

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ім. В.Є. ЛАШКАРЬОВА
НАН УКРАЇНИ

РУДИК БОГДАН ПЕТРОВИЧ



УДК 539.27+535.37+535.375.5

**СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА МОРФОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НИЗЬКОВИМІРНИХ СПОЛУК ZnO ТА ZnS, ОТРИМАНИХ
ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, старший дослідник
Джаган Володимир Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
провідний науковий співробітник відділу
оптики та спектроскопії напівпровідникових
та діелектричних матеріалів

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Кондратенко Сергій Вікторович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри оптики

доктор фізико-математичних наук, старший
науковий співробітник
Ажнюк Юрій Миколайович,
Інститут електронної фізики НАН України,
провідний науковий співробітник відділу
матеріалів функціональної електроніки

Захист відбудеться “8” вересня 2021 р. о 14¹⁵ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.199.01 в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, за адресою: 03028, м. Київ, проспект Науки, 41.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України за адресою: 03028, м. Київ, проспект Науки, 45.

Автореферат розісланий “4” серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор фіз.-мат. наук



О. Б. Охріменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. З кожним роком зростає інтерес до напівпровідникових низьковимірних структур, що зумовлено важливістю вивчення їх властивостей, які можуть суттєво відрізнятися від властивостей об'ємних аналогів, а також можливістю формувати на їх основі нові напівпровідникові матеріали з необхідними характеристиками при варіюванні їх компонентного складу, розмірів та форми.

З кінця 1990-х років увага дослідників сфокусована на наноструктурах на основі широкозонних напівпровідників A^2B^6 , особливо таких як CdS, ZnS, ZnTe та ZnO, властивості об'ємних аналогів яких були досконально вивчені ще у середині минулого століття. Перспективи використання цих матеріалів полягають в унікальному поєднанні електричних, оптичних, магнітних, п'єзо- та піроелектричних властивостей, високої радіаційної стійкості, що дозволяє створювати на їх основі сучасні високоефективні пристрої мікро-, нано- опто- та акустоелектроніки, ефективні газові сенсори, детектори іонізуючого випромінювання тощо.

Широкозонний напівпровідник ZnO ($E_g = 3,37$ eV) є одним з перспективних оксидів металів для створення на його основі наноструктур, які будуть використані в оптико-електронних пристроях, мікроелектроніці (MEMS, *англ.* Microelectromechanical Systems та NEMS, *англ.* Nanoelectromechanical Systems), тензодатчиків, LED (*англ.* light-emitting diode) та OLED (*англ.* organic light-emitting diode) джерел світла, у пристроях перетворення сонячної енергії в електричну або хімічну, зокрема в органо-неорганічних перовскитних сонячних панелях на нанострижнях ZnO. Значна енергія зв'язку екситона в ZnO (60 meV) дає можливість побудови на основі цього матеріалу високоефективних оптоелектронних пристроїв, лазерних джерел випромінювання з високим квантовим виходом, синіх та УФ лазерів, які можуть працювати за кімнатних температур при невеликих інтенсивностях лазерної накачки. Одним із перспективних використань ZnO є заміна ним дороговартісного оксиду індію (ITO) при виробництві прозорих електродів для сонячних елементів або іншої оптоелектронної техніки. Ширина домішкової смуги фотолюмінесценції (ФЛ), яка охоплює практично весь оптичний діапазон, дає змогу побудови на основі ZnO низки оптоелектронних пристроїв, зокрема LED з випромінюванням білого світла та виготовлення ефективних дисплеїв.

Фотокаталітичні властивості ZnO можуть бути використані для очищення стічних вод текстильної промисловості від екологічно небезпечних органічних барвників. Через свою антисептичну дію, низьку токсичність та біосумісність з людським організмом, ZnO має широке застосування у виробництві медичних засобів та фармакології як антисептичний засіб; у косметології, поряд з TiO₂, ZnO використовується у складі препаратів по захисту шкіри від шкідливого впливу сонячного УФ випромінювання. Досить перспективним виглядає застосування наночастинок ZnO при виробництві тканин та рідин для надання їм антибактеріальних властивостей, стійкості до впливу УФ-випромінювання, гідрофобних якостей, електропровідності тощо.

Наноструктурований ZnO є важливим технологічним матеріалом завдяки своїй доступності, невисокій вартості, хімічній стабільності, біологічній сумісності та унікальному поєднанню фізичних і хімічних властивостей. Для отримання наноструктурованого ZnO у вигляді квантових ям, квантових точок та квантових дрітків використовують різні технологічні методи, зокрема лазерне газофазне напилення, хімічне та електрохімічне осадження, термічне та магнетронне напилення, механіко-хімічне дроблення, молекулярно-променево епітаксію, синтез у колоїдних розчинах, гідротермальний синтез, електричний розряд у воді тощо.

Що стосується наноструктур на основі ZnS, то вони є важливими матеріалами для оптоелектроніки та акустоелектроніки, зокрема для створення на їх основі оптичних детекторів, сонячних елементів, світловипромінюючих діодів, польових емітерів, елементів НВЧ електроніки, хімічних та газових сенсорів. Водночас, фізичні властивості ZnS наноструктур та вплив на них технологічних параметрів на сьогодні вивчено ще не достатньо добре.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Робота відповідає основним науковим напрямкам діяльності Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України і виконувалась у відповідності з планами відомчих науково-дослідницьких тем: “Оптика і спектроскопія елементарних і колективних збуджень у напівпровідникових матеріалах та структурах на їх основі (ІІІ-3-06)”, (№ держ. реєстрації 0103U000892, 2006–2010 роки); “Оптичні та радіоспектроскопічні дослідження електронних, фононних, спінових і плазмонних збуджень у неорганічних матеріалах різної розмірності” (ІІІ-3-11)”, (№ держ. реєстрації 0111U003242, 2011–2015 роки); “Розвиток нових методів рентгенівської, оптичної та електрофізичної діагностики напівпровідникових наноструктур (ІІІ-10-06)” (№ держ. реєстрації 0109U001503, 2006–2008 роки); “Розробка нових принципів, методів і засобів одержання, дослідження і характеристики напівпровідникових матеріалів і структур, створення елементної бази перспективної напівпровідникової електронної техніки, в тому числі на основі нових фізичних явищ (ІІІ-10-09)” (№ держ. реєстрації 0106U000657, 2009–2011 роки); “Розробка сучасних напівпровідникових матеріалів і структур для опто-, мікро- і сенсорної електроніки (ІІІ-10-12)” (№ держ. реєстрації 0112U002102, 2012–2017 роки), а також проекту “Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей макро- і нанорозмірних оксидних, халькогенідних та халькогалогенідних напівпровідникових сплавів”, № держ. реєстрації 0119U000582 (проект кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування).

Мета і завдання

Метою дисертаційної роботи є встановлення структурних, оптичних та морфологічних властивостей наноструктур ZnO та ZnS, отриманих електролітичним методом синтезу, та їх залежності від технологічних параметрів синтезу.

Для досягнення зазначеної мети вирішувалися наступні завдання:

1. Встановити вплив різних технологічних параметрів (температура електроліту, склад електроліту, густина електричного струму, період реверсу напрямку протікання електричного струму тощо) процесу електролітичного синтезу наноструктур ZnO та ZnS на їх структурні властивості.
2. Використовуючи методи рентгеноструктурного аналізу (РСА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та оптичного поглинання, визначити компонентний склад, кристалічну структуру та розміри нанокристалів (НК).
3. Встановити залежність спектрального положення та інтенсивності смуг фотолюмінесценції нанокристалів ZnO від технологічних параметрів синтезу.
4. Встановити вплив концентрації кисню в електроліті на випромінювальні властивості нанокристалів ZnO.
5. Дослідити вплив термічних обробок на структурні та оптичні властивості ZnO та ZnS нанокристалів.

Об'єктом даного дослідження є наноструктури на основі ZnO та ZnS, отримані електролітичним синтезом при варіюванні технологічних параметрів.

Предметом даного дослідження є встановлення залежностей структурних, оптичних та морфологічних властивостей наноструктур ZnO та ZnS від технологічних параметрів синтезу.

Методи дослідження. Для визначення компонентного складу та структури напівпровідникових кристалів використовувався метод РСА. Для характеристики наноструктур ZnO та ZnS застосовувалися такі методи як спектрофотометрія, скануюча електронна мікроскопія, фотолюмінесценція та раманівська спектроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів

- Встановлено структурні та оптичні властивості наноструктур ZnO та ZnS, синтезованих оригінальним електролітичним методом, який є економічно привабливим і простим у застосуванні. Продемонстровано, що електролітичний метод синтезу, який є низькотемпературним та не потребує вакууму, дозволяє отримувати нанокристали ZnO та ZnS високої кристалічної досконалості.
- Для НК ZnO встановлено кристалічну структуру, величину і знак наявних в них механічних напружень та вивчено їх морфологію в залежності від технологічних параметрів синтезу.
- Встановлено кореляцію між умовами синтезу наноструктур, середнім розміром НК та спектрами ФЛ. Зокрема показано, що характерною ознакою для отриманих електрохімічним методом наноструктур є відносно висока інтенсивність фіолетової ФЛ (~410 нм).
- Встановлено вплив збільшення концентрації кисню в електроліті на спектри ФЛ синтезованих НК ZnO, зокрема, ріст інтенсивності смуги ~440 нм, який пояснено збільшенням кількості дефектів, пов'язаних з киснем, та

утворенням гідроцинка; формування останнього в підтверджено РСА.

- Продемонстровано, що відпал синтезованих НК ZnO приводить до зростання на порядок інтенсивності ФЛ внаслідок термічного розпаду гідроцинка до ZnO з розвинутою поверхнею, причому ширина УФ смуги ФЛ зменшується та відбувається її зміщення до характерних значень для ZnO – 392–395 нм.

Практичне значення одержаних результатів

Розроблено оригінальний електролітичний метод синтезу нанокристалів ZnO та ZnS, який є простим у використанні, не потребує дорогих матеріалів та обладнання і може бути використаний для синтезу напівпровідникових низьковимірних кристалів різних сполук цинку у промислових масштабах.

Продемонстровано, що інтенсивність УФ та видимих компонент ФЛ в ZnO НК можна суттєво змінювати, впливаючи на концентрацію в них дефектів, пов'язаних з киснем; для цього в процесі синтезу потрібно варіювати інтенсивність повітряного (кисневого) потоку через електроліт.

Встановлено кореляційні залежності між технологічними параметрами синтезу та фізичними властивостями сформованих нанокристалів, що може бути використано технологіями при синтезі матеріалів з необхідними властивостями.

Достовірність отриманих результатів дисертаційної роботи була забезпечена застосуванням сучасних експериментальних методів досліджень, які доповнювали один одного. В усіх дослідженнях перевірялася відтворюваність отриманих результатів. Додатковим фактором перевірки слугувало порівняння результатів з даними інших дослідників, опублікованих у міжнародних журналах, на які зроблені відповідні посилання в дисертаційній роботі. Результати дисертації опубліковані у фахових виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science, доповідалися на семінарах та були апробовані на багатьох фахових конференціях різного рівня.

Особистий внесок здобувача полягає в розробці експериментального методу синтезу наноструктур, в синтезі всіх зразків, в обробці всіх експериментальних спектрів КРС і ФЛ, участі в РСА аналізі зразків, участі в обговоренні та інтерпретації результатів, написанні та оформленні публікацій, доповідях робіт на конференціях різного рівня.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на IV Міжнародній науковій конференції «Фізика неупорядкованих систем-2008» (Львів, Україна, 14–16 жовтня 2008 р.); на II Міжнародній конференції «Наука, освіта, суспільство очима молодих» (Рівне, Україна, 13–14 травня 2009 р.); на VI Міжнародній науковій конференції «Фізика неупорядкованих систем-2013» (Львів, Україна, 14–16 жовтня 2013 р.); на Міжнародній інтернет-конференції молодих учених

та студентів “Актуальні проблеми фундаментальних і прикладних досліджень” (Луцьк, Україна, 27–28 січня 2015 р.); на VIII Міжнародній науковій конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” РНАОПМ 2016 (Луцьк-Світязь, Україна, 1–4 червня 2016 р.); на II міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми фундаментальних наук АПФН '2017” (Луцьк-Світязь, Україна, 1–5 червня 2017 р.); на конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання 2018” (Київ, Україна, 4–6 квітня 2018 р.); на III міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук» АПФН-2019 (Луцьк-Світязь, Україна, 1–5 червня 2019 р.); на X міжнародній науковій конференції “Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали” РНАОПМ 2020 (Луцьк-Світязь, Україна, 25–29 червня 2020 р.); на IV міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми фундаментальних наук АПФН'2021” (Луцьк-Світязь, Україна, 1–5 червня 2021 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 7 статей, отримано 1 патент України на винахід та 12 тез і матеріалів доповідей на конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, розділу, який присвячений літературному огляду, 4-х оригінальних розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 151 сторінку, з яких 131 сторінка основного тексту. Вона містить 64 рисунки, які вмонтовано в текст, 17 таблиць та списку використаної літератури в кількості 189 найменувань на 20 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі досліджень, вказано зв'язок роботи з плановими завданнями Інституту, відзначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про особистий внесок здобувача, апробацію наукових результатів, публікації, структуру і обсяг дисертаційної роботи.

Перший розділ носить оглядовий характер. У ньому приведена інформація про типи кристалічних структур, що притаманні сполукам групи A^2B^6 загалом та оксиду та сульфїду цинку, зокрема. Зазначено вплив змішаного іонно-ковалентного зв'язку халькогенідів на формування структури вюртциту, яка притаманна ZnO , та сфалериту для ZnS . Описані сучасні тенденції експериментальних досліджень по отриманню нанокристалів ZnO у кубічній структурі сфалериту, обговорені умови переходу ZnO зі структурою вюртциту чи сфалериту до фази, так званих, високих тисків «вюртцит-кам'яна сіль» ($B4 \rightarrow B1$) та теоретично очікуваного переходу до кубічної гранецентрованої

гратки CsCl ($B1 \rightarrow B2$) при подальшому збільшенні тиску. Подана коротка характеристика електролітичного методу синтезу, що використовувався для синтезу наночастинок (НЧ) в процесі виконання дисертаційної роботи, та виконано порівняння з іншими методиками отримання наноструктур, обговорені переваги та недоліки методу. Вказується, що перевагами представленого електролітичного методу синтезу НК, в порівнянні з іншими методами, є відсутність потреби у спеціальному обладнанні, вакуумній чи високотемпературній техніці, оскільки синтез відбувається у електролітичній комірці за низьких температур ($18\text{--}100^\circ\text{C}$) та при атмосферному тиску; при цьому не використовуються дорогі хімічні реактиви. Відзначається економічність цього методу, оскільки витратним матеріалом є метал електродів – цинк (при синтезі ZnO) та речовини, розчинені в електроліті (при синтезі ZnS, гідроксиду); екологічність, простота процесу синтезу, можливість використання цього методу синтезу в промислових масштабах.

Водночас відзначається, що одним з недоліків електролітичного методу є відсутність розробленої методики по отриманню масивів наноструктур на основі ZnO та ZnS. Перспективним напрямом для синтезу масивів наноструктур та плівок електролітичним методом може стати 3-х електродний потенціостатичний спосіб, в якому третім електродом є провідна пластинка, на яку подається потенціал, необхідний для протікання електрохімічних реакцій з контрольованого осадження та росту масиву наноструктур ZnO.

Другий розділ присвячений опису методів фізико-хімічних досліджень, які використовуються у роботі. Як основний метод дослідження структури, синтезованих у роботі матеріалів, використовувався рентгеноструктурний аналіз, тому основна частина розділу присвячена опису принципів рентгенівських досліджень, в ньому поданий аналіз та методики врахування інструментальних похибок дифрактометра. Коротко описані способи визначення розмірів нанокристалів за допомогою аналізу уширення дифракційних рефлексів, а саме методи Шеррера [1] та Вільямсона-Холла [2]. Обговорюються методи оптичних досліджень, а саме спектрофотометрії, фотолюмінесценції (ФЛ) та комбінаційного розсіювання світла (КРС) та їх особливості.

Третій розділ присвячений опису оригінального методу електролітичного синтезу дрібнодисперсних матеріалів, яким було отримано зразки, що досліджувалися у дисертаційній роботі. Наведено блок-схему установки, що складається з відкритої термостатованої електролітичної комірки об'ємом 1 л з цинковими електродами, стабілізованого джерела постійної напруги ($0\text{--}15\text{ В}$, $0\text{--}2\text{ А}$), блоку вимірювання та контролю параметрів (температура, рН електроліту). Процес синтезу НЧ ZnO відбувався з використанням розчину NaCl (концентрація варіювалася від 50 до 500 мг/л) у дистильованій воді в якості електроліту, температура у різних серіях експериментів варіювалася від кімнатної до $\sim 100^\circ\text{C}$, тиск – атмосферний.

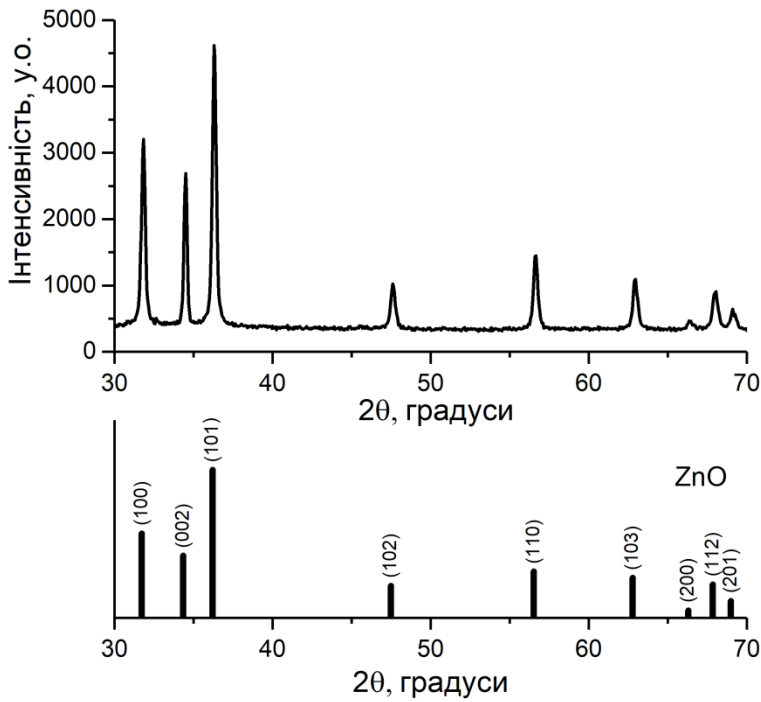


Рис. 1. Експериментальна рентгенівська дифрактограма та ICDD стандарт ZnO (вюртцит)

Зразки порошкоподібного матеріалу, отриманого після фільтрації електроліту і знятого зі стінок електролітичної комірки та поверхонь електродів, досліджувалися методом РСА. За характерним розташуванням рефлексів та порівнянням їх кутового положення (2θ) (рис. 1) із стандартом ICDD (International Centre for Diffraction Data) встановлено, що синтезований

Густина струму в процесі синтезу НК становила $\sim 2,42 \cdot 10^{-2}$ А/см², а тривалість синтезу – 4 години. Для рівномірного використання матеріалу (Zn) електродів здійснювалося реверсування напряду постійного струму кожні 30 хв. Після завершення процесу синтезу проводили декантацію та фільтрацію електроліту на паперовому фільтрі з подальшим промиванням отриманого продукту дистильованою водою та висушуванням його за кімнатної температури.

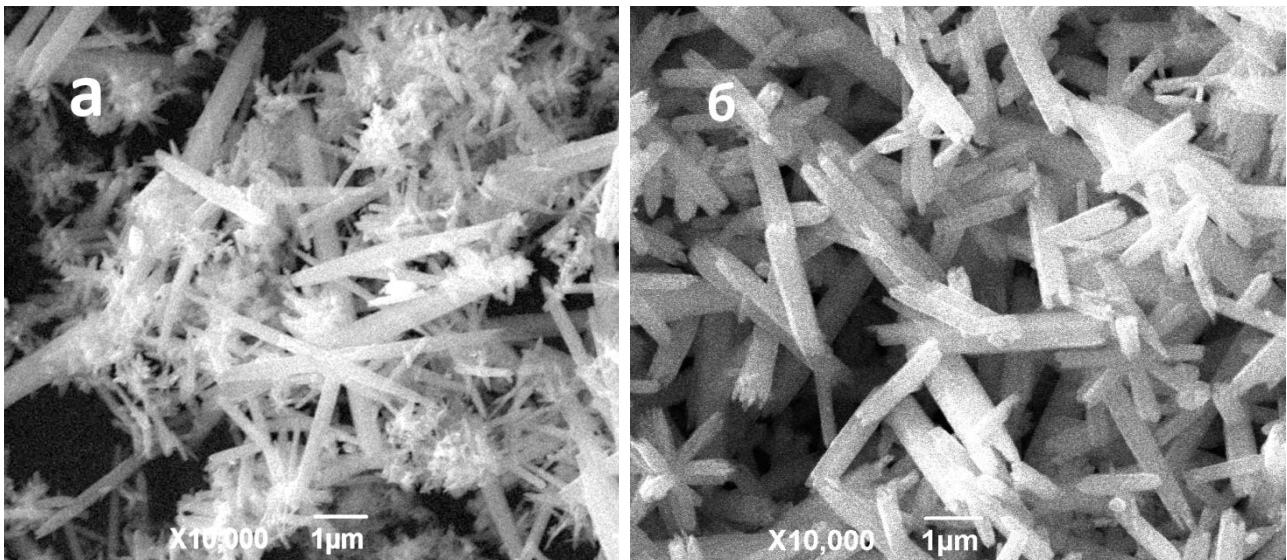


Рис. 2. СЕМ зображення НЧ ZnO при різних технологічних параметрах синтезу: а) концентрація NaCl в електроліті 50 мг/л, температура 82° С; б) концентрація NaCl в електроліті 200 мг/л, температура 98° С

ZnO відноситься до гексагональної сингонії $C_{6v}^3 - P6_3mc$ (структура вюртциту).

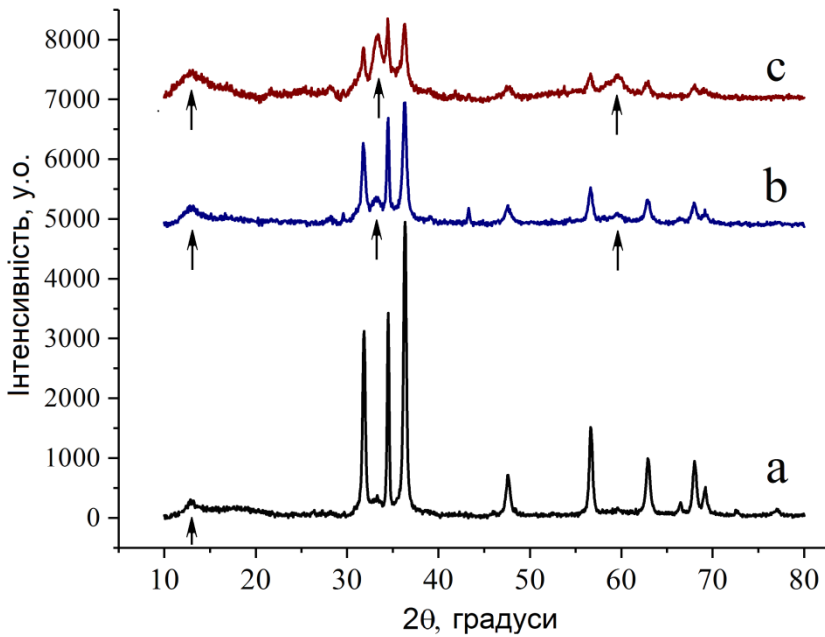


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми НЧ, сформованих при варіюванні температури електроліту: а – 75° С; б – 26° С; с – 19° С. Рефлекси від гідроцинкау вказані стрілками

Для оцінки розмірів НК ZnO був застосований метод Шеррера для рефлексу з максимальною інтенсивністю (101), отримані значення розмірів НК становлять величини 30-40 нм (за кількома зразками). Використання методу Вільямсона–Холла дає дещо більші значення 50–70 нм. Істотного впливу на розміри НК таких параметрів синтезу, як тривалість, час реверсування напряму постійного струму та концентрація NaCl в електроліті методами

Шеррера та Вільямсона–Холла не виявлено.

Після проведення процесу синтезу електроліт проявляв опалесценцію, зумовлену наявністю в ньому завислих НК. В результаті проведених спектрофотометричних досліджень розчину електроліту була отримана спектральна залежність оптичної густини $D(\lambda)$, яка була використана для визначення E_g ZnO НК методом Тауца [3]. Отримана величина становить 3,35 еВ і є близькою до величини забороненої зони об'ємного ZnO – 3,32 еВ.

Отримані методом СЕМ зображення дозволили встановити фактичну морфологію і розміри НК та вплив на них параметрів синтезу. Так, при концентрації NaCl в електроліті 50 мг/л і його температурі 82° С, формуються видовжені гексагональні призми, голки, трубки та зіркоподібні структури (рис. 2, а). Розкид розмірів НК при таких параметрах синтезу досить великий від 0,01 до 6 мкм. Збільшення концентрації NaCl в електроліті до 200 мг/л, а температури до 98° С приводить до суттєвої зміни морфології з незначним розкидом НК за розмірами (рис. 2, б), що підтверджує можливість керувати розмірами та морфологією НК, варіюючи технологічні параметри синтезу.

Для детального вивчення впливу температури електроліту було проведено ряд дослідів при варіюванні температури від кімнатної до 100° С, при сталій концентрації NaCl в електроліті (0,5 ÷ 6) г/л. Тривалість кожного експерименту становила 2 години за густини постійного струму в $1,1 \cdot 10^{-2}$ А/см². З дифрактограми (рис. 3) видно суттєве зменшення інтенсивності рефлексів ZnO та появу сторонніх рефлексів з положенням 2θ : 13,0°; 33,0° і 59,5° з малої інтенсивністю, які, як було нами встановлено,

відповідають новій фазі – гідроцинкіту ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$). Встановлено, що відносна інтенсивність рефлексів гідроцинкіту зростає зі зменшенням температури синтезу, а інтенсивність рефлексів ZnO – зменшується. Утворення гідроцинкіту пояснюється потраплянням атмосферного CO_2 в електроліт внаслідок використання відкритої електролітичної комірки та подальшої реакції з утворення гідроцинкіту з наявного в електроліті продукту електролізу $Zn(OH)_2$ та/або ZnO. Встановлена також кореляція між зменшенням розмірів НЧ та температурою синтезу. Так, для значень температури 75, 26 та 19° С розміри НЧ (за Шеррером) для ZnO складають 22,0; 16,9 і 11,0 нм, відповідно, а для гідроцинкіту – 13,0; 5,0 та 4,0 нм, відповідно.

Четвертий розділ присвячений дослідженню сполук ZnO, отриманих при використанні електролітів різного складу та при варіюванні параметрів технологічних режимів. При використанні розчину натрію тіосульфату (12,5 г/л) як електроліту, за температур синтезу, близьких до кипіння, було отримано чистий ZnO зі структурою *вюртциту* C_{6V}^3 (рис. 4, b), а при кімнатній температурі (25° С) було отримано ZnS зі структурою *сфалериту* T_d^2 – рис. 4, а.

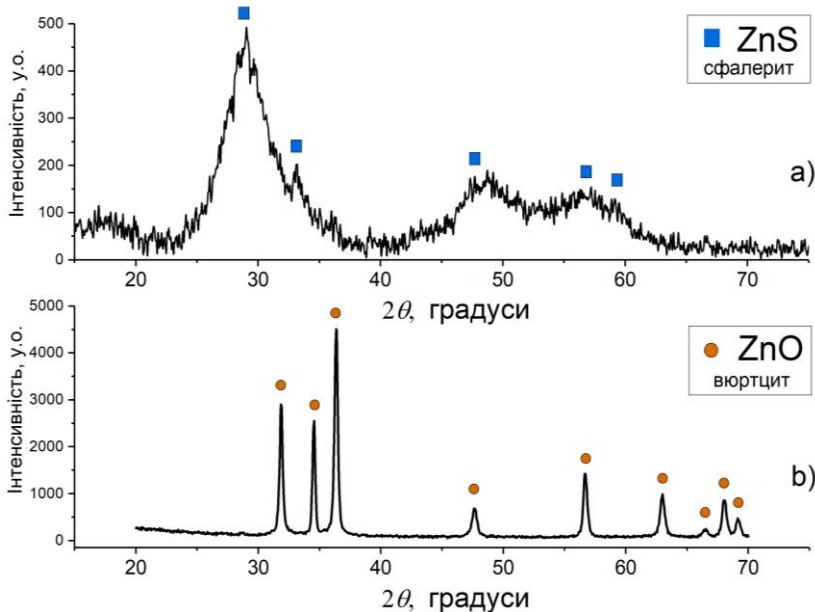


Рис. 4. РСА зразків, отриманих при температурі 25° С (а) та 98° С (b)

Встановлено, що за проміжних температур отримується суміш із НЧ ZnO та ZnS. Визначенні методом Шеррера розміри НЧ становили 33,0 нм для ZnO та 1,2 нм для ZnS. Метод Вільямсона – Холла дає дещо більші значення для НЧ ZnO та ZnS: 72,0 та 2,1 нм, відповідно. Водночас, останній метод свідчить, що в НЧ обох сполук наявні механічні напруження розтягу.

Для визначення E_g синтезованих НЧ ZnS було використано метод Тауца,

який передбачає вимірювання спектрів пропускання колоїдного розчину НЧ в електроліті. Отримане значення $E_g = 3,71$ еВ для НЧ є більшим за величину 3,54 еВ, характерну для об'ємного кубічного ZnS за кімнатної температури, що свідчить про зростання ширини забороненої зони на $\sim 0,17$ еВ внаслідок квантоворозмірного ефекту. Використавши методику Брюса [4], було визначено середнє значення НЧ ZnS, яке становить $\sim 2,3$ нм. Отримана величина добре корелює з розмірами НЧ ZnS, отриманих за допомогою РСА рефлексів методами Шеррера ($D = 1,2$ нм) та Вільямсона – Холла ($D = 2,1$ нм), що свідчить про хорошу кореляцію між різними методами визначення розмірів НЧ.

Для дослідження впливу на властивості НЧ температури електроліту в процесі їх синтезу, остання варіювалася від кімнатної до 100°C , при цьому було використано різні сульфуровмісні електроліти: натрію тіосульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), натрію сульфат (Na_2SO_3) та натрію сульфід (Na_2S) з однаковим вмістом сульфуру – $2,581\text{ г}$ на $0,8\text{ л}$ H_2O . В результаті було отримано порошкоподібні зразки, частина з яких висушувалася на повітрі за кімнатної температури, а частина їх була відпалена в атмосфері повітря за температури 550°C впродовж 1 години.

На рис. 5 наведено дифрактограми зразків, отриманих при кімнатній температурі. На дифрактограмах порошків, що були отримані у середовищі $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 5, а), були зареєстровані рефлекси ZnS кубічної структури T_d^2 та гідроцинкіту, причому відносно велика напівширина рефлексів вказує на невеликі розміри синтезованих НЧ ZnS . Порошки, отримані з використанням розчину Na_2SO_3 , характеризуються значною долею ZnO та гідроцинкіту, інтенсивність рефлексів останніх значно вища, порівняно зі зразками, що були отримані з розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 5, а). Дифрактограма зразка (рис. 5, с) свідчить, що в отриманій суміші, відсоток гідроцинкіту є більшим у порівнянні зі зразком, в процесі синтезу якого в ролі електроліту використовувався $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а відсоток ZnO , навпаки – менше.

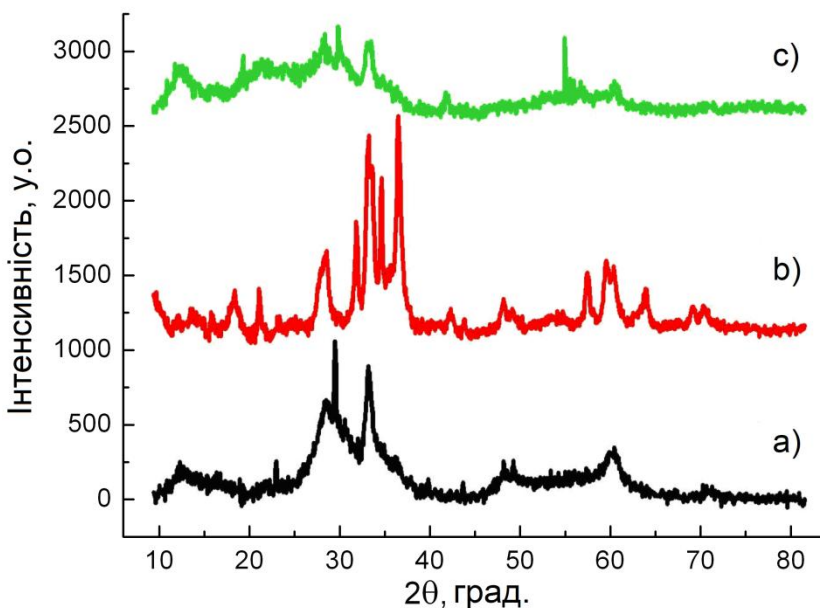


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми зразків, отриманих при кімнатній температурі в електролітах: а – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; б – Na_2SO_3 ; с – Na_2S

ZnO , що свідчить про часткове перетворення гідроцинкіту у ZnO за даних умов відпалу.

З аналізу даних РСА (рис. 5 та рис. 6), можна зробити висновок, що при використанні розчину Na_2SO_3 , при кімнатній температурі синтезу отримується суміш оксиду цинку і гідроцинкіту. Підвищення температури електроліту до 98°C , а також відпал синтезованого порошку призводить до утворення лише ZnO , причому спостерігається зменшення розмірів НЧ оксиду цинку.

Відпал зразка (електроліт – Na_2S) за $t_{\text{відп.}} = 550^{\circ}\text{C}$ вплинув на найбільш інтенсивний рефлекс гідроцинкіту (200) (при $2\theta = 13,07^{\circ}$), інтенсивність якого зросла, а напівширина зменшилася, що свідчить про збільшення розмірів НЧ $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, також з'явилися нові рефлекси, які індексуються відповідними індексами Міллера (100), (002), (101), (102), (110), (103) та (112) гексагонального

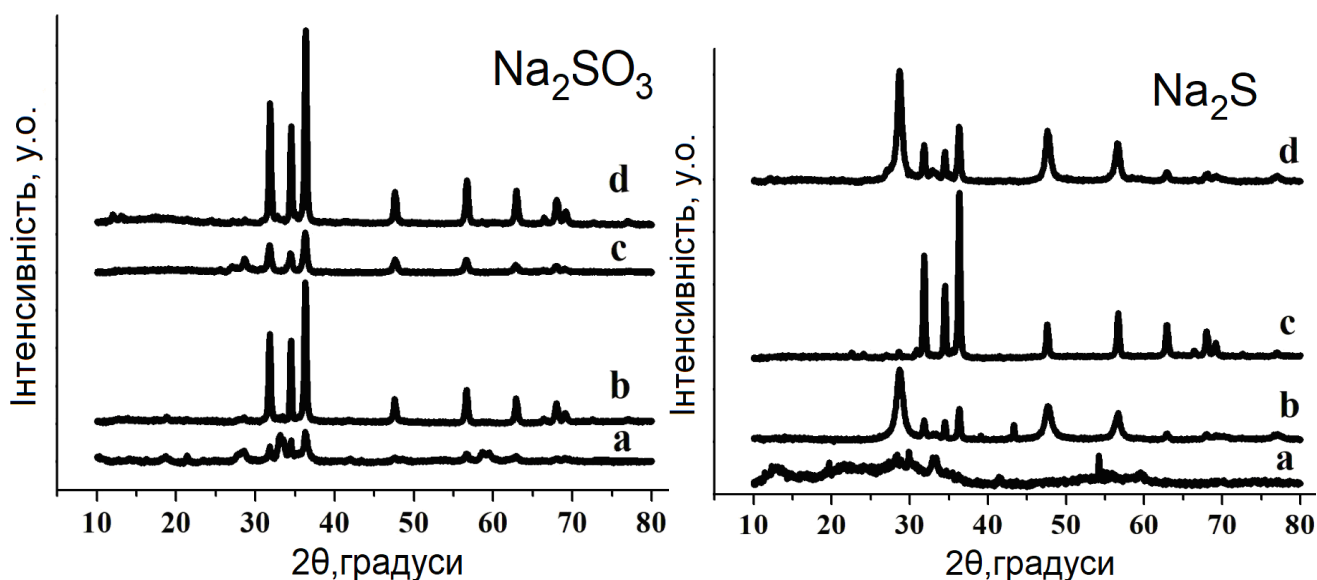


Рис. 6. Рентгенівські дифрактограми зразків, що були отримані з використанням різних електролітів: Na_2SO_3 (зліва) та Na_2S (справа).

Дифрактограми відповідають: (а) зразкам синтезованим при температурі електроліту 19°C , (b) – при температурі електроліту 98°C ; (c) – зразкам, що були синтезовані при температурі електроліту 19°C та відпалені при 550°C , (d) відповідають зразкам, що були синтезовані при температурі електроліту 98°C та відпалені при 550°C

Встановлено, якщо для приготування електроліту використовується Na_2S , то при температурі 19°C формуються сульфід цинку і гідроцинкіт. Підвищення температури синтезу до 98°C призводить до отримання суміші ZnS і ZnO (рефлекси гідроцинкіту на дифрактограмі відсутні). Відпал порошку, отриманого при кімнатній температурі приводить до появи в ньому НК ZnO з середніми розмірами $33,0\text{ нм}$. Цей факт може бути пояснений окисленням сульфїду цинку і розпадом гідроцинкіту.

Проведені дослідження різних зразків методом диференціального термічного аналізу, зареєстрували процеси ендотермічних перетворень синтезованого матеріалу під впливом температур в діапазоні $190\text{--}250^\circ\text{C}$, що пояснюється зміною їх складу через термічний розклад гідроцинкіту до ZnO з утворенням води та вуглекислого газу.

Для експериментального підтвердження утворення гідроцинкіту під час електролітичного синтезу за наявності карбонат-іонів (HCO_3^-) у електроліті, було проведено ряд досліджень з використанням розчину натрію карбонату (Na_2CO_3) з концентрацією $5,0\text{ г на }0,8\text{ л H}_2\text{O}$ як електроліту, за однакових умов синтезу з попередніми експериментами. Отримані результати досліджень РСА свідчать про синтез гідроцинкіту ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$). Після відпалу порошку при 550°C впродовж 1 години на дифрактограмі окрім рефлексів гідроцинкіту, спостерігаються досить слабкі рефлекси характерні для ZnO , що формується внаслідок термічного розкладу $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Це фактично підтверджує формування $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ за наявності карбонат-іонів в електроліті або за

можливості потрапляння атмосферного CO₂ у відкритий або негерметичний електролізер у процесі синтезу НЧ.

Дослідження розмірів отриманих НЧ здійснювалися методами Шеррера (табл. 1) та Вільямсона – Холла (табл. 2).

Таблиця 1

Результати визначення розмірів НЧ зразків методом Шеррера

Електроліт	Температура		Сполука		
	синтез	відпал	ZnS	ZnO	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
			<i>D</i> , нм	<i>D</i> , нм	<i>D</i> , нм
Na ₂ S ₂ O ₃	19° C	–	1,8	–	2,3
	19° C	550° C	9,1	–	13,0
Na ₂ SO ₃	19° C	–	–	25,1	5,6
	19° C	550° C	–	17,0	–
	98° C	–	–	34,1	–
	98° C	550° C	–	26,8	–
Na ₂ S	19° C	–	1,6	–	2,3
	19° C	550° C	–	33,2	–
	98° C	–	8,9	24,1	–
	98° C	550° C	9,6	18,2	–
Na ₂ CO ₃	19° C	–	–	–	1,6
	19° C	550° C	–	15,0	2,3

Таблиця 2

Результати визначення розмірів НЧ та оцінки наявних в них механічних напружень методом Вільямсона-Холла

Електроліт	Температура		Сполука			
	синтез	відпал	ZnS		ZnO	
			<i>D</i> , нм	$\sigma \cdot 10^8$, Па	<i>D</i> , нм	$\sigma \cdot 10^8$, Па
Na ₂ SO ₃	19° C	–	-	-	52,1	3,4
	19° C	550° C	-	-	13,7	1,2
	98° C	–	-	-	69,0	1,7
	98° C	550° C	-	-	66,0	2,5
Na ₂ S	19° C	–	-	-	–	–
	19° C	550° C	-	-	33,1	0,18
	98° C	–	7,2	1,6	25,5	0,98
	98° C	550° C	20,9	0,53	15,3	3,2

П'ятий розділ присвячений оптичним дослідженням зразків ZnO методами ФЛ та КРС. Для оптичних досліджень був проведений особливий синтез НЧ ZnO із застосуванням мембран із спеціальної фільтрувальної бавовняно-лавсанової тканини. Ідея використання таких мембран полягала в розділенні електролітичної комірки на приелектродну область та власне

електроліт. На рис. 7 наведено спектри ФЛ зразків, що були отримані без використання мембран (Н6) та з їх використанням (Н8); параметри синтезу були наступними: електроліт – розчин NaCl 500 мг/л, час реверсу напрямку струму в електроліті становив: Н6 – 30 хв та Н8 – 15 хв, температура синтезу – 96–98° С, густина струму – $3,4 \cdot 10^{-2}$ А/см².

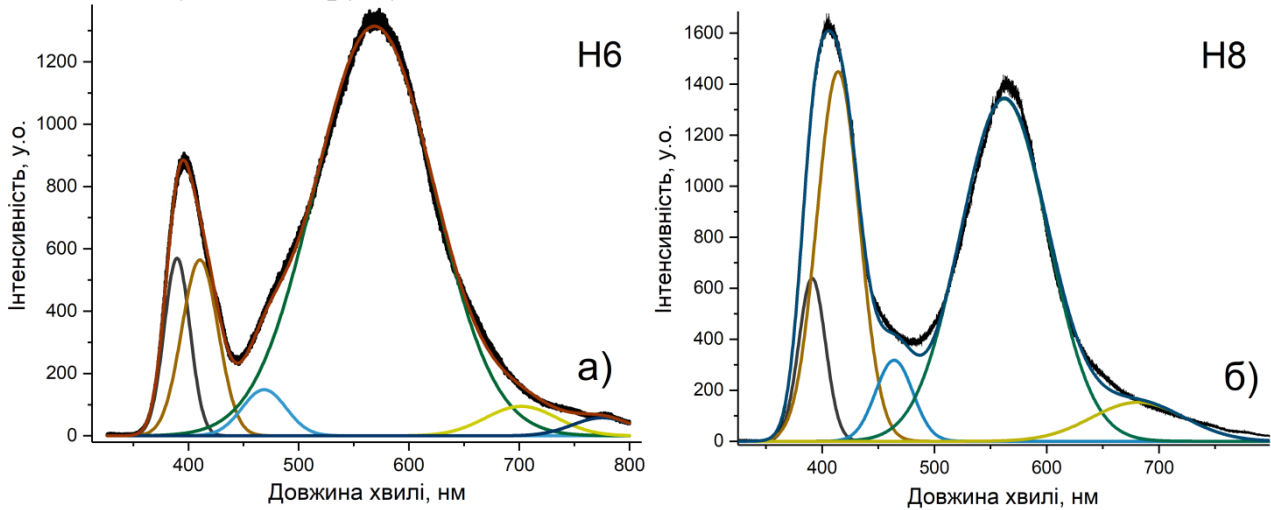


Рис. 7. Спектри ФЛ вихідних зразків: а) зразок Н6, синтез якого здійснювався без використання мембрани навколо електродів, час реверсу напрямку струму – 30 хв; б) зразок Н8, синтез якого здійснювався з використанням мембрани, час реверсу напрямку струму – 15 хв. Спектри ФЛ були зареєстровані при збудженні лазерним випромінюванням з $\lambda = 325$ нм

В спектрах ФЛ цих зразків виявлено помітні відмінності, зокрема, у зразку Н8 (рис. 7, б) інтегральна інтенсивність домішкової фіолетової смуги ~ 410 нм, зумовленої переходом $Zn_i - V_{Zn}$ [5], значно більша у порівнянні з інтенсивністю відповідної смуги ФЛ зразка Н6 (рис. 7, а). Тобто, використання мембран і зменшення часу реверсу призводить до збільшення концентрації дефектів Zn_i та/або V_{Zn} , що і обумовлює більшу інтенсивність цієї смуги.

Після відпалу цих зразків при температурі 550 °С впродовж 4 годин в атмосфері повітря зміни в спектрах ФЛ стали ще більш виразними (рис. 8). Особливо це стосується відносних змін інтенсивності окремих смуг ФЛ зразка Н8 у порівнянні з відповідними компонентами смуг ФЛ зразка Н6. Зокрема, після відпалу в зразку Н8 суттєво збільшилася інтенсивність прикрайової смуги ФЛ (~ 392 нм) і зменшилася інтенсивність жовто-зеленої смуги ~ 577 нм (2,12 еВ). Збільшення інтенсивності прикрайової смуги ФЛ зразка Н8 після відпалу пояснюється впорядкуванням кристалічної ґратки та зменшенням концентрації різних типів дефектів.

З іншого боку відпал зразка Н6 при подібних умовах не призводить до подібних змін в спектрі ФЛ, що може бути зумовлено накопиченням більшої кількості дефектів в процесі електролітичного синтезу, впродовж якого напрямок струму в електроліті не змінювався і була відсутня мембрана.

Фотолюмінесценцію ZnO у діапазоні 430–460 нм часто пов'язують з вакансіями кисню або/та міжвузлями цинку [5]. Для перевірки цієї гіпотези

було проведено насичення електроліту киснем. Продування повітря через електроліт в процесі синтезу ZnO призводить до збільшення в ньому розчиненого повітря і, відповідно кисню, що, в свою чергу, зменшує кількість центрів в ZnO, пов'язаних з V_O , які можуть зумовлювати жовто-зелену смугу ФЛ [5]. Крім того, останні призводять до росту інтенсивності смуги, пов'язаної з міжвузлями оксигену ($\lambda \sim 470$ нм).

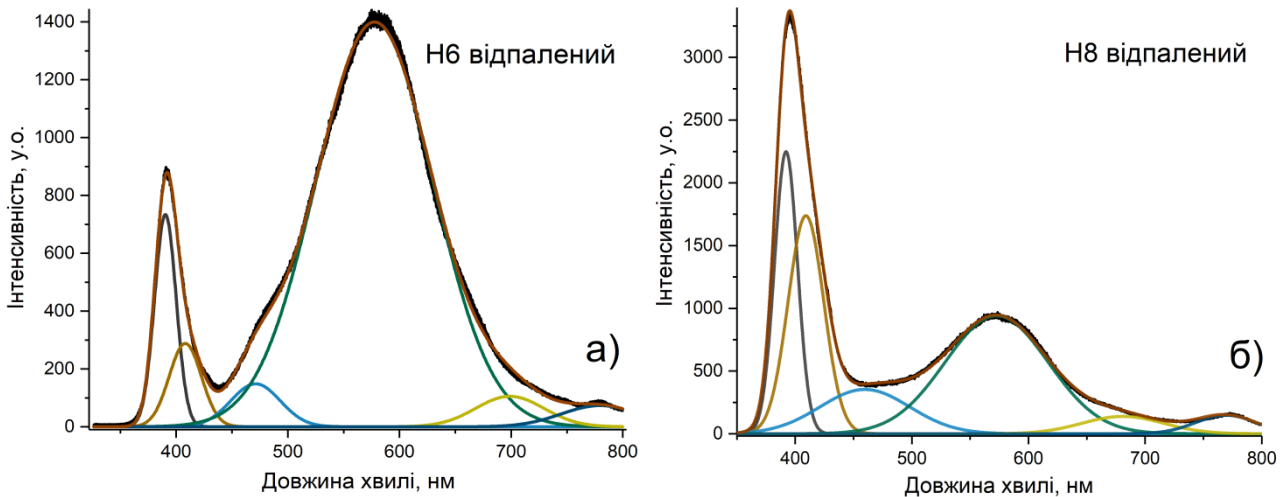


Рис. 8. Спектри ФЛ зразків Н6 (а) та Н8 (б), що були відпалені при 550°C впродовж 4 годин в атмосфері повітря. Спектри ФЛ цих зразків були отримані при збудженні лазерним випромінюванням з $\lambda = 325$ нм

Для дослідження впливу вбудовування атомів кисню в ґратку ZnO за рахунок збільшення концентрації кисню в електроліті в процесі продування через нього повітря на ФЛ синтезованого матеріалу (зразок Н14, без мембран), до експериментальної установки додавалася система прокачки повітря через розчин електроліту.

Спектр ФЛ зразка Н14 (рис. 9, а) відрізняється від інших зразків тим, що в ньому практично відсутня прикорйова смуга ФЛ, а інтенсивність домішкової жовто-зеленої (~ 570 нм) смуги невелика, водночас інтенсивність смуги ФЛ з максимумом 440 нм є максимальною в порівнянні з відповідними смугами ФЛ зразків, отриманих при інших однакових технологічних параметрах. Таке суттєве збільшення інтенсивності цієї (~ 440 нм) смуги ФЛ можна пояснити формуванням більшої долі гідроксиду у порівнянні з його вмістом в інших зразках. Цей висновок підтверджують і проведені рентгеноструктурні дослідження синтезованого порошку.

Після відпалу порошку ZnO, що був отриманий в процесі синтезу з продуванням повітря через електроліт (рис. 9, б), інтенсивність ФЛ прикорйової смуги перевищувала більше ніж у 10 разів інтенсивність ФЛ відповідних смуг інших зразків (в т.ч. Н6 та Н8), відпалених за однакових умов. При цьому спостерігається зменшення відносної інтенсивності смуги ФЛ з максимумом ~ 440 нм) та жовто-зеленої смуги (~ 570 нм).

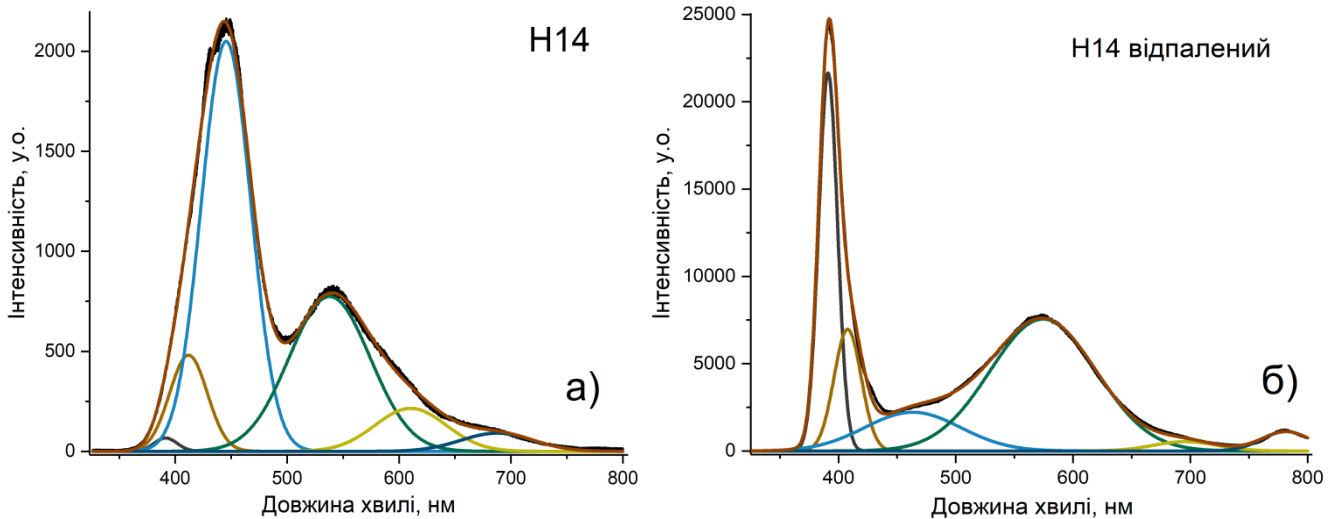


Рис. 9. Спектри ФЛ зразка Н14, отриманого в процесі продування повітря через електроліт: а) вихідного; б) після відпалу

Причиною високої інтенсивності прикрайової смуги ФЛ у зразку Н14 після відпалу може бути утворення кристалічно-досконалого ZnO з досить розвинутою поверхнею, що обумовлено термічним розкладом гідроксиду, який при таких температурах розкладається.

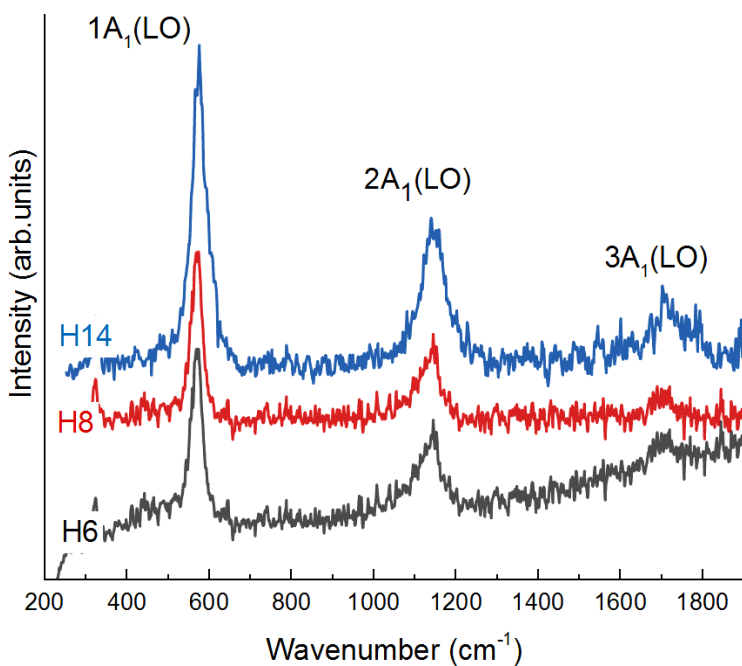


Рис. 10. Спектри КРС зразків Н6, Н8 та Н14

Ще один важливий висновок можна зробити з аналізу частотного положення основної моди в спектрах КРС, а саме, всім синтезованим НЧ ZnO притаманні незначні напруження розтягу. Цей результат добре корелює з даними РСА для цих зразків, встановлених методом Вільямсона – Холла.

Резонансні спектри КРС всіх синтезованих порошків (рис. 10) подібні до типових резонансних спектрів ZnO [6], в яких найбільшу інтенсивність має смуга з положенням максимуму при $570\text{--}573\text{ cm}^{-1}$, що відповідає оптичному фону $A_1(LO)$, та відповідні смуги другого ($\sim 1140\text{ cm}^{-1}$) та третього ($\sim 1710\text{ cm}^{-1}$) порядків.

Наявність у резонансних спектрах КРС більше трьох обертонів фону $A_1(LO)$, свідчить про високу якість кристалічної структури сформованого матеріалу після

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Методами рентгеноструктурних досліджень підтверджено, що розроблений електролітичний метод дозволяє отримувати високодисперсний напівпровідниковий матеріал на основі сполук цинку ZnO, ZnS та гідроцинкіту.

2. На основі рентгеноструктурних досліджень синтезованих наночастинок було встановлено, що синтезованому ZnO притаманна гексагональна структура вюртциту, ZnS – кубічна структура сфалериту та моноклінна для гідроцинкіту.

3. Аналіз СЕМ зображень ZnO НЧ, отриманих при різних технологічних параметрах, підтвердив вплив параметрів синтезу на морфологію та розміри НЧ, зокрема показано, що за певних умов можуть формуватися НЧ у формі гексагональних призм, голок, тетраподів, зіркоподібних (квіткоподібних) структур. Зниження температури синтезу НЧ приводить до зменшення їх розмірів, а збільшення температури до превалювання однієї із форм НЧ, зокрема гексогональних призм.

4. Методом Вільямсона – Холла встановлено, що для НЧ ZnO притаманні розтягуючі механічні напруження з середнім значенням $\sim 3 \cdot 10^8$ Па, а для ZnS – напруження стиску із середнім значенням $\sim 3,5 \cdot 10^8$ Па.

5. Зі спектрів поглинання колоїдного розчину синтезованих НЧ сульфід цинку визначено значення ширини забороненої зони, яке становить 3.72 еВ, на основі якої визначено середні значення розмірів НЧ, які становлять ~ 4.6 нм. Отримана величина корелює із розмірами НЧ ZnS, отриманих РСА рефлексів дифрактограм за методиками Шеррера ($D \sim 1.2$ нм) та Вільямсона – Холла ($D \sim 2.1$ нм).

6. Встановлено вплив збільшення концентрації кисню в електроліті на спектри ФЛ синтезованих НК ZnO, зокрема ріст інтенсивності смуги ФЛ з максимумом ~ 440 нм, який пояснюється збільшенням кількості дефектів пов'язаних з киснем та утворенням гідроцинкіту.

7. Продемонстровано, що відпал синтезованих НК ZnO приводить до зростання на порядок інтенсивності ФЛ внаслідок термічного розпаду гідроцинкіту до ZnO з розвинутою поверхнею, причому ширина УФ смуги ФЛ зменшується та відбувається її зміщення до характерних значень для ZnO – 392–395 нм.

8. Отримано люмінофор на основі нанокристалів ZnO, діапазон ФЛ якого покриває практично весь оптичний діапазон.

9. Методами РСА встановлено, що використання розчину натрію сульфід цинку як електроліту, призводить в процесі електролітичного синтезу до утворення суміші сульфід цинку та оксиду цинку із середніми розмірами 8,9 та 24,1 нм для ZnS та ZnO, відповідно. Встановлено, що відпал порошку із сформованими НЧ призводить до збільшення розмірів НЧ ZnS до 20,9 нм, водночас розміри частинок ZnO зменшуються до 15,3 нм. Такі зміни пояснено релаксацією механічних напружень стиску та розтягу у вихідних НЧ ZnS і ZnO, відповідно.

Список використаних джерел

1. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Göttingen Nachrichten*. 1918. P. 98–100.
2. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*. 1953. v. 1, no. 1. P. 22–31.
3. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*. 1968. vol. 3, no. 1. P. 37-46.
4. Brus L. E. Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of Chemical Physics*. 1984. vol. 80, no. 9. P. 4403–4409.
5. Djurišić A. B., Ng A. M. C., Chen X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in Quantum Electronics*. 2010. vol 34, no. 4. P. 191–259.
6. Vinogradov V. S., Dzhagan V. N., Zavaritskaya T. N. et al. Optical phonons in the bulk and on the surface of ZnO and ZnTe/ZnO nanowires in Raman spectra. *Physics of the Solid State*. 2012. vol. 54, no. 10. P. 2083–2090.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові статті, в яких опубліковано основні результати дисертації:

1. Гаєвський В. Р., Нечипорук Б. Д., Новоселецький М. Ю., Рудик Б. П. Електролітичний метод отримання наночастинок оксиду цинку. *Український фізичний журнал*. 2013. Т. 58, № 4. С. 388–391.
2. Рудик Б. П., Нечипорук Б. Д., Новоселецький М. Ю., Сяський В. А., Татарин Б. А. Використання методу Вільямсона–Холла для визначення розмірів наночастинок ZnO. *Журнал фізичних досліджень*. 2015. Т. 19, № 1/2. С. 1602 (4 с.).
3. Данілевська Н. Б., Мороз М. В., Нечипорук Б. Д., Новоселецький М. Ю., Рудик Б. П. Вплив технологічних режимів на фізичні властивості нанокристалів оксиду цинку, отриманих електролітичним методом. *Журнал фізичних досліджень*. 2016. Т. 20, № 3. С. 3612 (5 с.).
4. Данілевська Н. Б., Мороз М. В., Нечипорук Б. Д., Рудик Б. П. Отримання та властивості наноструктурованих ZnS та ZnO. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8, № 1. С. 01006.
5. Данилевская Н. Б., Лисица А. В., Мороз Н. В., Нечипорук Б. Д., Новоселецький Н. Е., Рудык Б. П. Получение нанокристаллов соединений цинка электролитическим способом, используя различные электролиты. *Журнал технической физики*. 2018. Т. 88, № 3. С. 422–426.
6. Лисица А. В., Мороз М. В., Нечипорук Б. Д., Рудик Б. П., Шамсутдинов Б. Ф. Фізичні властивості нанокристалів сполук цинку, отриманих електролітичним методом. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2021. Т. 22, № 1. С. 160–167.
7. Рудик Б. П., Нечипорук Б. Д., Коломис О. Ф., Стрельчук В. В., Джаган В. М., Юхимчук В. О. Оптичні властивості нанорозмірного оксиду цинку, отриманого електролітичним методом. *Науковий вісник Ужгородського*

університету. Сер. Хімія. 2021. Т. 45, № 1, С. 47–53.

Патенти:

1. Спосіб електролітичного одержання дрібнодисперсного оксиду цинку : пат. № 92078 Україна: МПК С22В19/00 С01G9/00. № а200812571; заявл. 27.10.2008; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18. 4 с.

Наукові праці апробаційного характеру:

1. Філоненко В. В., Рудик Б. П., Нечипорук Б. Д., Новоселецький М. Ю., Лаворик Ю. П. Отримання порошків та колоїдних розчинів оксиду цинку електрохімічним методом. *Теорія і практика сучасного природознавства* : зб. наук. праць. Херсон, 2007. С. 85–87.

2. Рудик Б. П., Філоненко В. В., Хільчук Ю. М. Проведення рентгеноструктурного аналізу мікропроб. *Фізика неупорядкованих систем* : матеріали IV Міжнародної наукової конференції. Львів, Україна, 14–16 жовтня 2008. С. 144–147.

3. Рудик Б. П., Філоненко В. В., Бялицька Ю. С. Дослідження седиментації неорганічної компоненти цинкової мазі виробництва підприємства «Фарматон». *Наука, освіта, суспільство очима молодих* : матеріали II Міжнародної конференції. Рівне, Україна, 13–14 травня 2009. С. 149.

4. Gaevskyi V. R., Nechiporuk B. D., Novoselets'kyi N. Yu., Rudyk B. P. Electrochemical fabrication of Zinc oxide nanoparticles. *Physics of disordered systems* : proceedings of V International conference. Lviv, Ukraine, 14–16 October 2013. P. 155.

5. Рудик Б. П., Мороз М. В. Методи визначення розмірів наночастинок цинку аналізом рентгенівського профілю. *Актуальні проблеми фундаментальних і прикладних досліджень* : матеріали Міжнародної інтернет-конференції молодих учених та студентів. Луцьк, Україна, 27–28 січня 2015. С. 111–114.

6. Рудик Б. П., Мороз М. В. Електролітичне отримання ZnO. *Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали «РНАОПМ 2016»* : матеріали VIII Міжнародної наукової конференції. Луцьк-Світязь, Україна, 1–4 червня 2016. С. 165–168.

7. Рудик Б. П., Мороз М. В., Нечипорук Б. Д. Вплив електроліту на синтез наночастинок. *Актуальні проблеми фундаментальних наук «АПФН-2017»* : матеріали IX міжнародної наукової конференції. Луцьк-Світязь, Україна, 1–5 червня 2017. С. 117–120.

8. Рудик Б. П., Мороз М. В. Синтез наночастинок сполук цинку. *Лашкар'євські читання 2018* : матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників. Київ, Україна, 4–6 квітня 2018. С. 39–40.

9. Гаєвська С. Г., Мороз М. В., Нечипорук Б. Д., Рудик Б. П. Вплив електроліту і термічної обробки на фізичні властивості нанокристалів сполук цинку. *Актуальні проблеми фундаментальних наук «АПФН-2019»* : матеріали

III міжнародної наукової конференції. Луцьк-Світязь, Україна, 1–5 червня 2019. С. 87–90.

10. Мороз М. В., Нечипорук Б. Д., Новоселецький М. Ю., Рудик Б. П., Сидорчик О. Вплив температури електроліту на отримання нанокристалів сполук цинку. *Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали* : матеріали X міжнародної наукової конференції. Луцьк-Світязь, Україна, 25–29 червня 2020. С. 80–83.

11. Джаган В. М., Мороз М. В., Нечипорук Б. Д., Рудик Б. П. Габітус нанокристалів оксиду цинку отриманих електролітичним методом. *Актуальні проблеми фундаментальних наук «АПФН-2021»* : матеріали IV міжнародної наукової конференції. Луцьк-Світязь, Україна, 1–5 червня 2021. С. 89–91.

12. Рудик Б. П., Нечипорук Б. Д., Коломис О. Ф., Стрельчук В. В., Джаган В. М., Юхимчук В. О. Оптичні властивості нанорозмірного оксиду цинку, отриманого електролітичним методом. *Актуальні проблеми фундаментальних наук «АПФН-2021»* : матеріали IV міжнародної наукової конференції. Луцьк-Світязь, Україна, 1–5 червня 2021. С. 101–103.

АНОТАЦІЯ

Рудик Б.П. Структурні, оптичні та морфологічні властивості низьковимірних сполук ZnO та ZnS, отриманих електролітичним методом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці методики отримання порошкоподібних нанорозмірних кристалів ZnO та ZnS методом електролітичного синтезу та дослідженню їх властивостей. Продемонстровано, що розроблений метод дозволяє отримувати низьковимірні напівпровідникові структури різного хімічного складу та морфології без використання складного обладнання та дорогих матеріалів. В роботі досліджено структурні, оптичні та морфологічні властивості нанокристалів (НК) ZnO та ZnS при варіюванні технологічних параметрів синтезу. Детально вивчено вплив на отримані матеріали температури синтезу при варіюванні останньої від кімнатної до 100°C, концентрацій електроліту і густини струму в процесі їх синтезу. Методами рентгеноструктурного аналізу встановлено структуру отриманих НК, визначено їх розміри, проведено оцінки наявних в них механічних напружень. На основі досліджень синтезованих НК методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) вивчено їх форму та встановлено розміри, що дозволило провести порівняння зі значеннями, отриманими іншими (непрямими) методами. СЕМ дослідження дозволили виявити кореляцію між морфологією НК та технологічними параметрами синтезу. Проведено оптичні дослідження колоїдних розчинів із НК ZnO та ZnS, зокрема отримано спектри поглинання, на основі яких, розраховано значення ширин забороненої зони (E_g). Отримані

розміри НЧ, що визначалися за величиною їх E_g , корелюють з даними рентгеноструктурного аналізу. Встановлено вплив збільшення концентрації кисню в електроліті на спектри ФЛ синтезованих НК ZnO, зокрема ріст інтенсивності смуги ФЛ з максимумом ~ 440 нм, який пояснено збільшенням кількості дефектів пов'язаних з киснем та утворенням гідроцинкиту. Продемонстровано, що відпал синтезованих НК ZnO приводить до зростання на порядок інтенсивності ФЛ внаслідок термічного розпаду гідроцинкиту до ZnO з розвинутою поверхнею, причому ширина УФ смуги ФЛ зменшується та відбувається її зміщення до характерних значень для ZnO – 392–395 нм. Методом диференціально-термічного аналізу визначені зміни фазового складу отриманого матеріалу, зареєстровано розклад гідроцинкиту на ZnO, вуглекислий газ та воду. Отримано та проаналізовано спектри синтезованих НК методом раманівського розсіяння світла, який підтвердив формування ZnO НК та їх високу кристалічну досконалість після додаткового термічного відпалу при $\sim 550^\circ \text{C}$.

Ключові слова: електролітичний синтез, нанокристали, оксид цинку, сульфід цинку, рентгеноструктурний аналіз, розміри нанокристалів, фотолюмінесценція, раманівські спектри, фонони.

ABSTRACT

Rudyk B. P. Structural, optical, and morphological properties of low-dimensional ZnO and ZnS compounds obtained by electrolytic method. – Qualifying scientific work of the manuscript.

The dissertation for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (doctor of philosophy) in the specialty 01.04.10 "Physics of solid state". – V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of the method of obtaining powdered nanosized ZnO and ZnS crystals by the method of electrolytic synthesis and the study of their structural, optical, and morphological properties. The influence of the synthesis temperature on the obtained materials from the room temperature up to 100°C , electrolyte concentrations, and current density in the process of their synthesis was studied in detail.

X-ray diffraction study has confirmed that the developed electrolytic method produces highly dispersed semiconductor material of ZnO, ZnS, and hydrozincite. Based on X-ray diffraction analysis (XRD), it was found that the synthesized ZnO has a hexagonal structure of wurtzite, ZnS is in cubic structure of sphalerite and a monoclinic structure was determined for hydrozincite.

Scanning electron microscopy (SEM) analysis of ZnO nanoparticle (NP) formed at different technological parameters confirmed the influence of synthesis parameters on NP morphology and size. In particular, it is shown that depending on the synthesis conditions the NPs can acquire the form of hexagonal prisms, needles, tetrapods, star-shaped (flower-like) structures. Decreasing the temperature of NP

synthesis leads to a decrease in NP size while increasing the growth temperature results in the prevalence of one of the forms of NP, in particular hexagonal prisms.

It was established by the Williamson – Hall method that tensile mechanical stresses with an average value of $\sim 3 \cdot 10^8$ Pa are characteristic of ZnO NPs, and compressive stresses with an average value of $\sim 3.5 \cdot 10^8$ Pa are characteristic of ZnS. From the absorption spectra of the colloidal solution of the synthesized zinc sulfide NPs, the value of the optical band gap was determined to be 3.72 eV. Based on this value the average NP size of ~ 4.6 nm was determined. The obtained value correlates with the sizes of ZnS NPs obtained from the analysis of XRD reflexes methods of Scherrer ($D \sim 1.2$ nm) and Williamson – Hall ($D \sim 2.1$ nm).

The effect of increasing the oxygen concentration in the electrolyte on the photoluminescence (PL) spectra of ZnO NCs is established. In particular, the intensity increase for the PL band with a maximum of about 440 nm is observed, which is explained by the increase in the number of oxygen-related defects and hydrozincite formation. It is shown that annealing of synthesized NC ZnO at 550° C leads to an increase of the PL intensity by order of magnitude, which is attributed due to thermal decomposition of hydrozincite into ZnO with a well-developed (porous) surface, as well as to narrowing of the UV PL band and its shift to values characteristic for ZnO, ~ 392 – 395 nm. The method of differential thermal analysis confirmed the changes in the phase composition of the obtained material during thermal annealing, in particular, the decomposition of hydrozincite into ZnO, carbon dioxide, and water was registered.

X-ray diffraction method showed that the use of sodium sulfide solution as an electrolyte in the process of electrolytic synthesis leads to the formation of a mixture of sulfide and zinc oxide with average sizes of 8.9 and 24.1 nm for ZnS and ZnO NPs, respectively. It was found that annealing of the powder with formed NPs leads to an increase in the size of the ZnS NPs to 20.9 nm, while the size of ZnO NPs decreases to 15.3 nm. Such changes are explained by the relaxation of mechanical compressive and tensile stresses in the initial ZnS and ZnO, respectively.

The Raman scattering spectra of synthesized NCs were analyzed, which also confirmed the formation of ZnO NCs and their high crystalline perfection after additional thermal annealing at 550° C.

As for the practical use of the results obtained in the dissertation, we can summarize the following. It is shown that the intensity of both UV and visible components of PL in ZnO NC can be significantly tuned by controlling the concentration of defects associated with oxygen. For this purpose, it is necessary to vary the intensity of air (oxygen) flux through the electrolyte in the course of synthesis. The correlations between the technological parameters of the synthesis and the physical properties of the formed NPs have been established, which can be used by technologists in the synthesis of materials with the required properties. A phosphor-based on ZnO NPs was obtained, the PL range of which covers almost the entire optical range

Keywords: electrolytic synthesis, nanocrystals, zinc oxide, zinc sulfide, X-ray diffraction analysis, nanocrystalline dimensioning, photoluminescence, Raman spectra, phonons.

Підписано до друку 29.07.2021 р. Формат 60×90¹/₁₆.
Ум.-друк. арк. 0,9. Тираж 100 прим.
Зам. № 5548.

*Видавець і виготовлювач
Національний університет
водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028.*

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного
реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції РВ № 31 від 26.04.2005 р.*