnO з розміром нанокристалітів 3.7 – 7.5 нм. Показано, що основним фактором, що визначає розмір нанокристалітів при застосуванні даного методу синтезу є концентрація прекурсорів цинку та кисню та наявність стабілізатора.
2. Розроблено методику легування нанокристалів ZnO перехідними елементами та елементами II та III груп в процесі вирощування нанокристалів. Збільшення розмірів легованих нанокристалітів обумовлено збільшенням енергії зародкоутворення при заміщенні атомів цинку легуючими домішками.
3. Випромінювання в ультрафіолетовій області нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження, визначається переходами за участю зв'язаних екситонів та рекомбінаційними переходами через глибокі акцепторні рівні (0.8 eV).
4. Встановлено, що видиме випромінювання нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження, характеризується широкою неелементарною смугою випромінювання в області 400-700 нм.
5. Елементарні лінії випромінювання, що входять до складу даної смуги, обумовлені переходами в межах донорно-акцепторних пар, утворених власними дефектами, перш за все – міжвузельними атомами цинку і кисню. Ідентифікована природа випромінювальних переходів.
6. Спектральне розташування ліній видимого випромінювання лишається незмінним при змінах технологічних умов синтезу та температури зразків. На основі цієї властивості побудований принцип дії люмінесцентних сенсорів на основі нанокристалів оксиду цинку, отриманих методом хімічного осадження.

7. Отримані люмінесцентні сенсори іонів важких металів на основі нанокристалів ZnO, отриманих методом хімічного осадження, що мають поріг чутливості до 10^{-5} г/мл.
8. Встановлений механізм сенсорної чутливості люмінесцентних сенсорів, який полягає в заміщенні іонами важких металів атомів цинку в поверхневих наночастинках оксиду цинку. Зміна в співвідношенні інтенсивностей фотолюмінесценції елементарних ліній видимого випромінювання визначається іонним радіусом та електричним зарядом домішки.

ЛІТЕРАТУРА

1. . Carcia P. F; McLean R. S.; Reilly M. H. A comparison of zinc oxide thin-film transistors on silicon oxide and silicon nitride gate dielectrics// J. Appl. Phys.- 2007. - V. 102. - P. 074512.
2. Lorenz, M., Ramachandra Rao, M. S., Venkatesan, et al. The oxide electronic materials and oxide interfaces roadmap// Journal of Physics D: Applied Physics. - 2016. - V.49 (43). - P.433001.
3. Abu-Dief, Ahmed M. Development of metal oxide nanoparticles as semiconductors// Journal of Nanotechnology and Nanomaterials. – 2020. - V.1. – P. 5-10.
4. Sauvik Raha and Ahmaruzzaman Md. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives //Nanoscale Adv. – 2022. - V.4. P. 1868.
5. Ming-Cheng Kao and Chen K.H. Piezoelectric Nanogenerator Based on Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays for Piezoelectric Energy Harvesting and Sensor// Sensors and Materials. – 2025. - V. 37, N.7. - P. 2925–2933.
6. Arruda S. C. C., Silva A. L. D., Galazzi R. M. et al. Nanoparticles applied to plant science: a review / Talanta. - 2015. - V. 131. - P. 693–705.
7. Theerthagiri J., Salla S., Senthil R. A. et al. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications // Nanotechnology. - 2019. - V. 30, № 39. - P. 392001.
8. Mirzaei H., Darroudi M. Zinc oxide nanoparticles: biological synthesis and biomedical applications. Ceramics International. - 2017. - Vol. 43, № 1. P. 907–914.
9. Kolodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. Materials. - 2014. V. – 7, № 4. - P. 2833–2881.
10. Sahoo S., Maiti M., Ganguly A. et al. Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber // Journal of Applied Polymer Science. - 2007. - V. 105, № 4. - P.2407–2415.

11. Osmond M. J., McCall M. J. Zinc Oxide Nanoparticles in Modern Sunscreens: An Analysis of Potential Exposure and Hazards// *Nanotoxicology*. - 2010. - V. 4. – P.
12. Корда М. М., Бандас І. А., Куліцька М. І. та ін. Інтегральні біохімічні механізми токсичності наночастинок оксидів металів і хімічних речовин
13. Hatamie A., Khan A., Golabi M. et al. Zinc oxide nanostructure modified textile and its application to biosensing, photocatalysis, and as antibacterial material // *Langmuir*. - 2015. - V. 31, № 39. - P. 10913–10921.
14. Rajni Verma, Saurabh Pathak, Avanish Kumar Srivastava, et. al. ZnO nanomaterials: Green synthesis, toxicity evaluation and new insights in biomedical applications// *Journal of Alloys and Compounds*. - 2021. – V. 876. – P. 160-175,
15. М'ясоєдова, А. В., Мінська, Н. В., Шевченко, Р. І., та ін. Удосконалення технології створення чутливих газових сенсорів на основі оксиду цинку при використанні методу магнітронного розпилення на постійному струмі// *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. - 2023. - V 25(122), P.31–37.
16. Bian H., Ma S., Sun A., Xu X., et al. Improvement of acetone gas sensing performance of ZnO nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2016. - V 658, P.629–635.
17. Yan, H., Song, P., Zhang, S., et al.. Facile synthesis, characterization and gas sensing performance of ZnO nanoparticles-coated MoS₂ nanosheets// *Journal of Alloys and Compounds*// 2016. – V. 662, P.118–125.
18. Umar A., Khan M. A., Kumar R., Algarni, H. Ag-Doped ZnO Nanoparticles for Enhanced Ethanol Gas Sensing Application// *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. - 2018, V.18 (5). - P.3557–3562.
19. Zhang D., Yang Z., Li, P., Zhou X. Ozone gas sensing properties of metal-organic frameworks-derived In₂O₃ hollow microtubes decorated with ZnO nanoparticles // *Sensors and Actuators B. Chemical*. – 2019. – V.301. – P. 127081.

20. Suddhasattya Dey, Dibya lochan Mohanty, Noota Divya, et. al. A critical review on zinc oxide nanoparticles: Synthesis, properties and biomedical applications// *Intelligent Pharmacy*. – 2025. – V. 3, Issue 1. – P. 53-70,
21. Rusli N.I.; Tanikawa M.; Mahmood M.R. et. al. Growth of High-Density Zinc Oxide Nanorods on Porous Silicon by Thermal Evaporation// *Materials*. – 2012. – V. 5. - P. 2817-2832.
22. Minska N., Hvozď V., Shevchenko O., Slepuzhnikov Y., et. al. Devising technological solutions for gas sensors based on zinc oxide for use at critical infrastructure facilities. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. - 2023. - V. 4, N.5 (124). - P. 34–40.
23. Kar S.; Pal B.N.; Chaudhuri S., Chakravorty D. One-dimensional ZnO nanostructure arrays: Synthesis and characterization// *J. Phys. Chem. B*. - 2006, V.110. - P.4605–4611.
24. Chang, C.-C.; Chang, C.-S. Growth of ZnO nanowires without catalyst on porous silicon// *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 43. – P. 8360–8364.
25. Pung S.-Y.; Tee C.-C.; Choy K.-L., Hou, X.H. Growth mechanism of Au-catalyzed ZnO nanowires: VLS or VS-VLS?// *Adv. Mater. Res.* – 2012. – V. 364, P.333–337.
26. Wu J.-J., Liu S.-C. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition// *Adv. Mater.* – 2002. - V. 14. - P.215–218.
27. Kar S., Pal B.N.; Chaudhuri S.; Chakravorty D. One-dimensional ZnO nanostructure arrays: Synthesis and characterization// *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. P. 4605–4611.
28. El Zein B. , Yao Y, Barham A.S. Toward_the_Growth_of_Self-Catalyzed_ZnO_Nanowires_Perpendicular_to_the_Surface_of_Silicon_and_Glass_Substrates_by_Pulsed_Laser_Deposition // *Materials*. – 2020. – V. 13. – P.4427-4440.

29. Nurul Izni Rusli N.I., Tanikawa M., Mohamad M.R., et.al. Growth of High-Density Zinc Oxide Nanorods on Porous Silicon by Thermal Evaporation // Materials. – 2012. – V.5. – P. 2817-2822.
30. Wu, J.-J.; Liu, S.-C. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition// Adv. Mater. – 2002.-V. 14. - P. 215–218.
31. Zhang H., Babichev A. V., Jacopin, G., et al. Characterization and modeling of a ZnO nanowire ultraviolet photodetector with graphene transparent contact// Journal of Applied Physics. — 2013. — V. 114 (23).
32. Грицак Л., Турко Б., Васільєв В. Вплив легування ітрієм на фотокаталітичні властивості плівок ZnO// Фізика і хімія твердого тіла. – 2023. - Т. 24, №3. - С. 422-428
33. Yiran Zheng, Min Li, Xiaoyan Wen Nanostructured ZnO/Ag Film Prepared by Magnetron Sputtering Method for Fast Response of Ammonia Gas Detection// Molecules. – 2020. V. 25(8). P. 1899.
34. Zeng H.B., Du X.W., Singh S.C., et al. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review//Adv. Funct. Mater. – 2012. V.22. – P.1333–1353.
35. Tahani Flemban, Ridha Hamdi, Alkhabbaz H, Alheshibri M, et al. Physicochemical properties of nanofluids produced from oxidized nanoparticles synthesized in a liquid by pulsed laser ablation //Lasers in Manufact Mater Process. – 2022. – V.9. P.18–36.
36. Flemban T. H. Synthesis, characterization, and analysis of zinc oxide nanoparticles using varying pulsed laser ablation energies in liquid // J. Of Exp.Nanoscience. - 2023. - V. 18, No. 1. – P. 2175817.
37. Khashan K.S, Sulaiman G.M, Hussain S.A. Synthesis and characterization of aluminum doped zinc oxide nanostructures by Nd: YAG laser in liquid // Iraqi J Sci. – 2020. – V. 61. - P. 2590–2598.
38. Kim M, Osone S, Kim T, et al. Synthesis of nanoparticles by laser ablation: a review//Kona Powder and Particle J. – 2017. – V. 34. - P. 80–90.

- 39.Semaltianos N.G. Nanoparticles by laser ablation //Crit. Rev Solid State Mater Sci. – 2010. – V.35. - P. 105–124.
- 40.Takami A, Kurita H, Koda S. Laser-induced size reduction of noble metal particles// J. Phys Chem B. – 1999. – V.103. – P. 1226–1232.
- 41.Феденко Ю.М. Структура, властивості, методи синтезу цинку (II) оксиду – перспективного екологічного каталізатора. Огляд літератури // Екологічні науки. – 2023. №2(47). – С. 212- 216.
- 42.Mondelaers D. Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate–citrate gelation method// Materials Research Bulletin. - 2002. V. 37. - № 5. - P. 901–914.
- 43.Brintha S.R., Ajitha M. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via aqueous solution, sol-gel and hydrothermal methods // IOSR J. Appl. Chem. - 2015. – V.8 (11). - P. 66-72
- 44.Akhoon S.A., Rubab S., Shah M.A. A benign hydrothermal synthesis of nanopencils-like zinc oxide nanoflowers// Int. Nano Lett. - 2015. - V.5. - P.9-13.
- 45.Josun J., Sharma P., Kumar V. G. Optical and structural behavior of hydrothermally synthesized ZnO nanoparticles at various temperatures with NaOH molar ratios//Results in Optics. – 2024. – V. 14. - P. 100601.
46. Ejsmont A., Goscianska J. Hydrothermal Synthesis of ZnO Superstructures with Controlled Morphology via Temperature and PH // Optimization Materials. 2023. V16(4). - P. 1641
- 47.ElFaham M.M., Mostafa A.M. , Mwafy E.A. The effect of reaction temperature on structural, optical and electrical properties of tunable ZnO nanoparticles synthesized by hydrothermal method//J. Phys. Chem. Solid. – 2021. V. 154. - P. 110089
48. Koutu V., Shastri L., Malik M.M. Effect of NaOH concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles// Mater. Sci.-Pol. - 2015. - V.34 (4). - P. 819-827
- 49.Koutu V. Shastri, L. , Malik M.M. Effect of temperature gradient on zinc oxide nano particles synthesized at low reaction temperatures //Mater. Res. Express. - 2017. - V.4 (3). - P 035011.

50. Mohan S., Vellakkat M., Aravind A., Reka U. Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions//Nano Express. – 2020. – V.1(3). P. 030028
51. Wasly H.S., El-Sadek M.A., Henini M. Influence of reaction time and synthesis temperature on the physical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the hydrothermal method//Appl. Phys. A. – 2018. - V. 124. – P. 1-12.
52. Osman D.A.M., Mustafa M.A. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using zinc acetate dihydrate and sodium hydroxide // J. Nanosci. Nanoeng. – 2015. - V.1 (4). - P. 248-251.
53. Reddy A.R., Mallika A.N., Babu K.S., Reddy K.V. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanocrystals//Int. J. Mining, Metallurg. Mechan. Eng. – 2015. – V.3 (2). - P.2320-4060
54. Wen J., Hu Y., Zhu K., et.al. High-temperature-mixing hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals with wide growth window // Curr. Appl. Phys. – 2014. - V.14(3). -P. 359-365.
55. Imran M., Riaz S., Naseem S. Synthesis and characterization of titania nanoparticles by sol-gel technique//Mater. Today: Proc. – 2015. - V.2 (10). - P. 5455-5461.
56. Hasnidawani N., Azlina H.N., Norita H., et.al. Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method // Procedia Chem. - 2016. - V. 19. - P. 211-216.
57. Бараболя Т. Ф., Тельбіз Г. М. Синтез та властивості наноструктур оксиду цинку, інкорпорованих у кремнеземні тонкі плівки //Наукові записки НаУКМА.Хімічні науки і технології. -2012. –Т. 131. - С.60-65.
58. Wahab H.A., Salama A.A., et al.. Optical, structural and morphological studies of ZnO nano-rod thin film using sol-gel. V.3. - 46-51.
59. Abdelghani G.M., Ahmed A.B., Al-Zubaidi A.B. Synthesis, characterization, and the influence of energy of irradiation on optical properties of ZnO nanostructures//Sci Rep. - 2022. -V. 12. P. 20016.
60. Катрич Г.С., Петрушенко С.І., Боцула О.В. Оптичні характеристики плівок ZnO, вирощених золь-гель методом// Вісник Харківського національного

університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Радіофізика та електроніка». – 2021. В.35. - С. 79-85

61. Soosen S.M, Bose L., George KC. Optical properties of ZnO nanoparticles//Academic Rev. - 2009. -V. XVI, No. 1. – P.57-65.
62. Sattar A., Alib K., Saajad M. Enhanced structural and optical properties of ZnO nanoparticles under different substitutions synthesized by so-precipitation technique // Journal of Ovonic Research – 2020. - V. 16, P. 217 – 227.
63. Zhang C. M. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via the solution deposition method. In: 2015 International Conference on Power Electronics and Energy Engineering. Atlantis Press. - 2015. - P. 219-221.
64. Swapna P., Venkatramana R. S. Synthesis And Characterization of Al Doped And (Co, Al) codoped ZnO Nanoparticles via Chemical co-precipitation Method // Journal of Nanoscience and Materials. – 2018. V. 2(1). P. 111-119.
65. Kamarajan G., Anburaj D.B., Porkalai V., Muthuvel A., Nedunchezian G. Effect of temperature on optical, structural, morphological and antibacterial properties of biosynthesized ZnO nanoparticles// J. Niger. Soc. Phys. Sci. - 2022. V.892.
66. Sathya M., Pushpanathan K. Synthesis and Optical Properties of Pb Doped ZnO Nanoparticles //Applied Surface Science – 2018. - V. 449. - P. 346-357.
67. Segets D, Gradl J., Taylor R.K. Analysis of Optical Absorbance Spectra for the Determination of ZnO Nanoparticle Size Distribution, Solubility, and Surface Energy// ACS Nano.–2009. - V.3, N7. - P.1703–1710.
68. Sattar A., Alib K., Sajjab M., et. al. Enhanced structural and optical properties of ZnO nanoparticles under different substitutional synthesized by so-precipitation technique //Journal of Ovonic Research. – 2020. - V. 16, No. 4, - P. 217 – 227.
69. Davis K., Yarbrough R., Froeschle M., et.al. Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth//RSC Adv. - 2019. - V. 9. - P. 14638.
70. Kumara S.S., Rao V.R., Rao G.N. Effect of morphology, crystallite size and optical band gap on photocatalytic activity of ZnO nanostructures for decolorization of R6GMater// Today: Proc. – 2022. – V.62, - P. 5494.

71. Flores, B., Guzman, M., Chumpitaz, O. et al. Crystallographic and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by two different methods// Appl. Phys. A. – 2025. - V.131. - P. 300.
72. Sarma D., Das T.M., Baruah S. Bandgap Engineering of ZnO Nanostructures through Hydrothermal Growth //AJET. – 2016. - V. 4(1). - P.316-318.
73. Talam S., Karumuri S.R., Gunnam N. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles //International Scholarly Research Network ISRN Nanotechnology. – 2012. - V. 2012 – P. 372505-372511.
74. Musa I., Qamhieh N. Study of optical energy gap and quantum confinement effects in zinc oxide nanoparticles and nanorods //Dygest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2019. - V. 14, No.1. - P. 119-125.
75. Sasaki A., Hara W., Matsuda A. Buffer-enhanced room-temperature growth and characterization of epitaxial ZnO thin films// Appl. Phys. Lett. –2005. – V.86, - P. 231911.
76. Zhang, Z.-Y.; Xiong, H.-M. Photoluminescent ZnO Nanoparticles and Their Biological Applications //Materials. –2015. – V. 8, - P. 3101-3127.
77. McCluskey M.D., Jokela S.J. Defects in ZnO //J. Appl. Phys. – 2009. – V.106, No7. - P. 071101.
78. Suzuki K., Kondo H., Inoguchi M. Optical properties of well-crystallized and size-tuned ZnO quantum dots//Appl. Phys. Lett. – 2009. – V.94. P. 223103.
79. Huang M. H., Wu Y., Feick H., et. al. “Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport //Advanced Materials. - 2001. – V.13, No. 2, P. 113–116.
80. Williams G., Kamat P. V., Graphene-semiconductor nanocomposites: excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide //Langmuir. – 2009. - V. 25, No 24. - P. 13869–13873.
81. Hassan N.K.; Hashim M.R.; Mahdi M.A., Allam N.K. A catalyst-free growth of ZnO nanowires on Si (100) substrates: Effect of substrate position on morphological, structural and optical properties// ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2012. – V.1. – P. 86-89.

82. Srivatsa K.M.K., Chhikara D.; Kumar M.S. Synthesis of aligned ZnO nanorod array on silicon and sapphire substrates by thermal evaporation technique// J. Mater. Sci. Technol. – 2011. – V.27. – P. 701-706
83. Umar A., Kim, S.H., Kim J.H., et. al. Temperature-dependant non-catalytic growth of ultraviolet-emitting ZnO nanostructures on silicon substrate by thermal evaporation process// J. Alloys Compd. – 2008. – V.463. – P. 516-521.
84. Yang, J.H., Zheng J.H., Zhai H.J., Yang, L.L. Low temperature hydrothermal growth and optical properties of ZnO nanorods// Cryst. Res. Technol. – 2009. – V. 44. – P.87-91.
85. Micova Y., Kosutova N., Cavojsky M. et al. High-Pressure High-Temperature Nanodiamond-Modified ZnO Nanocomposites as Promising Photocatalysts: Synthesis and Characterization // Materials. — 2026. — V.19. - P. 609-615.
86. Jangir L. K., Kumari Y, Kumar A., et. al. Investigation of luminescence and structural properties of ZnO nanoparticles, synthesized with different precursors// Mater. Chem. Front. – 2017. - V.1. - P.1413-1421.
87. Aubert T., Golovatenko A. A., Samoli M. et. al. General Expression for the Size-Dependent Optical Properties of Quantum Dots // Nano Lett. – 2022. - V.22, N.4, -P.1778–1785.
88. Rodríguez-Mas F., Ferrer J.C., Alonso J.L. et. al. Comparative Study of Theoretical Methods to Estimate Semiconductor Nanoparticles' Size// Crystals. - 2020, - V. 10. - P.226.
89. Meyer B. K., Sann J., Lautenschläger S. et al. Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76. – N.18. – P. 4120 – 4131.
90. Zhou J., Zhao F., Wang Y. et al. Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties // Journal of Luminescence. – 2007. – V. 122 - 123. –P. 195 – 197.
91. Willander M., Nur O., Sadaf J. et al. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices // Materials. – 2010. – V. 3. – P. 2643 – 2667.

92. Sharma A., Singh B. P., Dhar S., et al. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route // Surface Science. – 2012. – V. 606. – L13 – L17.
93. Meyer B. K., Sann J., Lautenschläger S., Wagner M. R., Hoffmann A. . Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76. – N18. – P. 4120 – 4131.
94. Zhou J., Zhao F., Wang Y., Zhang Y., Yang L. Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties // Journal of Luminescence. – 2007. – V. 122 – 123. – P. 195 – 197.
95. Willander M., Nur O., Sadaf J., Qadir M., Saima Z., Zainelabdin A., Bano N., Hussain I. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices // Materials. – 2010. – V. 3. – P. 2643 – 2667.
96. Vempati S., Mitra J., Dawson P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: A blue-white fluorophore // Nanoscale research letters. – 2012. – V. 7. – P. 470.
97. Raji R., Gopchandran K. G., Raji R., Gopchandran K. G. ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2017. – V. 2. – P. 51 – 58.
98. Sharma P. K., Pandey A. C., Zolnierkiewicz G., et.al. Relationship between Oxygen Defects and the Photoluminescence Property of ZnO Nanoparticles: A Spectroscopic View // Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 106. – No. 9. – P. 094314 - 094314-5.
99. Oudhia A., Choudhary A., Sharma S., et.al. Study of defect generated visible photoluminescence in zinc oxide nano-particles prepared using PVA templates // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 154. – P. 211 – 217.
100. Kumar S., Sahare P. D. Observation of band gap and surface defects of ZnO nanoparticles synthesized via hydrothermal route at different reaction temperature // Optics Communications. – 2012. – V. 285. – P. 5210 – 5216.
101. Корбутяк Д.В. Наноструктури напівпровідникових сполук A_2B_6 . – НДУ. – 2020. – 188с.

102. Piticescu R. R., Piticescu R. M., Monty C. J. Synthesis of Al-doped ZnO nanomaterials with controlled luminescence// Journal of the European Ceramic Society – 2006. – V. 2979–2983.
103. Bousslama W., Elhouichet H., Ferid M. Enhanced photocatalytic activity of Fe doped ZnO nanocrystals under sunlight irradiation//Optic. – 2017. – V.134.
104. Baqi A., Sarwer S., Hou X. et al., Tailoring iron-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue// Polyhedron. – 2026. – V. 284. – P. 117853.
105. Abdel-Fattah, E. M., Alshehri, S. M. Impact of High Fe Doping on Structure, Optical, and Magnetic Properties of Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Hydrothermal Route//Crystals. - 2026. – V.16, № 1. – P. 55.
106. Ніцук Ю.А., Гусейнова С.Ф. Енергетичні стани іонів заліза в нанокристалах ZnO// Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2026. – Т. 23, № 1. – P.35-41.
107. Hammad T.M., Griesing S., Wotosek M.O., et. al. Optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by the sol-gel method// Int. J. Nanoparticles, - 2013. - V. 6, No. 4, - P. 324-337.
108. Ніцук Ю.А. Оптичні та електрофізичні властивості монокристалів халькогенідів цинку, легованих іонами перехідних елементів: автореферат дис... д-ра фіз.-мат. наук : 01.04.10 / Ю. А. Ніцук ; Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова. - Одеса, 2015. - 32 с.
109. Dorenbos P. Charge transition level energies of the 1+, 2+, 3+, and 4+ 3dⁿ transition metals; new insight and tutorial review// Optical Materials. -2025. – V.164. – P. – 117007.
110. Panigrahi B., Aslam M., Bahadur D. Effect of Fe doping concentration on optical and magnetic properties of ZnO nanorods// Nanotechnology – 2012. – V.23(11). - P.115601
111. Saini C., Bhowmick S., Barman A., et al.. Defect engineered blue photoluminescence in ZnO:Al/TiO₂ heterostructures// Journal of Applied Physics. - 2022. – V. 132 (6). - P. 065302.

112. Yang J, Li X, Xiong Z, Wang M, Liu Q. Environmental Pollution Effect Analysis of Lead Compounds in China Based on Life Cycle// International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2020. - V. 17(7). - P. 2184.
113. McCluskey M. D., Jokela S. J. Defects in ZnO// J. Appl. Phys. – 2009. – V.106 (7). – P. 071101.
114. Hossain M., Forestry R. Effects of copper on aquatic ecosystems – a review// Khulna University Studies. -1999. -V.1. - P. 259-266.
115. Lany S., Zunger A. Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides// Phys. Rev. Lett. – 2007. - V. 98. -P.450501.
116. Usman M.M., Shuaibu M., Hamza K. Environmental Impact of Heavy Metals. – Intechopen: London. – 2023. – 203 p.
117. Osama, R.A.A., Siddiqui, K.A., Wang, H. et al. Advancing ZnO nanostructures through strategic transition metal doping// Sci. Rep. – 2026. - V.16. - P.7443.
118. Nguyen Xuan Sang *et al.* Mechanism of enhanced photocatalytic activity of Cr-doped ZnO nanoparticles revealed by photoluminescence emission and electron spin resonance // Semicond. Sci. Technol. – 2019. – V. 34. – P. 025013.