

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

(повне найменування закладу вищої освіти)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра фізики та астрономії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти « магістр »

**«Дослідження впливу домішок-соактиваторів на фотолюмінесценцію
наноструктурованого оксиду цинку»**

**«Study of the influence of impurities-coactivators on the photoluminescence
of nanostructured zinc oxide»**

Виконала: здобувачка денної форми навчання

Спеціальності 104- Фізика та астрономія

(код, назва спеціальності)

Освітня програма Фізика та астрономія

(назва)

Дідікіна Анна Олексіївна

(прізвище, ім'я, по-батькові здобувача)

Керівник д.ф.-м.н., професор Ніцук Ю.А.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали, підпис)

Рецензент к.ф.-м.н., доцент Коренкова Г.В.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

Фізики та астрономії

№ ____ від ____ . ____ . 20__ р.

Завідувач кафедри

Володимир ГОЦУЛЬСЬКИЙ

(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № ____

протокол № __ від ____ . ____ . 20__ р.

Оцінка ____ / ____ / ____

(за національною шкалою/шкалою ECTS/ бали)

Голова ЕК

Володимир ГОЦУЛЬСЬКИЙ

(підпис)

Одеса 2025

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Методи отримання і легування наносполук ZnO.....	4
1.1 Хімічні методи синтезу ZnO.....	6
1.2 Фізичні методи синтезу ZnO.....	8
1.3 Легування ZnO: типи домішок та механізми включення.....	10
1.4 Спільне легування (co-doping) та механізми включення.....	13
2. Фотолюмінесценція легованого ZnO.....	14
2.1 Механізми фотолюмінесценції ZnO.....	14
2.2 Вплив домішок перехідних елементів на ФЛ ZnO.....	18
2.3 Со-активатори та енергетичні механізми передачі енергії.....	18
3. Люмінесцентні сенсори на основі ZnO.....	20
3.1 Принцип роботи люмінесцентних сенсорів.....	20
3.2 Переваги використання ZnO у сенсорних системах.....	22
4. Дослідження спектрів фотолюмінесценції нанокристалів ZnO.....	25
4.1 Методика експерименту та отримання зразків.....	25
4.2 Методика оптичних та люмінесцентних вимірювань.....	25
4.3 Аналіз спектрів фотолюмінесценції нанокристалів	29
Висновки.....	34
Література.....	35

Вступ

Наноматеріали займають важливе місце у розвитку сучасних технологій. Завдяки малим розмірам частинок вони мають унікальні властивості, які не спостерігаються у звичайних матеріалах.

Одним із цікавих об'єктів дослідження є оксид цинку (ZnO) — напівпровідниковий матеріал, який відзначається гарними оптичними та електричними характеристиками. ZnO має широку заборонену зону (3,37 eV) та добре проявляє фотолюмінесценцію. Завдяки цьому його використовують у світлодіодах, лазерах, сенсорах, фотокаталізаторах та інших пристроях. Також ZnO використовують в медицині, однак, наночастинки (НЧ) ZnO демонструють обмежену стабільність у біологічних середовищах та непередбачувані цитотоксичні ефекти [1]. Для подолання вищезгаданих обмежень та подальшого розширення використання ZnO НЧ у наномедицині, використовують легування. Спосіб отримання і наявність домішок значно впливають на властивості оксиду цинку. Вони можуть змінювати структуру та оптичну поведінку матеріалу. Додаючи до ZnO різні елементи, можна керувати кольором і інтенсивністю випромінювання. В сучасній науці вчені активно досліджують явище спільного легування (або со-легування) [2], коли в матеріал вводять дві або більше домішок одночасно. Завдяки такому підходу є можливість підсилити фотолюмінесценцію або змістити її максимум у потрібну область спектра.

Протягом останнього десятиліття спостерігається значний науковий прогрес у розробці хімічних, газових та люмінесцентних сенсорів, базовим матеріалом для яких слугує оксид цинку ZnO [1,2]. Актуальність створення нових чутливих сенсорних систем в Україні набула критичного значення. Через інтенсивне використання боєприпасів значно зросла частка забруднення навколишнього середовища сполуками кадмію та свинцю, які є компонентами акумуляторів та боєприпасів. Ці сполуки класифікуються як високотоксичні та становлять серйозну загрозу для здоров'я населення та екосистем.

Гостра потреба у дешевих, високочутливих та масових засобах моніторингу якості води та ґрунту стимулює пошук нових технологічних рішень. Люмінесцентні сенсори на основі нанокристалів ZnO є перспективною платформою для вирішення цього завдання, оскільки вони поєднують низьку вартість виробництва, високу хімічну активність наночастинок та можливість реєстрації змін оптичного сигналу. Спроба розробки та валідації такого сенсора є предметом даної роботи.

У зв'язку з цим, дослідження впливу домішок-соактиваторів на фотолюмінесценцію ZnO є досить актуальним, тому що отримані результати можна застосовувати при створенні нових, значно кращих люмінесцентних сенсорів, фотодетекторів та інших оптоелектронних пристроїв на основі ZnO.

Метою роботи є визначення чутливості довгохвильової люмінесценції колоїдних нанокристалів ZnO до сполук кадмію і свинцю, розчинених у воді.

Актуальність роботи полягає в тому, що в ній визначається як за допомогою домішок можна керувати оптичними властивостями матеріалів та розширювати можливості їх практичного використання.

1. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ І ЛЕГУВАННЯ НАНОСПОЛУК ZnO

На сьогоднішній день наноструктури оксиду цинку ZnO є одними з найбільш досліджуваних матеріалів у матеріалознавстві та нанотехнологіях завдяки їхнім унікальним оптичним, електричним та п'єзоелектричним властивостям. Це стимулює розробку великої кількості методів їхнього синтезу та легування. Ці методи суттєво відрізняються умовами проведення реакцій (температурний режим, тиск), типами вихідних прекурсорів та, що найважливіше, кінцевими властивостями одержуваних матеріалів, зокрема їхньою морфологією, кристалічністю та ступенем дефектності. Вибір конкретного методу синтезу завжди визначається метою дослідження, а також бажаними параметрами наночастинок, наприклад : точний розмір та дисперсія, необхідна форма (нанодропи, наностержні, квантові точки) та ступінь агрегації.

Серед різноманіття існуючих способів отримання ZnO-наноструктур традиційно виділяють три великі групи: фізичні, хімічні та фізико-хімічні методи. До фізичних методів належать енергоємні процеси, що базуються на осадженні з газової фази (PVD), такі як термічне випаровування у вакуумі, лазерна абляція (PLD) та молекулярно-променева епітаксія (MBE). Ці методи, хоча й є дорогими, забезпечують високу чистоту продукту та точний контроль за ростом структур (наприклад, одержання

ідеально орієнтованих нанодротів). На противагу, хімічні методи базуються на реакціях, що відбуваються у рідких розчинах. Вони дають змогу одержати наноструктури за відносно низьких температур та з високою однорідністю. Завдяки своїй простоті, доступності та зручності контролю умов нуклеації і росту частинок, хімічні методи застосовуються найчастіше. До цієї групи належать соль-гель процес, осадження, ко-осадження та гідротермальний синтез.

Для цілеспрямованої зміни властивостей наночастинок ZnO застосовується стратегічне легування — введення іонів домішок, зокрема перехідних елементів (Mn, Co, Ni). При цьому домішковий іон може займати замісницьку позицію (витісняючи Zn^{2+} з вузла ґратки) або міжвузловинну позицію. Замісницьке включення є ключовим для появи характерних d–d переходів, які викликають поглинання або випромінювання у видимій області спектру.

Особливу увагу приділяють стратегії спільного легування (Co-Doping) — одночасному введенню двох або більше домішок (наприклад, активатора та коактиватора). Це дає змогу не просто змінити, а тонко налаштувати концентрацію та тип дефектів у кристалічній ґратці. Спільне легування дає змогу досягти синергетичного ефекту, основними цілями якого є:

1. Компенсація заряду: Збалансування електричної нейтральності ґратки, порушеної домішками з іншою валентністю.
2. Покращення оптичної якості: Пригнічення утворення небажаних власних дефектів (V_o або Zn_i), що відповідають за нерегульовану фосфоресценцію, та підвищення інтенсивності цільової люмінесценції.

Таким чином, дослідження методів отримання та стратегій легування наносполук оксиду цинку є ключовим етапом для розуміння механізмів формування їхніх оптичних властивостей та подальшого успішного застосування у сенсорних і оптоелектронних пристроях.

1.1 Хімічні методи синтезу ZnO

На сьогоднішній день існує велика кількість хімічних методів синтезу наноструктур оксиду цинку ZnO, які є найбільш затребуваними завдяки своїй доступності, низькій вартості та можливості проводити реакції при відносно низьких температурах. Ці методи базуються на реакціях, що відбуваються у рідких розчинах, дозволяючи дослідникам зручно контролювати умови нуклеації та росту частинок. До ключових хімічних методів належать золь-гель процес, методи осадження та гідротермальний синтез.

Один з найпоширеніших хімічних методів — Золь-гель процес (Sol-Gel Process). Він полягає в тому, що розчин солі цинку (наприклад, ацетату цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ чи нітрату цинку $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) проходить послідовні стадії гідролізу, полімеризації та конденсації, у результаті яких формується в'язкий гель. Після висушування та кальцинації з нього отримують готовий ZnO. Переваги цього методу полягають у доброму контролі морфології та можливості легко вводити домішки, просто додаючи їх іони у вихідний розчин. Керування значенням pH дозволяє впливати на форму наночастинок. Наприклад, у роботі [3] вказано, що при $\text{pH} \geq 8$ утворюються складні морфології типу “квітка”, “їжак”, а при нижчих значеннях pH — одновимірні структури на зразок “стрижнів”.

Недоліками методу є необхідність високотемпературної термічної обробки та потенційні залишки органічних реагентів, що може спричинити агрегацію частинок.

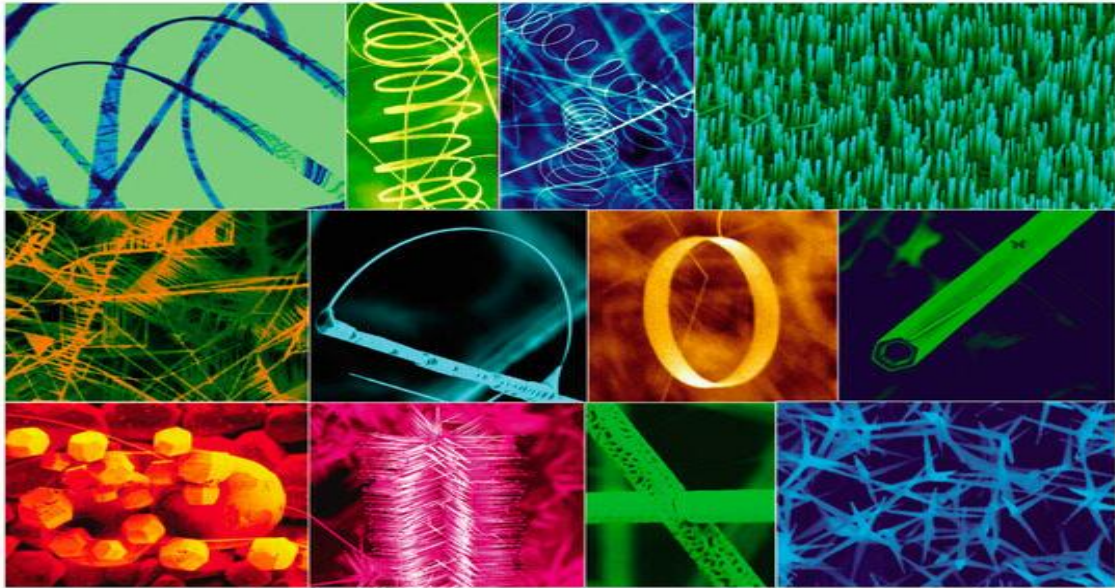


Рис. 1 Колекція наноструктур ZnO, синтезованих у контрольованих умовах шляхом термічного випаровування твердих порошків (зверху зліва направо вниз: нанодроти, наноспіралі, нанострижні, нанопавлини, нанодуги, нанокільця, нанотрубки, наноклітки та нанопропелери ZnO). Більшість представлених структур можна виготовити зі 100% чистотою. Засновано на посил. [4].

Більш простим у виконанні є Метод осадження (Precipitation): розчин цинкової солі змішують зі осаджувачем-лугом, отримують осад гідроксиду цинку, який після сушіння та кальцинації дає наночастинки ZnO. Цей метод часто використовується для колоїдного синтезу, описаного у нашому дослідженні.

Гідротермальний синтез належить до методів, що використовують підвищені параметри. Метод базується на вирощуванні кристалів ZnO у закритій автоклавній системі при підвищених температурі й тиску, що дозволяє отримати сформовані нанострижні, голки чи “квіткові” морфології. Цей метод дозволяє отримати високоякісні наноструктури з точним контролем форми та розміру, а легування можна інтегрувати безпосередньо на етапі росту кристалів. У статті [5] зазначено, що різні попередникові солі (Zn ацетат, Zn хлорид, Zn нітрат) дають різні морфології, зокрема “гантелеподібну форму” [5], а також “наногранулу” та

“еліпсоїдну” форми. Додатковою перевагою є розвиток зеленого синтезу, який використовує біоматеріали і пропонує екологічну альтернативу класичним хімічним реакціям.

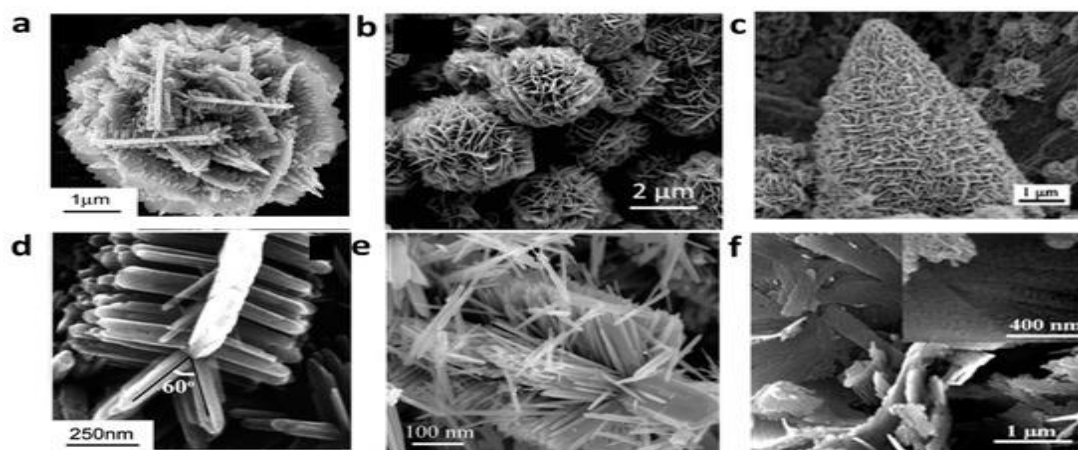


Рис. 2 Колекція SEM-зображень 3D-ієрархічної структури ZnO, синтезованої за допомогою методів гетерогенного зародження з контрольованою концентрацією, самоскладання на основі розчину, сольвотермічного методу, послідовного зародження з гідротермальним синтезом та кальцинації гідроксиду карбонату цинку. (a) наноквітка [6], (b) наноквітка [7], (c) мікропіраміда/нанолист [8], (d) нанопопороть [6], (e) наноцітка [8] та (f) пористий нанолист [9].

1.2 Фізичні методи синтезу ZnO

Фізичні методи синтезу ґрунтуються на випаровуванні або осадженні речовини з пари чи твердої фази. Такі методи дозволяють отримати наночастинки або тонкі плівки ZnO з дуже високою чистотою і кристалічністю. У статті [10] зазначено, що фізичні способи зазвичай потребують високих температур і вакуумних умов, але дають можливість точно контролювати розмір частинок і товщину шарів. Тому частіше використовують хімічні методи синтезу.

Одним із найпоширеніших методів синтезу є метод випаровування у вакуумі. Випаровування у вакуумі належить до класу фізичних методів осадження з газової фази (PVD) і є високоефективним способом отримання наночастинок, нанодротів та тонких плівок оксиду цинку. Головною перевагою методу є висока чистота кінцевого продукту, оскільки відсутнє використання хімічних розчинників та побічних реагентів, що є характерним для колоїдного синтезу. Метод ґрунтується на перетворенні твердого вихідного матеріалу (джерела) в газоподібну фазу, яка потім конденсується на підкладці, утворюючи наноструктури.

1. Джерело матеріалу: Як правило, використовується порошок ZnO високої чистоти або металевий цинк Zn .

2. Умови: Синтез відбувається у високому або надвисокому вакуумі (тиск $\sim 10^{-5} - 10^{-7}$ Торр) або у контрольованій атмосфері (інертний газ або суміш інертного газу з киснем).

3. Нагрівання: Джерело матеріалу поміщається у спеціальний нагрівальний тигель (наприклад, із вольфраму або молібдену) і нагрівається до високої температури (зазвичай $800-1400^\circ\text{C}$), що забезпечує інтенсивне випаровування матеріалу.

Розмір і морфологія (форма) отриманих наночастинок ZnO у цьому методі контролюються параметрами процесу, включаючи [11]:

1. Температура джерела: Визначає швидкість випаровування та концентрацію пари ZnO .

2. Тиск у камері та тип газу-носія: Визначає частоту зіткнень, швидкість охолодження та, відповідно, час для зростання частинок. Вищий тиск сприяє утворенню менших наночастинок через швидше охолодження.

3. Відстань між джерелом і підкладкою: Впливає на ступінь охолодження та можливість коалесценції (злиття) частинок перед осадженням.

Автори відзначають, що при зміні температури випаровування та тиску можна отримати різні морфології наноструктур — від нанопорошків до нанострижнів. Метод забезпечує високу чистоту і кристалічність, проте потребує досить не дешевого обладнання і великої енергії.

1.3 Легування ZnO: типи домішок та механізми включення

Легування оксиду цинку сьогодні є одним із ключових напрямів у дослідженнях наноматеріалів, тому що саме цей процес дозволяє цілеспрямовано змінювати властивості ZnO. Суть легування полягає у введенні певних іонів у кристалічну ґратку матеріалу, завдяки чому можна впливати як на його структуру, так і на електричні чи оптичні характеристики. Відомо, що поведінка ZnO значною мірою визначається наявністю власних дефектів — такими як вакансії або атоми в міжвузловинах. Домішки можуть взаємодіяти з цими дефектами або створювати нові енергетичні рівні всередині забороненої зони, що дозволяє контролювати фотолюмінесценцію та електропровідність.

Типи домішок, які вводять у ZnO, суттєво впливають на кінцеві властивості матеріалу. Це пов'язано з тим, що кожен елемент має свій радіус і заряд, а отже — по-різному “вбудовується” у ґратку та взаємодіє з іонами Zn^{2+} . У наукових роботах домішки найчастіше поділяють на кілька груп, залежно від того, який саме вузол ґратки вони займають і які функції виконують:

1. Катіонні домішки. Такі елементи заміщують іони цинку. Це можуть бути як одновалентні (Li^+ , Na^+), так і дво- чи тривалентні катіони (Cd^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+}). Зокрема, тривалентні домішки часто використовують для отримання матеріалу з n-типом провідності. Аніонні домішки. У цьому випадку заміщується іон кисню. Найчастіше застосовують N, F або Cl, оскільки такі елементи допомагають реалізувати р-тип провідності, який у ZnO отримати досить складно. Домішки перехідних металів. Такі як Mn, Co, Ni, Fe. Їхнє внесення змінює

магнітні та оптичні властивості, оскільки вони створюють додаткові локалізовані рівні, пов'язані з d–d переходами. Рідкісноземельні елементи. Елементи типу Eu, Tb або Er забезпечують появу вузьких спектральних ліній у фотолюмінесценції, що робить їх важливими для фосфорних матеріалів та люмінесцентних пристроїв.

Більш детальна класифікація та вплив кожного типу домішок на кінцеві характеристики ZnO наведено у наступній таблиці 1 [12, 13]. Таким чином, легування є необхідною передумовою для перетворення ZnO з фундаментального напівпровідника на високофункціональний матеріал для оптоелектроніки та сенсорики.

Таблиця 1

Тип домішки	Приклад елементів	Механізм включення	Ефект на провідність	Характеристика
Катіонні донори	Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}	Замісне (атом домішки замінює Zn^{2+})	Підвищення електропровідності, формування n-типу	Легування досить добре контрольоване. Використовують у прозорих провідних плівках ZnO:Al , ZnO:Ga
Катіонні акцептори	Li^{+} , Na^{+} , Cu^{+}	Міжвузлове або замісне	потенційно р-тип, але нестабільний	Атоми з меншою валентністю створюють дірки, але можуть переходити у міжвузлові позиції й

				діяти як донори
Аніонні донори	F^{-}, H^{-}	Замісне (атом домішки замінює O^{2-})	n-тип, збільшення концентрації електронів	Фтор ефективно заміщує кисень, створюючи додатковий електрон у зоні провідності
Аніонні акцептори	N^{3-}, P^{3-}, As^{3-}	Замісне (атом домішки замінює O^{2-})	Створення акцепторних рівнів (дірки), потенційний p-тип	p-тип важко реалізувати через глибокі енергетичні рівні акцепторів і компенсаційні дефекти

Механізми включення домішок

Існує два способи потрапляння домішок у кристалічну ґратку ZnO. Перший - це замісне легування, коли атом домішки займає місце атома цинку або кисню. Другий - міжвузлове легування, за якого атом розташовується у проміжках між вузлами ґратки.

Катіонні домішки впливають на електронні властивості ZnO, в той час як аніонні змінюють стан валентної зони. Від вибору типу домішки залежить тип провідності матеріалу (n- чи p-тип) та кількість та природа центрів рекомбінації, що, у свою чергу, позначається на інтенсивності фотолюмінесценції наноструктурованого ZnO.

Також часто до ZnO вводять декілька домішок одночасно, це дозволяє компенсувати дефекти, стабілізувати p-тип провідності або підвищити

інтенсивність фотолюмінесценції. Одночасне легування ZnO Al і N може допомогти збалансувати донорні та акцепторні рівні.

1.4 Спільне легування (co-doping) та механізми включення

Со-легування, або легування соактиваторами, є сучасним підходом до модифікації властивостей оксиду цинку. Він полягає у введенні двох або більше різних типів домішок одночасно. Цей метод дозволяє досягти ефектів, які складно, або навіть неможливо реалізувати при легуванні лише одним елементом, оскільки взаємодія між домішками може змінювати енергетичні рівні, компенсувати дефекти та покращувати передачу енергії у фотолюмінесцентних процесах. Також со-легування дозволяє точніше керувати електронними, оптичними та структурними властивостями матеріалу. За даними [14], спільне легування може зменшувати енергію утворення дефектів, сприяти більш стабільному включенню домішок і покращувати кристалічність матеріалу. Автори відзначають, що ко-легування часто призводить до зменшення концентрації вакансій кисню - основних центрів рекомбінації в ZnO, що, у свою чергу, підвищує інтенсивність фотолюмінесценції та покращує фотокаталітичні властивості.

У таких системах соактиватори відіграють важливу роль. Вони допомагають активній домішці краще вбудовуватись у ґратку, стабілізуючи її зарядовий стан. Наприклад, при со-легуванні ZnO алюмінієм і азотом, азот виконує функцію акцептора, а алюміній - донора. Завдяки такому поєднанню відбувається балансування донорних та акцепторних рівнів, а також зменшення самокомпенсації, що часто ускладнює створення р-типу провідності. Інший приклад - спільне легування Co і Cu, яке покращує розділення носіїв заряду та підсилює фотолюмінесценцію у видимому діапазоні.

Отже, спільне легування з використанням соактиваторів дозволяє не лише регулювати дефектну структуру та провідність ZnO, але й

оптимізувати оптичні властивості, зокрема підвищити квантовий вихід фотолюмінесценції.

2. ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ЛЕГОВАНОГО ZnO

Фотолюмінесценція (ФЛ) ZnO виникає через рекомбінацію носіїв заряду, тобто електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні, а також через проміжні дефектні рівні, які утворюються у кристалічній ґратці. Коли ZnO легують різними домішками, змінюється його електронна структура, що впливає на дефектні центри та оптичні переходи, і, як наслідок, змінюється форма та інтенсивність PL-спектра. У нелегованому ZnO основне випромінювання відбувається в ультрафіолетовому діапазоні і відповідає прямій рекомбінації електрон–дірка. Крім того, у видимій частині спектра часто виникають широкі смуги зеленого, жовтого або помаранчевого кольору, які пов'язані з рекомбінацією через вакансії кисню, міжвузлові атоми цинку або інші дефектні структури у кристалічній ґратці.

2.1 Механізми фотолюмінесценції ZnO

Фотолюмінесцентні спектри отриманих зразків вимірювали за умов кімнатної температури [16]. Для нелегованих нанокристалів ZnO у видимому діапазоні характерна поява широких, спектрально складних смуг випромінювання, що лежать у синій області (~2.9 eV) та у жовтій (~2.3 eV) (див. рис. 3).

Було визначено, що зміна концентрації прекурсорів не впливає на положення цих смуг, хоча край фундаментального поглинання (заборонена зона) демонструє іншу поведінку. Натомість зі збільшенням концентрації зростає внесок жовтої компоненти у загальну інтенсивність випромінювання. Подібна тенденція вже була відзначена у роботі [14].

Смуги у видимому діапазоні пов'язані з випромінювальними переходами на донорно-акцепторних парах, утворених власними

структурними дефектами - міжвузловинними атомами цинку та кисню, а також вакансіями цинку. Згідно з [15], синя смуга відповідає переходам, що відбуваються в межах центру типу $(\text{Zn}^0, \text{O}^0)^*$, тоді як жовта смуга виникає завдяки переходам в асоціативному центрі $(\text{Zn}^+, \text{VZn}^-)^*$.

У випадку нанокристалів ZnO , легованих іонами Fe , також спостерігається інтенсивна фотолюмінесценція у видимій області. Однак на відміну від нелегованих зразків, спектр складається з набору відносно вузьких ліній, ширина яких є суттєво меншою. Положення цих ліній практично не змінюється при зростанні концентрації заліза, тоді як їх інтенсивність монотонно збільшується. Це вказує на те, що саме домішкові центри за участі Fe відповідальні за випромінювальні переходи.

I, відн. од.

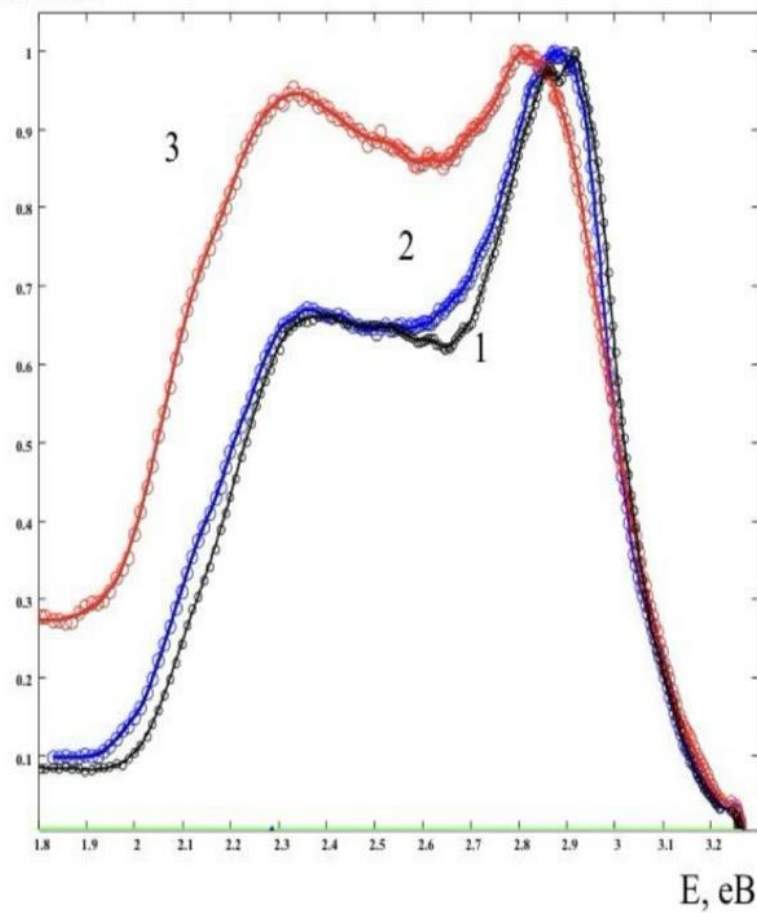


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO. $[\text{ZnSO}_4, \text{KOH}] = 100$ мг/мл (1), 300 мг/мл (2) та 500 мг/мл (3).

Порівняння фотолюмінесцентних спектрів ZnO:Fe зі спектрами оптичного поглинання показало наявність відповідності між положенням

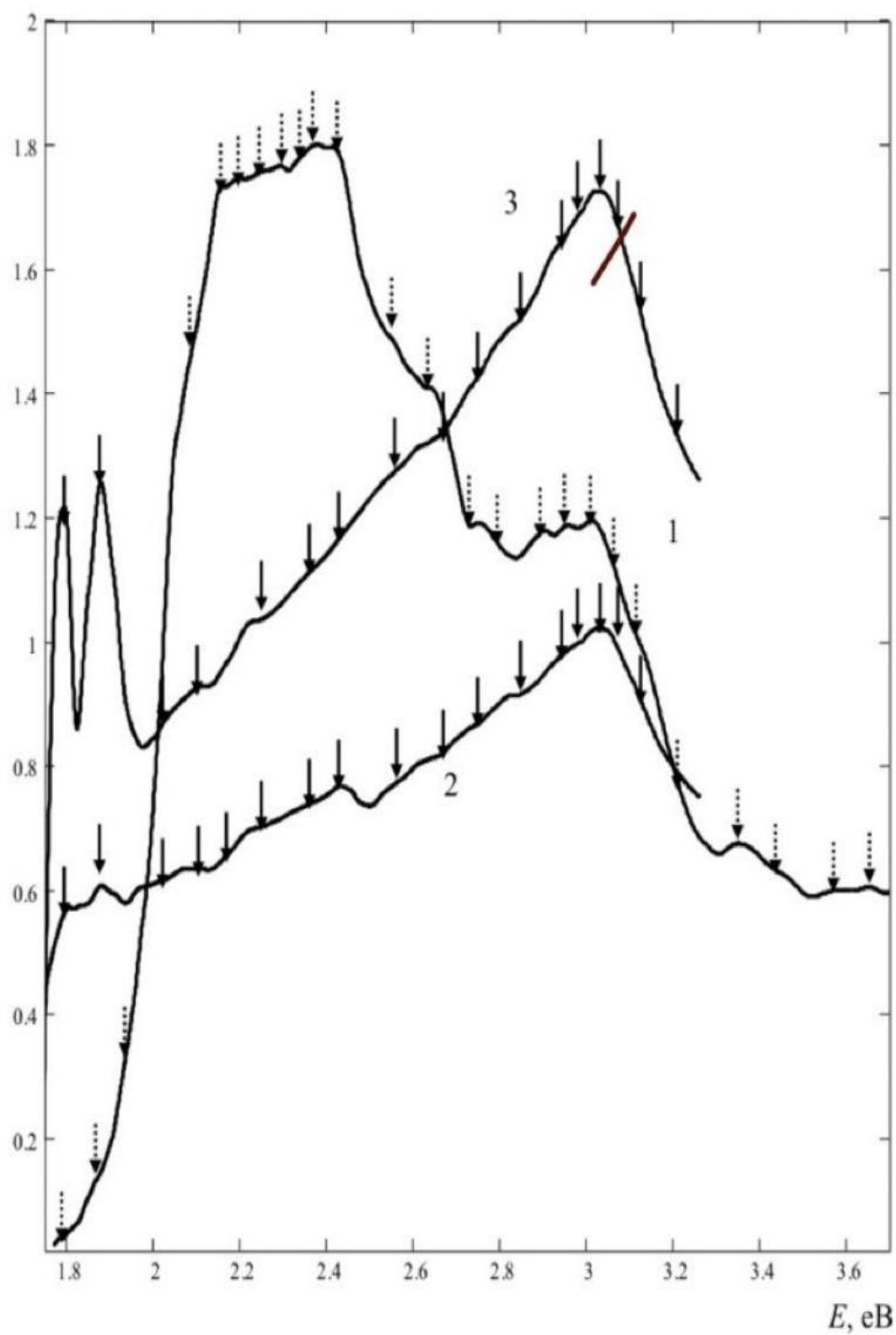


Рис. 4. Спектри фотолумінесценції (1) та оптичного поглинання (2,3) нанокристалів ZnO:Fe. $[\text{Fe}_2\text{Cl}_3]=0.01$ г/мл (2) та 0.03 г/мл (1,3).

окремих ліній у двох типах спектрів (рис. 4). Аналіз у поєднанні з теоретичними енергетичними розрахунками дав змогу визначити центри, що генерують ці переходи.

2.2 Вплив домішок перехідних елементів на ФЛ ZnO

Як видно з минулих результатів для зразків ZnO, легованих залізом, введення перехідного елемента істотно змінює характер фотолюмінесценції. На відміну від широких смуг нелегованого ZnO, спектр ZnO:Fe формується набором відносно вузьких ліній. Це свідчить про те, що рекомбінація відбувається за участю вже не лише власних дефектів, а й домішкових центрів, положення яких є добре локалізованими всередині забороненої зони.

Перехідні метали, такі як Fe, здатні утворювати домішкові енергетичні рівні зі специфічними внутрішньо-іонними переходами, що й проявляється у вигляді вузьких ліній випромінювання. У роботі [16] видно, що зі зростанням концентрації заліза інтенсивність цих ліній зростає, але їх енергетичне положення залишається незмінним. Це свідчить про стабільність домішкового рівня Fe у структурі ZnO та його провідну роль у рекомбінаційних процесах.

Таким чином, легування перехідними елементами дозволяє керувати спектральними характеристиками ZnO, переходячи від широких дефектних смуг до набору домішково-індукованих вузьких ліній.

2.3 Со-активатори та енергетичні механізми передачі енергії

У системах на основі ZnO важливу роль відіграють не лише основні домішки, а й со-активатори — додаткові центри, які беруть участь у перенесенні енергії між матрицею, дефектами та домішковими іонами. Для легованих перехідними металами зразків можливими механізмами є: передача енергії від дефектних центрів на домішкові комплекси Fe,

захоплення збуджених носіїв домішковими рівнями, резонансний перенос енергії між різними комплексами дефектів та іонами заліза. У зразках [16] спостерігається кореляція між спектрами поглинання й фотолюмінесценції, що свідчить про чіткий енергетичний зв'язок між центрами поглинання та випромінювання. Це означає, що домішка заліза не лише створює власні випромінювальні рівні, а й бере участь у перенесенні енергії від матриці ZnO або від дефектних комплексів. Невеликий зсув Стокса (<30 меВ) також підтверджує ефективність таких механізмів і мінімальні втрати енергії при передачі.

Отже, у легованих зразках ZnO:Fe фотолюмінесценція формується за рахунок взаємодії дефектних і домішкових центрів, а ефективність випромінювання значною мірою залежить від механізмів енергетичного переносу між ними.

3. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ZnO

3.1 Принцип роботи люмінесцентних сенсорів

Люмінесцентні сенсори – це сенсорні системи, принцип роботи яких базується на зміні параметрів фотолюмінесценції матеріалу під дією зовнішнього середовища. Якщо середовище навколо сенсорного матеріалу змінюється – це впливає на процеси рекомбінації носіїв заряду, що, у свою чергу, змінює спектр чи інтенсивність люмінесценції. Такі зміни і є сенсорним сигналом. ZnO — гарний матеріал для таких сенсорів, так як він має багато дефектів у структурі, а поверхневі стани можуть впливати на рекомбінацію носіїв заряду.

Основні механізми роботи люмінесцентних сенсорів на основі ZnO показані у таблиці 2.

Таблиця 2

Механізм	Опис процесу
Збудження та випромінювання	Під дією УФ-світла у ZnO генеруються електрони та дірки. Рекомбінація цих носіїв супроводжується фотолюмінесценцією. Інтенсивність та спектральний склад ФЛ залежить від кількості та типів дефектів.
Роль дефектів у люмінесценції	Дефекти (вакансії кисню VO, вакансії цинку VZn, міжвузлові атоми Zn _i , O _i) формують локальні рівні в забороненій зоні. Рекомбінації через ці рівні дають видиме випромінювання (зелена, жовта, синя смуги).

Модуляція ФЛ зовнішніми факторами	Адсорбція газів або молекул змінює зарядові стани на поверхні ZnO. Наприклад, O ₂ захоплює електрони — змінюється концентрація носіїв. Це впливає на ймовірність рекомбінації й змінює інтенсивність або спектр ФЛ.
Реєстрація сенсорного сигналу	Сенсор вимірює зміни ФЛ: гасіння, підсилення або зсув смуг. У деяких випадках змінюється час життя люмінесценції, що також використовується як сигнал.

Люмінесцентні сенсори охоплюють широкий спектр пристроїв, які використовують оптичні сигнали для реєстрації хімічних або біологічних подій. До них належать високочутливі біосенсори, хемосенсори та газові сенсори. У цьому контексті, наноструктурований оксид цинку набув статусу винятково перспективної сенсорної платформи.

Люмінесцентні біосенсори на основі ZnO функціонують за принципом перетворення специфічної біохімічної взаємодії (між біорецептором та цільовою молекулою, або аналітом) на кількісно вимірюваний оптичний сигнал. Саме наноструктурований ZnO (незалежно від морфології: наночастинки, нанострижні чи наноплівки) виконує роль активного матеріалу, на поверхні якого відбувається реєстрація цієї взаємодії. Завдяки своїй широкій забороненій зоні та високій інтенсивності фотолюмінесценції при кімнатній температурі, ZnO демонструє виняткову чутливість до найменших змін у поверхневих станах.

Механізм люмінесцентного відгуку

Ключ до сенсорної функціональності полягає в тому, як зв'язування біомолекули із функціоналізованою поверхнею ZnO змінює умови рекомбінації носіїв заряду. Хімічна або біохімічна взаємодія, що

відбувається на межі розділу фаз, викликає перерозподіл пасток заряду та дефектних рівнів (наприклад, вакансій кисню), що безпосередньо відбивається у зміні інтенсивності або спектрального положення фотолюмінесценції. Таким чином, подія розпізнавання аналіту перетворюється на зручний і легко вимірюваний люмінесцентний сигнал. Подібний механізм, де зміна ФЛ використовується для точного визначення концентрації аналізованої речовини, детально описаний у статті [16]. Приклади сенсорів для детекції білків та вивчення кінетики ферментативних реакцій наведені в роботі [17].

Унікальні Властивості ZnO для Біосенсорики

Висока ефективність ZnO як сенсорного матеріалу пояснюється поєднанням кількох унікальних фізико-хімічних властивостей:

1. Ізоелектрична Точка (IEP): ZnO має високу ізоелектричну точку (IEP), значення якої становить близько 9,0–9,5. Ця особливість забезпечує стабільне та ефективне приєднання більшості біомолекул та ферментів, які зазвичай мають нижчу IEP, за рахунок сильної електростатичної взаємодії при фізіологічному рН. Це значно спрощує процес функціоналізації поверхні та створення біоактивного шару.

2. Чутливість Поверхні: Як уже зазначалося, фотолюмінесценція ZnO є винятково вразливою до змін поверхневих станів. Будь-яка хімічна або біохімічна взаємодія на поверхні призводить до ефективного гасіння або, навпаки, посилення люмінесценції, що дозволяє кількісно реєструвати навіть низькі концентрації аналітів.

Приклади практичної реалізації

Наноструктурований оксид цинку вже успішно застосовувався як платформа для створення різних фотолюмінесцентних біосенсорів. Зокрема, нанострижні ZnO, функціоналізовані специфічними антитілами, використовувалися для реєстрації білкових маркерів. У таких випадках, зв'язування антигену викликало чітке приглушення (гасіння) фотолюмінесценції, що давало змогу точно визначити концентрацію

цільового білка. Це підкреслює потенціал ZnO не лише у фундаментальних дослідженнях, але й у прикладній діагностиці.

3.2 Переваги використання ZnO у сенсорних системах

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, які у свою чергу визначають можливість ефективного перетворення зовнішніх впливів (біомолекул, адсорбції газів, іонів) на зміну люмінесцентних характеристик матеріалу. Маючи широку заборонену зону, оксид цинку стає чутливим до змін у поверхневих станах і дефектах. Якраз на них і базується сенсорний механізм. Якщо ФЛ стабільна та яскрава, то ми отримуємо високий сигнал сенсору, що і є перевагою.

ZnO містить вакансії кисню, вакансії цинку та міжвузлові атоми. Ці дефекти створюють енергетичні рівні (вони відповідають за видиме випромінювання). Так як дефекти є чутливими до зовнішніх молекул, це значить, що навіть слабка адсорбція змінює фотолюмінесценцію.

ZnO у вигляді нанодротів, наночастинок або наноплівки має дуже велику площу поверхні щодо об'єму. Завдяки цьому ми отримуємо більше активних місць для адсорбції газів та молекул, сенсор стає більш чутливим, та посилюється взаємодія з аналізованим середовищем.

Так як оксид цинку можна отримувати різними методами, які не є затратними та не вимагають складного обладнання, то сенсори на основі ZnO є недорогими та масштабними для масового виробництва.

Для підвищення чутливості до певних газів/молекул можна шляхом легування (Fe, Mn, Co, Cu, Al та інші). Також покриттям наночастинок металів (Au, Ag). Це дає змогу створити сенсори для конкретних завдань.

Також поверхня ZnO добре взаємодіє з білками, ферментами, ДНК. Це дозволяє створювати люмінесцентні біосенсори. Тобто велика кількість можливостей для застосування у біомедицині, біомаркуванні та діагностиці.

Завдяки своїй нетоксичності, оксид цинку широко використовується у медицині, косметичі та харчовій промисловості. Безпечний для біосенсорних застосувань.

ZnO сенсори мають стабільний люмінесцентний сигнал при довготривалій роботі

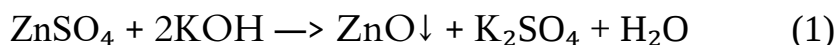
Висновки до оглядової частини

ZnO є дуже гарним матеріалом для різних типів сенсорів, включаючи газові люмінесцентні сенсори, хімічні, біосенсори та високочутливі оптичні детектори.

4. ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO

4.1. Методика експерименту та отримання зразків

Досліджували фотолюмінесцентну чутливість нанокристалів, отриманих методом колоїдного синтезу. В якості вихідних реагентів використовували 10% водний розчин сульфату цинку (ZnSO_4) як джерело іонів цинку та 10% розчин гідроксиду калію (KOH) як джерело іонів кисню (обидва від компанії Merck). Хімічна реакція утворення колоїдних наночастинок має наступний вигляд:



Для визначення впливу домішок соактиваторів використовували водні розчини CdCl_2 та Al_2Cl_3 різної концентрації прекурсорів. Важливою особливістю синтезу було рішення не додавати полімерний стабілізатор до колоїдного розчину наночастинок. Це було зроблено для максимального збільшення площі активної поверхні наночастинок, що взаємодіє з аналітами (шкідливими речовинами). Підготовлений розчин наночастинок потім наносили на фільтрувальний папір і висушували для використання як сенсорний елемент.

4.2 Методика оптичних та люмінесцентних вимірювань

Для ґрунтовного розуміння природи центрів, які визначають оптичні та люмінесцентні властивості нанокристалів оксиду цинку ZnO , було проведено комплексне дослідження оптичного поглинання та спектрів фотолюмінесценції (ФЛ). Оптичні вимірювання проводилися на установці, схема якої приведена нижче на (рис. 5.) . Джерелом світла (1) при дослідженні поглинання в ультрафіолетовій (УФ) області служила дейтерієва лампа, тоді як для вимірювань у видимій області

застосовувалася галогенна лампа. Світло від джерела фокусувалося конденсором (2) на входну щілину монохроматора МДР-6 з двома дифракційними ґратками. Для підвищення спектральної роздільної здатності, в УФ-області використовували ґратки з високим періодом 2400 штр/мм, а у видимій — 1200 штр/мм. Монохроматичне світло, що вийшло з монохроматора, було сфокусоване лінзою (3) на зразок, який був закріплений на одному з двох отворів у кріостаті (4). Світло, проходячи через зразок, збиралося лінзою (5), а реєструвалося за допомогою високочутливого фотопомножувача ФЕУ-100 (6). Живлення ФЕУ забезпечувалося стабілізованим джерелом Б5-24 (7). Отриманий електричний сигнал посилювався підсилювачем постійного струму ИМТ-05 (8) і передавався на USB-осцилограф, підключеним до комп'ютера, де відбувалася цифрова реєстрація даних. Важливо зазначити, що вимірювання спектру оптичного поглинання проводились при кімнатній температурі. Для дослідження спектрів фотолюмінесценції використовувалася та ж сама установка, але з внесенням модифікацій: виключалося використання лінзи (3) і кріостату (4).

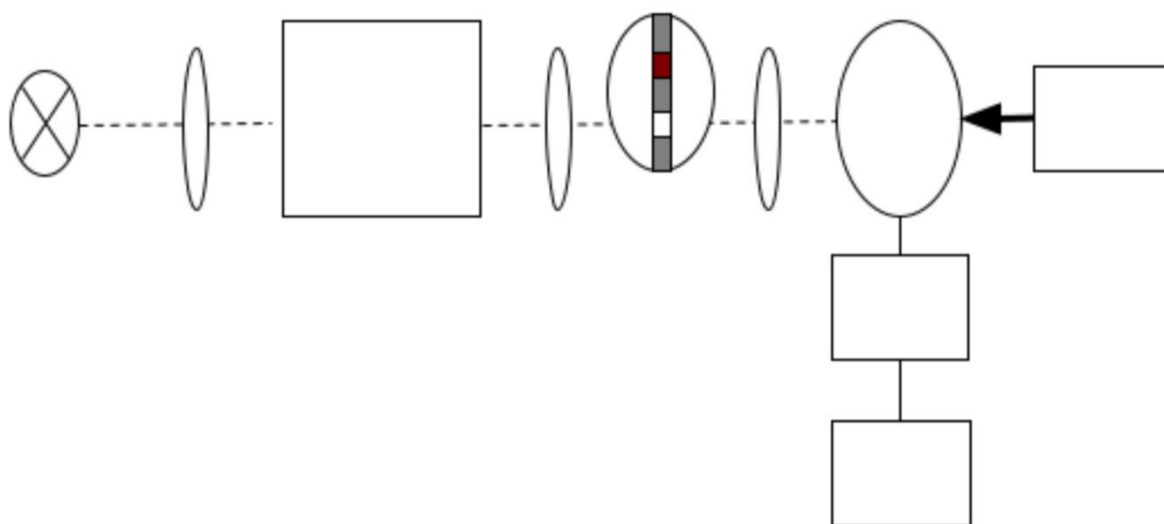


Рис. 5

Для збудження крайової фотолюмінесценції застосовували УФ-світлодіод з довжиною хвилі 290 нм (4.27 еВ). Збудження довгохвильової люмінесценції (яка використовувалась у сенсорі) проводили за допомогою промислових світлодіодів фірм Edison та Cree з енергією квантів близько 3.1 еВ.

Для визначення розміру нанокристалітів ZnO зразки наносили на кварцову підкладку та висушували. Розмір наночастинок (R) розраховували за формулою Вонга [18] на основі величини зсуву краю фундаментального поглинання в наближенні ефективних мас. Результати розрахунків показані в (табл. 3).

Дослідження, проведені із застосуванням СЕМ, продемонстрували, що синтезовані нанокристали ZnO формують агрегати (конгломерати). Це явище призвело до того, що максимальний розмір зафіксованих утворень становив 10 нм. Це показано на рис.6.

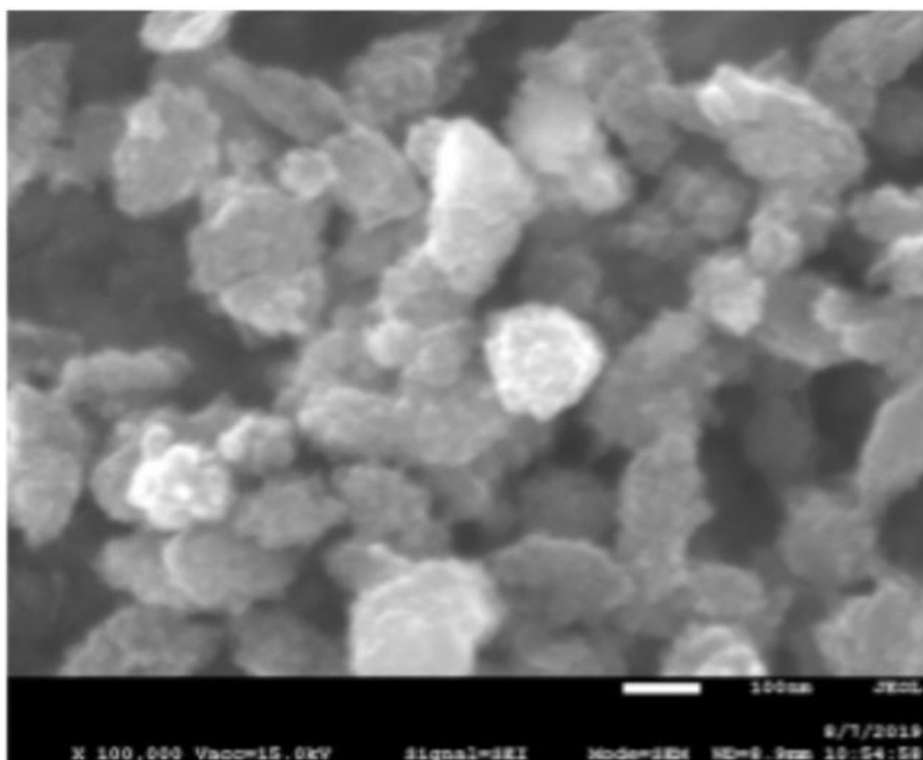


Рис. 6. СЕМ-зображення нанокристалів ZnO без стабілізатора. Зразок №3.

Таблиця 3

Результати розрахунків оптичного поглинання в нанокристалах ZnO.

№ .	ZnSO ₄ , KOH	E _g , eV	ΔE _g , eV	R, нм
1.	5 %	4.0	0.8	4.5
2.	10 %	3.8	0.5	5.7
3.	20 %	3.5	0.3	10

4.3. Аналіз спектрів фотолюмінесценції нанокристалів ZnO

Люмінесцентні характеристики досліджуваних нанокристалів вивчалися у двох діапазонах: ультрафіолетовому (УФ) та видимому.

Спектри в УФ-області містять три лінії випромінювання, положення яких залежить від концентрації прекурсорів і, відповідно, від ширини забороненої зони (рис. 7).

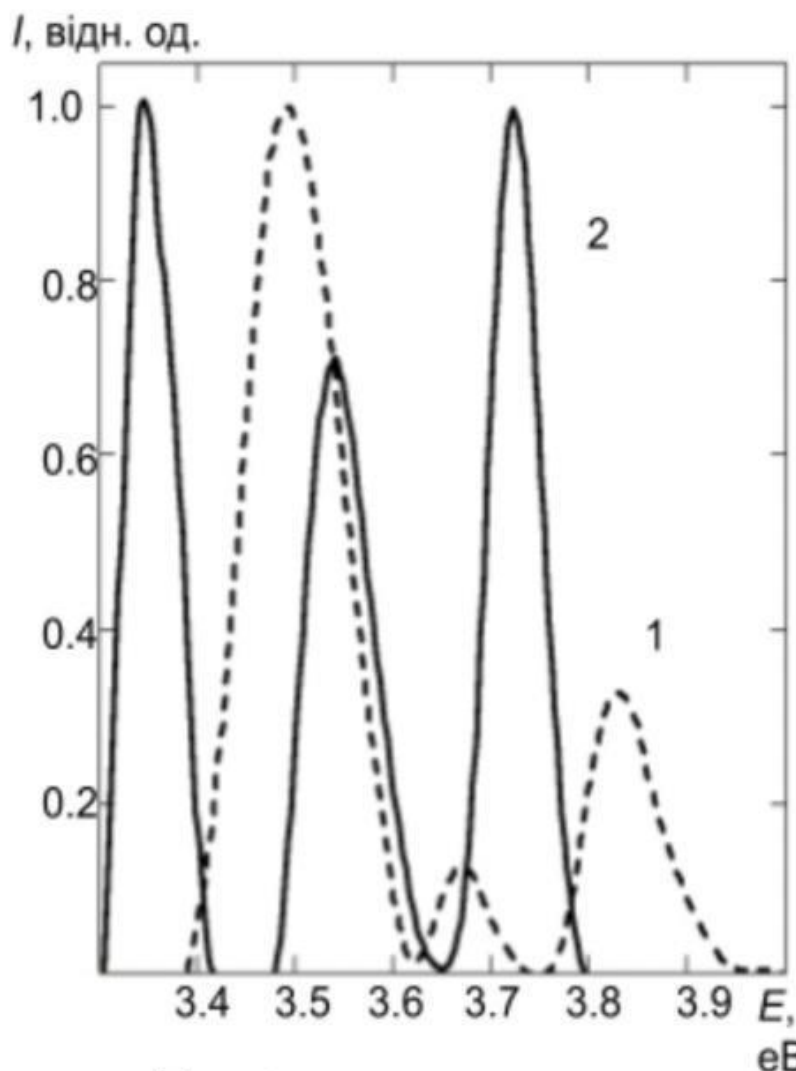


Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO в УФ-області. Зразок №1(1), №2(2). $T_{\text{флм}} = 300 \text{ K}$.

Було встановлено, що лінії крайового випромінювання не є домінуючими в спектрах випромінювання ZnO, а збудження цих ліній вимагає високоенергетичного УФ-джерела.

Разом з тим збудження довгохвильової люмінесценції відбувається всією лінійкою комерційних світло діодів з довжиною хвилі в районі 400 нм. Спектри фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів ZnO у видимій області представлені широкими, складними (неелементарними) смугами, які охоплюють синьо-зелений та жовто-червоний діапазони. При низькій концентрації прекурсорів переважають низькоенергетичні лінії. Важливо, що, відповідно до даних [19], спектральне розташування цих довгохвильових ліній залишається стабільним і не залежить від температури або розміру нанокристалітів (ширини забороненої зони).

При детальному аналізі спектрів були ідентифіковані окремі (елементарні) лінії випромінювання при наступних енергіях: 2.82 eV, 2.72 eV, 2.62 eV, 2.50 eV, 2.38 eV, 2.30 eV, 2.17 eV, 2.06 eV, 1.88 eV та 1.70 eV (рис. 8, крива 1).

При додаванні хлориду кадмію, спостерігалось значне посилення інтенсивності лінії випромінювання при 2.06 eV (жовто-червона область) (рис. 8, криві 2-4). У роботі [17] ці лінії асоціюються з переходами в межах нейтральних асоціативних центрів. $(Zn_i^{+2}, O_i^{-2})^* (Zn_i^{+2}, O_i^{-2})^*$ з різними відстанями між акцепторами та донорами. Збільшення інтенсивності 2.06 eV пояснюється тим, що іони кадмію, взаємодіючи з поверхнею, витісняють атоми цинку в міжвузловинні положення, що збільшує концентрацію центрів випромінювання.

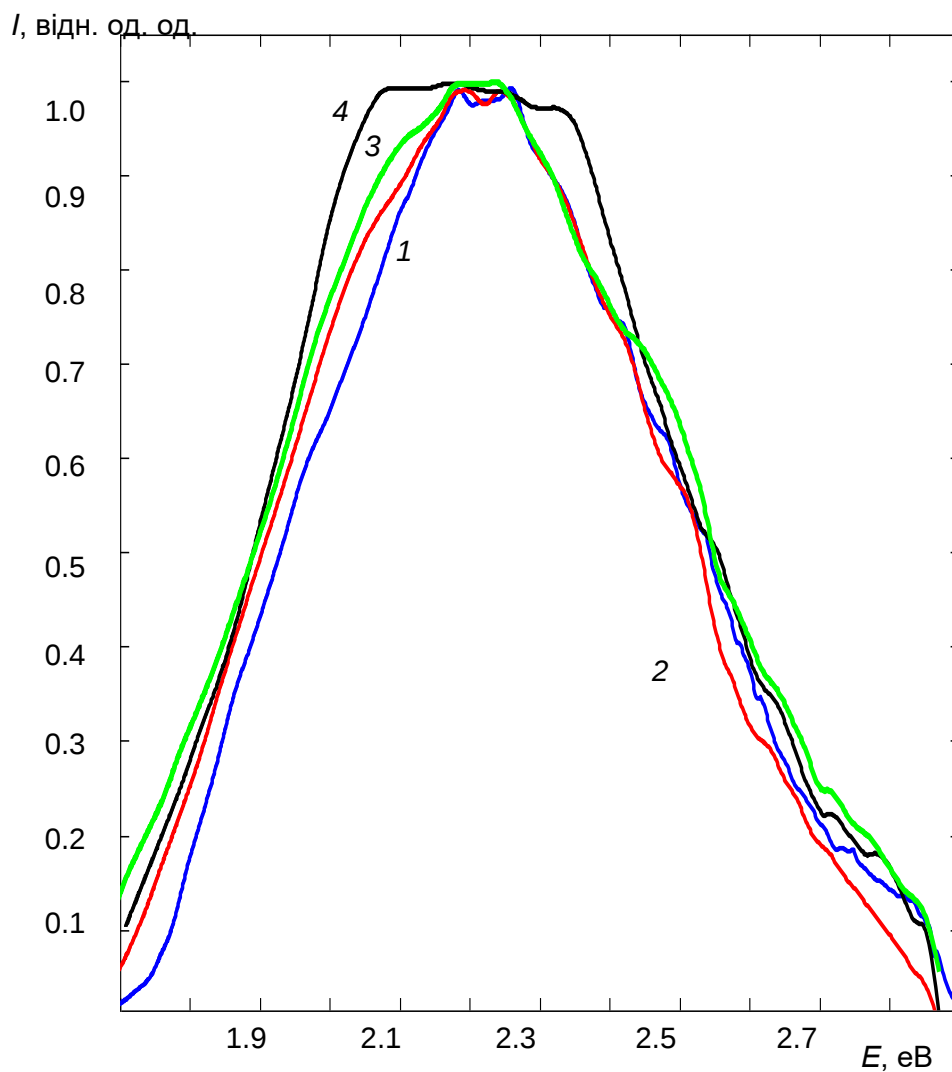


Рис. 8. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO з додаванням CdCl_2 : 1 – еталонний зразок, 2 – 0.0001, 3 – 0.0005, 4 – 0.001 г/мл CdCl_2 . $T_{\text{вим}}=300\text{ K}$.

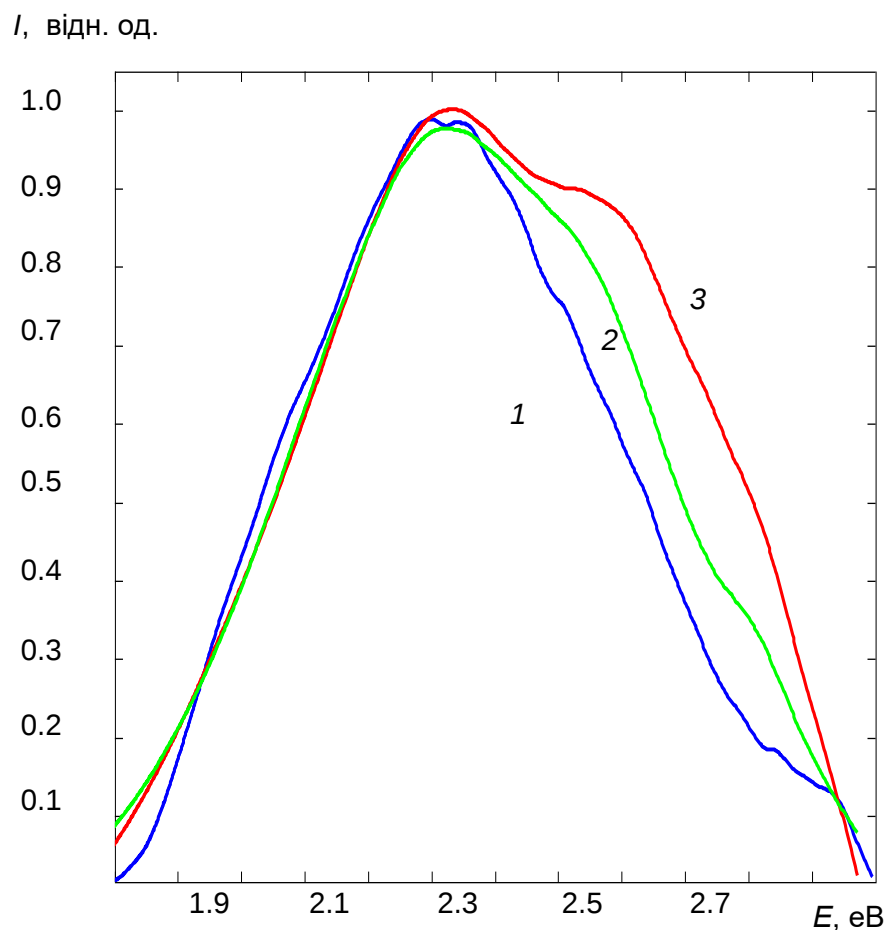


Рис. 9. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO(1) та нанокристалів ZnO з додаванням розчинів Al_2Cl_3 (2,3). $T_{вим}=300\text{ K}$.

Для подальшого аналізу було використано спектр довгохвильової фотолюмінесценції зразка ZnO, синтезованого за концентрації прекурсорів 5%, оскільки саме цей спектр демонструє найвиразніші й найчіткіші окремі лінії випромінювання. Під час дослідження встановлено, що введення іонів кадмію призводить до помітного підсилення жовто-

помаранчевої області спектра. Натомість іони алюмінію переважно збільшують інтенсивність блакитного випромінювання (рис. 9).

Аналіз природи центрів, які відповідають за випромінювання поблизу 2,06 еВ, показав: кадмій здатний заміщувати атоми цинку в ґратці, а також частково зміщувати їх у міжвузлові положення. Це, у свою чергу, підвищує кількість відповідних випромінювальних центрів $(Zn_i^{+2}, O_i^{-2})^*(Zn_i^{+2}, O_i^{-2})^*$. У випадку алюмінію зростання інтенсивності блакитної частини спектра пов'язане з формуванням більшої кількості дефектних центрів іншого типу $(Zn_i^0, O_i^0)^*(Zn_i^0, O_i^0)^*$.

На основі отриманих результатів був запропонований механізм роботи люмінесцентного сенсора. Він ґрунтується на зміні концентрацій власних дефектів ZnO — передусім міжвузловинних атомів цинку, які беруть участь у формуванні донорно-акцепторних пар і визначають поведінку довгохвильового випромінювання. Очікується, що додаткове підвищення чутливості таких сенсорів може бути досягнуте шляхом введення в нанокристали ZnO додаткових домішок-соактиваторів.

ВИСНОВКИ

За результатами виконаних експериментальних досліджень сформульовані такі ключові висновки:

1. В результаті проведених досліджень успішно розроблено новий тип люмінесцентного сенсора на основі колоїдних нанокристалів ZnO. Сенсор демонструє високу чутливість до сполук кадмію та свинцю, розчинених у воді, з межею виявлення до 10^{-4} г/мл.
2. Взаємодія нанокристалів ZnO з іонами кадмію спричиняє збільшення інтенсивності жовто-червоного випромінювання.
3. Взаємодія з іонами алюмінію призводить до збільшення інтенсивності блакитних ліній випромінювання (так званий «блакитний» зсув). Цей ефект, також спостережений у нанокристалах CdS, пояснюється більшим атомним радіусом алюмінію порівняно з радіусами цинку та кадмію, що сприяє утворенню міжвузловинних атомів цинку/кадмію з меншою енергією.
4. Запропонований та обґрунтований механізм роботи сенсора полягає в тому, що іони важких металів спричиняють зміну дефектної структури ZnO, а саме — перерозподіл концентрації міжвузловинних атомів цинку. Цей процес безпосередньо впливає на ефективність рекомбінації через донорно-акцепторні пари, що призводить до вимірюваної зміни інтенсивності довгохвильової люмінесценції.
5. Подальше підвищення чутливості розроблених сенсорів може бути досягнуте шляхом додавання домішок-соактиваторів безпосередньо у нанокристали ZnO.

ЖИТЕПАТҮПА

1. Genchi G.G., Marino A., Tapeinos C., Ciofani G. Smart Materials Meet Multifunctional Biomedical Devices: Current and Prospective Implications for Nanomedicine // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2017. – V. 5. – P. 80.
2. Kayani Z.N., Shah I., Riaz S., Naseem S. Effect of Co doping on the physical properties of Co-doped ZnO nanoparticles // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – V. 28. – P. 5953–5961.
3. Zhu C., Wang X. Nanomaterial ZnO Synthesis and Its Photocatalytic Applications: A Review // *Nanomaterials*. – 2025.
4. Wang Z.L. Nanostructures of Zinc Oxide // *Materials Today*. – 2004. – V. 7. – P. 26–33.
5. Sun J.-H., Dong S.-Y., Wang Y.-K., Sun S.-P. Preparation and Photocatalytic Property of a Novel Dumbbell-Shaped ZnO Microcrystal Photocatalyst // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 172. – P. 1520–1526.
6. Zhang D.-F., Sun L.-D., Zhang J., Yan Z.-G., Yan C.-H. Hierarchical Construction of ZnO Architectures Promoted by Heterogeneous Nucleation // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – V. 8. – P. 3609–3615.
7. Xu C., Wang Y., Chen H. Rapid and Simple Synthesis of 3D ZnO Microflowers at Room Temperature // *Materials Letters*. – 2015. – V. 158. – P. 347–350.
8. Lu F., Cai W., Zhang Y. ZnO Hierarchical Micro/Nanoarchitectures: Solvothermal Synthesis and Structurally Enhanced Photocatalytic Performance // *Advanced Functional Materials*. – 2008. – V. 18. – P. 1047–1056.
9. Li J., Fan H., Jia X. Multilayered ZnO Nanosheets with 3D Porous Architectures: Synthesis and Gas Sensing Application // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 14684–14691.

10. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide—From synthesis to application: A review // *Materials*. – 2014. – V. 7, N. 4. – P. 2833-2881. DOI: 10.3390/ma7042833
11. Li Y.G. et al. Synthesis of ZnO nanowires by thermal evaporation method and their optical properties.
12. Park C. H., Zhang S. B., Van de Walle C. G. Origin of p-type doping difficulty in ZnO // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66. – P. 073202. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.073202
13. Wolf E. H. et al. F-doping of nanostructured ZnO: a way to modify structural, electronic, and surface properties // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22. – P. 11273–11285. DOI: 10.1039/D0CP00545B
14. <https://dspace.onu.edu.ua/bitstreams/5711ac10-a7df-46ff-8cef-a34da912e955/download>
15. ZnO Transducers for Photoluminescence-Based Biosensors: A Review
16. Ю.А.Ніцук, С.Ф.Гусейнова, Є.О. Мамоєнко, Я.І. Лепіх, Ю.Ф. Ваксман. Природа фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів оксиду цинку//СЕМСТ. – 2023. – Т.20 №4., С.19.-26.
17. Yu.A.Nitsuk, V.M.Salmanov, G.B.Ibragimov, A.G.Guseinov, R.M.Mamedov, S.F.Huseynova. Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals Obtained by chemical Method// *AJP Fizika*. – 2025. - V. 31, N.2. - P. 23-25.
18. Sharma A., Singh B.P., Dhar S., Gondorf A., Spasova M. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route // *Surface Science*. – 2012. – V.606, N.3-4. - P. L13-L17.