

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Рудик Юрій Васильович

УДК 535.34; 535.37; 537.226.1;
238.95; 539.216.2; 243.27.062

**ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ,
ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕПЛОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ОКСИДУ ЦИНКУ**

01.04.10 — фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Львів — 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла фізичного факультету у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Капустяник Володимир Богданович,
завідувач кафедри фізики твердого тіла, директор
Науково-технічного і навчального центру
низькотемпературних досліджень Львівського
національного університету імені Івана Франка.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник **Гомоннай Олександр Васильович**
(завідувач відділу матеріалів функціональної
електроніки Інституту електронної фізики НАН
України, м. Ужгород).

доктор фізико-математичних наук, професор
Мягкота Степан Васильович (завідувач кафедри
фізики та інженерної механіки, Львівського
національного аграрного університету).

Захист відбудеться «__»_____ 2018 р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 у Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005 м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий «__»_____ 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.051.09
доктор фіз.-мат. наук _____

Ровенчак А. А.

Актуальність теми. На сьогоднішній день оксид цинку (ZnO) викликає щоразу більше зацікавлення у науковій спільноті як перспективний матеріал для застосувань в різних галузях діяльності людини. Незважаючи на те, що оксид цинку активно досліджують з 40-х років минулого століття, зацікавлення цим матеріалом і надалі не згасає. До традиційних робіт, що стосувалися отримання високоякісних монокристалів, епітаксійних шарів на основі ZnO, додаються нові перспективні напрями, такі як дослідження властивостей наноструктурованого оксиду цинку та його практичне застосування.

Оксид цинку з великою, як для напівпровідника, шириною забороненої зони (3,4 eV) і значною енергією зв'язку екситона — 60 meV, може бути перспективним для створення УФ-випромінювачів, спін-функціональних приладів, газових сенсорів, елементів “прозорої” електроніки тощо. До переваг цього матеріалу можна також віднести його низький енергетичний поріг оптичного нагнітання, радіаційну та біологічну стійкість. У сукупності ці властивості роблять оксид цинку ідеальним кандидатом для застосування у різноманітних пристроях функціональної електроніки.

Зважаючи на це, тема дисертаційної роботи, присвяченої вивченню оптико-спектральних, теплопровідних, електрофізичних і абсорбційних властивостей наноструктурованих матеріалів на основі ZnO, дослідженню особливостей їхньої структури, морфології поверхні, процесів рекомбінації і передачі енергії, розмірних ефектів, що безпосередньо впливають на характеристики приладів функціональної електроніки і нелінійної оптики, створених на їхній основі, є без сумніву актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана у лабораторіях Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень, кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету та Науково-навчального центру “Фрактал” Львівського національного університету імені Івана Франка. Значну частину результатів отримано в рамках виконання робіт з держбюджетних тем Ф 49/425-2013 “Нові перспективні композитні системи на основі полімерів і нанокристалів фероїків та оксиду цинку для потреб функціональної електроніки” (номер державної реєстрації 0113U006200), Нт-10П “Багатофункціональні монокристалічні, композитні і наноструктуровані матеріали на основі широкозонних фосфорів і фероїків” (номер державної реєстрації 0115U003254), Нт-31П “Інженерія багатофункціональних композитних наноструктурованих матеріалів для електроніки і лазерної техніки” (номер державної реєстрації 0116U001540).

Мета роботи полягала у цілеспрямованій модифікації оптико-спектральних, електричних, теплопровідних та абсорбційних властивостей оксиду цинку шляхом пониження розмірності системи і змін технологічних процесів для отримання ефективних багатофункціональних матеріалів для оптоелектронних та сенсорних пристроїв.

Щоб досягнути поставленої мети, розв'язувались такі **задачі**:

- модифікація існуючих технологій отримання наноструктурованих систем на основі оксиду цинку;
- встановлення оптимальних умов для вирощування тонких плівок оксиду цинку з оптимальними властивостями;
- вивчення морфології поверхні досліджуваних об'єктів методами растрової електронної мікроскопії;
- дослідження природи і найважливіших параметрів фото- та електролюмінесценції, впливу вакуумування на спектр фотолюмінесценції;
- дослідження ультрафіолетової лазерної емісії;
- вивчення природи і параметрів теплопровідності в мікро- і нанокмползитах на основі оксиду цинку;
- створення прототипів світловипромінювальних та сенсорних пристроїв на основі наноструктурованого ZnO.

Об'єкти дослідження: тонкоплівкові та наноструктуровані матеріали на основі оксиду цинку, прототипи світлодіодів та хімічних сенсорів.

Предмет дослідження: розмірні ефекти, механізми змочування, теплопровідності, випромінювання світла, особливості оптико-спектральних і електрофізичних властивостей досліджуваних матеріалів, зумовлені особливостями структури, модифікацією морфології поверхні і розмірності досліджуваних матеріалів.

Наукова новизна одержаних в дисертаційній роботі результатів полягає у тому, що вперше:

1. Встановлено, що використання нанопорошку ZnO замість мікропорошку в термопасті, виготовленій на основі цього матеріалу, є причиною прояву квантового розмірного ефекту, який приводить до істотного зростання величини коефіцієнта теплопровідності.

2. Вивчено вплив вакуумування на параметри фотолюмінесценції і загасання фотовідгуку нанодротів та наностержнів ZnO без будь-якої переважаючої орієнтації та обґрунтовано можливість застосування таких структур в детекторах ультрафіолетового випромінювання.

3. На основі невпорядкованих наноструктур оксиду цинку, отриманих шляхом електроосадження з водного розчину, створено прототип світлодіода з оптимізованими характеристиками на основі гомопереходу, який випромінює біле світло і може бути використаний як самостійне джерело світла.

4. Реалізовано випадкову лазерну генерацію в області 388 нм в новому типі матеріалів — масиві мікропризм ZnO, вирощених на кремнієвих підкладках з парової фази.

5. Досліджено вплив змін морфології поверхні при бомбардування іонами аргону або контрольованому ультрафіолетовому опроміненні на змочуваність мікроструктур ZnO та час переходу від супергідрофобного до супергідрофільного стану.

Практичне значення отриманих результатів. Цінність отриманих результатів, викладених у роботі, насамперед пов'язана з дослідженням властивостей наноструктур на основі ZnO, отриманих з використанням дешевих методів синтезу. Зокрема, запропоновано технології отримання наноструктур оксиду цинку із заданими розмірами і формою елементів (нанооктапеди, наностержні, нонодроти, мікропризми) з досить хорошою відтворюваністю. Наноструктури такого типу можна використовувати у функціональній електроніці для виготовлення напівпровідникових пристроїв, а також хімічних сенсорів для військової, медичної та біотехнічної галузей.

Синтезовані наноструктури ZnO з *p*-типом провідності для застосування в резистивних сенсорах аміаку. Перевагами розроблених газових сенсорів на основі наноструктур ZnO порівняно з детекторами на основі нанопорошку ZnO є технологічність, стійкість і міцність, а також змога виявляти достатньо низькі концентрації газу.

Розроблені прототипи світлодіодів на основі наноструктур оксиду цинку без явного напрямку орієнтування. Результати досліджень підтверджують наявність у зразків гомопереходу, що є свідченням значного прогресу в створенні не тільки матеріалу на основі ZnO з *p*-типом провідності, але й реальних пристроїв на його основі. Такий результат лежить в основі істотного збільшення ККД світлодіодів без зміни величини робочих напруг.

Отримані дані підтверджують, що екситонна емісія, може бути використана для реалізації ефективної лазерної генерації в ZnO внаслідок вищої енергії зв'язку екситона (60 меВ) порівняно з іншими широкозонними напівпровідниками.

Продемонстровано ефективність застосування методу математичного моделювання для створення фільтра з оптимальною спектральною характеристикою. Показано, що цей метод є актуальним для оптимізації технологічних процесів різного типу, залежних від великого числа змінних факторів.

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

Спільно з професором Капустяником В. Б. обрано напрям досліджень, постановлено ключові завдання, а також обговорено експериментальні результати. Доцент Турко Б. В. надав допомогу в освоєнні технологій отримання наноструктурованих систем, дослідженні теплопровідності. У співпраці з інж. Рудиком В. П. проведено оптико-спектральні дослідження низки матеріалів на основі оксиду цинку. Інж. Серкіз Р. Я. надав допомогу в дослідженні зразків методами растрової електронної мікроскопії. У спільних роботах внесок автора в отриманні результати є переважаючим і полягає:

- для статті [1] — у постановці задачі, виготовленні зразків, підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту за участю співавторів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [2] — у постановці задачі, виготовленні зразків, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [3] — у постановці задачі, виготовленні зразків, проведенні експерименту за участю співавторів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів;
- для статті [4] — у постановці задачі, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [5] — у виготовленні зразків, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів;
- для статті [6] — в постановці задачі, проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів.

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

- Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering “OMEE-2014”, (Lviv, Ukraine, 2014);
- II Міжнародній дослідницькій і практичній конференції NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS “NANO-2014” (Львів, Україна, 2014);
- Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “ЛАШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ - 2015” з міжнародною участю (Київ, Україна, 2015);
- International Youth Science Forum “LITTERIS ET ARTIBUS” (Lviv, Ukraine, 2015);
- Науково-технічній конференції “ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА” (Суми, Україна, 2016);
- Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “ЛАШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ - 2016” з міжнародною участю (Київ, Україна, 2016);
- Міжнародній дослідницькій і практичній конференції NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS “NANO-2016” (Львів, Україна, 2016);
- Міжнародній конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА-2018”, (Львів, Україна, 2018).

За результатами роботи опубліковано загалом 6 статей у реферованих журналах: “Physica Status Solidi” (1 стаття), “Physical Surface Engineering” (1 стаття), “Optical Materials” (1 стаття), “Journal of Nano- and Electronic Physics” (1 стаття), “Journal of Surface Physics and Engineering” (2 статті) та

отримано патент на корисну модель: “Резистивний сенсор аміаку” №04688 (zareєстровано в Держреєстрі патентів України на корисні моделі 10.11.2016 р. Власник ЛНУ імені Івана Франка).

Публікації. Основний зміст дисертації викладено в 1 патенті на корисну модель, 6 наукових статтях, опублікованих у фахових журналах, та 8 тезах і матеріалах конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 141 сторінку, включаючи 52 рисунки, 6 таблиць та 2 додатки. У роботі використано 162 бібліографічні посилання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** до дисертації обґрунтовано актуальність і доцільність проведеного дослідження, вказано на зв'язок виконаних досліджень з держбюджетними науковими програмами, що виконувались на кафедрі. Сформульовано мету та основні завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність отриманих експериментальних результатів. Подано інформацію про публікації за матеріалами дисертації та апробацію результатів і висновків роботи. Обговорено структуру і обсяг дисертації.

Перший розділ носить оглядовий характер і присвячений висвітленню літературних відомостей про структуру, фізичні властивості та технології отримання об'єктів дослідження, а також аналізу характеристик прототипів оптоелектронних та сенсорних пристроїв, створених на основі наноструктур оксиду цинку. Особлива увага приділена оптико-спектральним властивостям оксиду цинку, зокрема дослідженню спектрів електролюмінесценції та випадкової лазерної генерації у цьому матеріалі.

У **другому розділі** описані методи отримання експериментальних зразків разом з методиками експериментального дослідження їхніх структурних, поверхневих, оптико-спектральних, електрофізичних та теплопровідних властивостей.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження теплопровідності мікро- і нанокомпозитів на основі оксиду цинку. Проаналізовано спектри поглинання та коефіцієнти теплопровідності досліджуваних матеріалів і на основі отриманих даних зроблено висновки про механізми теплопровідності.

Визначення коефіцієнта теплопровідності композитів здійснювалось методом радіального теплового потоку. Коефіцієнт теплопровідності α ($\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$) обчислювався за такою формулою:

$$\alpha = K \frac{\ln(r_1 / r_2)}{2 \pi l (T_1 - T_2)} UI, \quad (1)$$

де K — коефіцієнт, який враховує осьові втрати тепла через заглушки вимірної комірки (залежить від матеріалу заглушок; розраховувався за

еталонним зразком зі заздалегідь відомим коефіцієнтом теплопровідності); r_1 та r_2 — внутрішній та зовнішній радіуси циліндричного шару композита; T_1 і T_2 — температури внутрішньої та зовнішньої поверхонь шарів композита; l — довжина циліндричного шару композита; U — напруга на нагрівнику; I — сила струму в нагрівнику.

Визначення розміру наночастинок здійснювали на основі оптико-спектральних даних (рис. 1). Для визначення радіуса R наночастинок ZnO в композиті було використано вираз:

$$R (\text{нм}) = \frac{\sqrt{-26,23012 + \frac{10240,72}{\lambda_p (\text{нм})}}}{-6,3829 + \frac{2483,2}{\lambda_p (\text{нм})}}, \quad (2)$$

де $\lambda_p = 358$ нм — положення максимуму смуги екситонного поглинання ZnO.

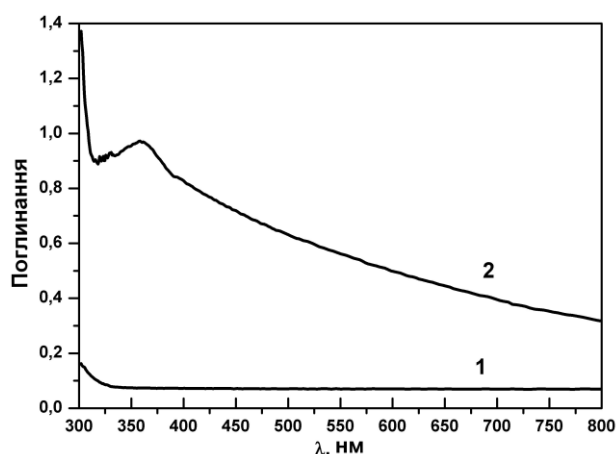


Рис. 1. Спектри поглинання, отримані за кімнатної температури: 1 — шару поліметилсилоксану товщиною приблизно 100 мкм, 2 — шару нанокompозита товщиною, меншою за 1 мкм

Середній радіус наночастинок ZnO виявився приблизно рівним 3 нм.

На основі проведених досліджень виявлено квантовий розмірний ефект в композитах на основі оксиду цинку, який полягає у збільшенні величини коефіцієнта теплопровідності термопасти при переході від мікропорошків до нанопорошків (табл.1).

Таблиця 1. Коефіцієнти теплопровідності для композитів з різними розмірами зерен порошку оксиду цинку

Розмір зерен	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)
50–60 мкм	0,8
1 мкм	1,1
3 нм	2,5

Продемонстровано, що розміри частинок у нанокompозиті (приблизно 3 нм) співмірні з борівським радіусом екситона (2 нм) [1], і є значно меншими за середню довжину вільного пробігу фононів (30 нм) [2] та довжину хвилі де Бройля для електронів у ZnO (14 нм) [3], що передбачає можливість реалізації балістичного механізму теплопровідності в таких системах.

У четвертому розділі дисертації наведені результати дослідження оптико-спектральних характеристик тонких плівок і наноструктур на основі оксиду цинку. Проінтерпретовано спектри ультрафіолетового та видимого свічення наноструктур. Досліджено вплив вакуумування на фотолюмінесценцію і загасання фотовідгуку нанодротів та наностержнів ZnO. Було визначено, що нанодроти мають діаметр 150–200 нм та довжину понад 5 мкм. Наностержні характеризуються однаковою довжиною — приблизно 1 мкм і середнім діаметром приблизно 200 нм.

Продемонстровано ефективність використання методу математичного моделювання для оптимізації технологічних процесів, оскільки отримано оптичний фільтр на основі тонких плівок оксиду цинку з оптимальною спектральною характеристикою.

Для досягнення оптимуму було проведено 20 експериментів (16 попередніх і 4 — за методом “крутого сходження”). При використанні звичайного методу, який би включав усі комбінації вибраних параметрів, кожен з яких набуває 4 значень, знадобилося б 64 досліди.

Досліджено спектр фотолюмінесценції наностержнів ZnO довжиною до 2 мкм. Встановлено відповідність між смугами свічення та відповідними механізмами, які є причиною появи цих смуг. Крім екситонної смуги в УФ ділянці спектру (рис. 2) виокремлено смугу з максимумом при 577 нм, пов’язану з переходом між донорно-акцепторними парами: гідроксиду (ОН⁻) та міжвузловим киснем O_i. Друга інтенсивніша смуга з максимумом при 701 нм є результатом донорно-акцепторного переходу ОН⁻ → O_{Zn}^{0/-} (іон гідроксиду → вакансія кисню) з енергією 1,77 еВ.

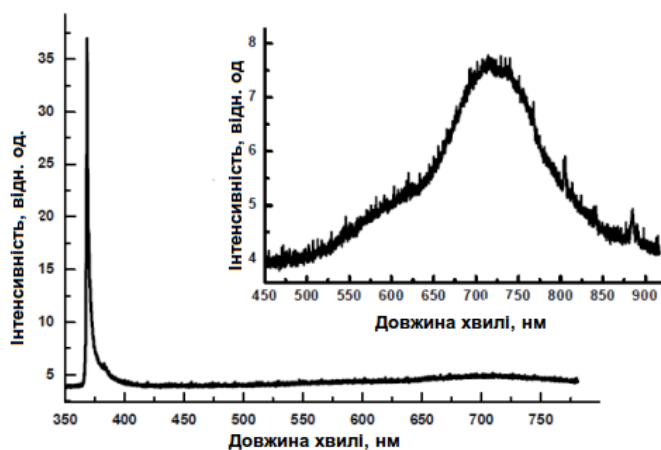


Рис. 2. Спектр фотолюмінесценції наностержнів ZnO при $T=11$ К. На вставці — довгохвильова ділянка спектру у збільшеному вигляді

Показано, що вакуумування істотно впливає на параметри фотолюмінесценції (рис. 3) і час загасання фотовідгуку нанодротів та

наностержнів ZnO. У випадку детектування ультрафіолетового випромінювання на довжині хвилі 360 нм, було встановлено, що час відновлення зразка з наноструктурами, вирощеними гідротермальним методом, є значно вищим, ніж у зразка з наноструктурами, вирощеними з парової фази (рис. 4).

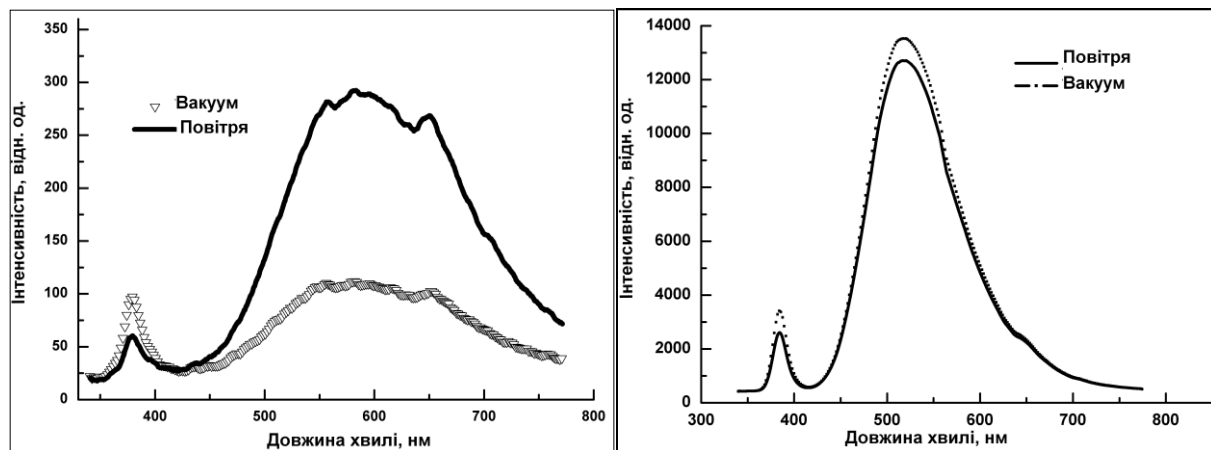


Рис. 3. Спектри фотолумінесценції ZnO нанодотів (ліворуч) і наностержнів (праворуч) у вакуумі і на повітрі

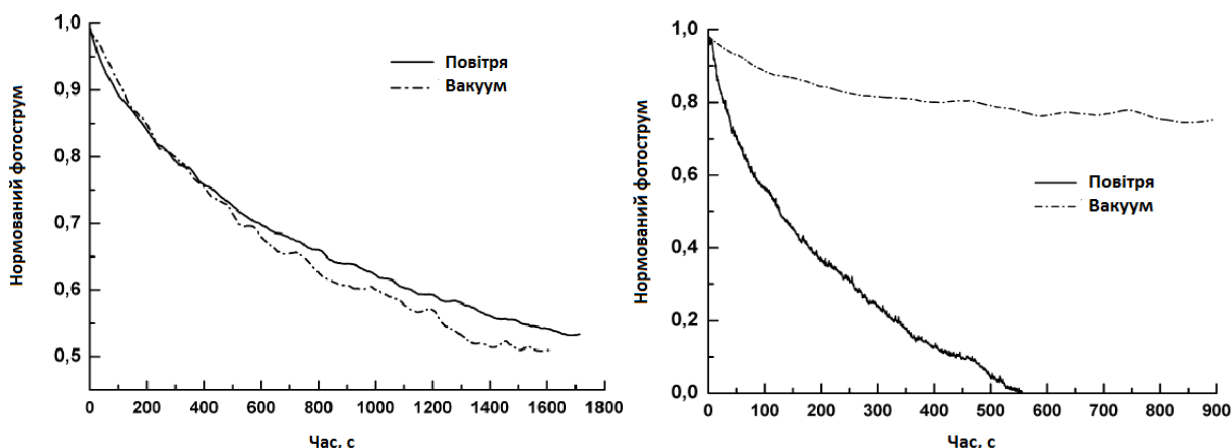


Рис. 4. Спадання фотовідгуку зразка з наностержнями (ліворуч) та нанодотами (праворуч) ZnO

Встановлено, що УФ-детектору на основі наностержнів ZnO притаманний значно більший час зростання до максимального значення фотоструму при освітленні порівняно з детектором на основі нанодотів ZnO. Великий час зростання є індикатором того, що пастки в наностержнях ZnO залучені в процес генерації фотоструму. Через значну концентрацію пасток в наностержнях ZnO час зростання до максимального значення фотоструму для них є більшим, ніж для нанодотів ZnO.

У п'ятому розділі дисертації розглянуто принцип роботи та результати дослідження характеристик прототипів оптоелектронних пристроїв. Описано технологію створення світлодіодів, що випромінюють у видимій області спектру. Як видно з рис. 5, виміряні при кімнатній температурі вольт-амперні

характеристики (ВАХ) світлодіода на основі структури ІТО/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист/Au/Ti чітко демонструють типові для *p*-*n*-переходу випрямляючі властивості. Результати досліджень підтверджують наявність у зразків гомопереходу, що свідчить про значний прогрес в отриманні ZnO з *p*-типом провідності.

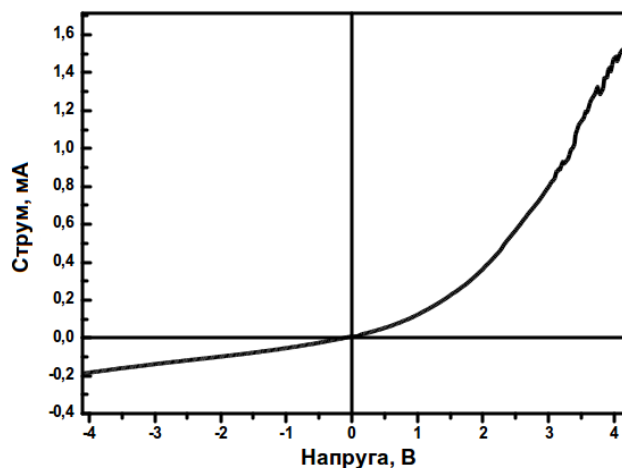


Рис. 5. ВАХ світлодіода на основі структури ІТО/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист/Au/Ti з гомопереходом

Дослідження спектрів люмінесценції свідчать, що випромінювання світлодіода формується кількома широкими смугами, в результаті накладання яких сприймається оком як біле світло (рис 6).

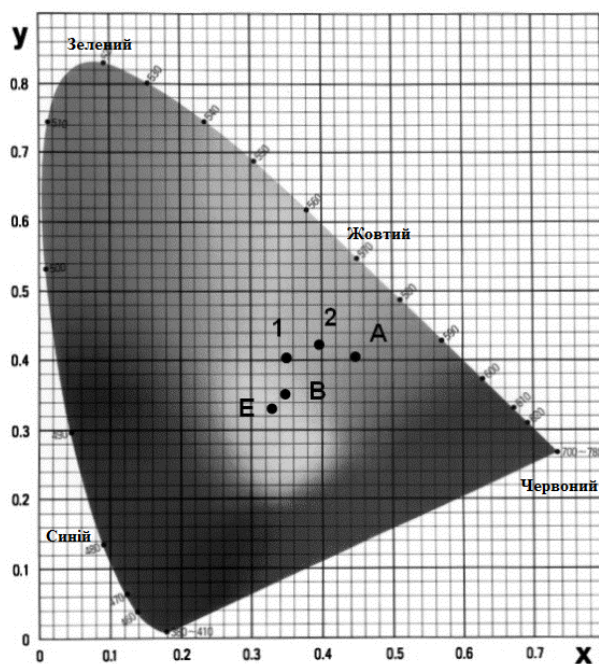


Рис. 6. Дані вимірювання кольорових координат світлодіодів на основі нанодотів ZnO з *p*-типом провідності: 1 — ІТО/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист/Au/Ti, 2 — ІТО/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист+PEDOT:PSS/Au/Ti

Реалізоване явище випадкової лазерної генерації на цілеспрямовано створених масивах мікропризм та нанодротів ZnO.

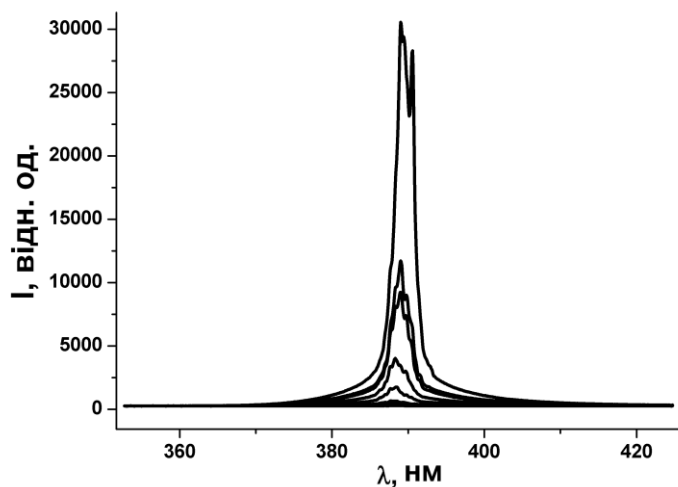


Рис. 7. Еволюція прикоряового спектру люмінесценції мікропризм ZnO, виміряна за кімнатної температури, при зростанні інтенсивності збудження, від 120 кВт см^{-2} до $1,3 \text{ МВт см}^{-2}$

Спектр випромінювання мікропризм ZnO за оптичного нагнітання $1,3 \text{ МВт см}^{-2}$ складався з двох максимумів при 388 нм і 390 нм (рис.7).

Для нанодротів ZnO вимушена ФЛ з'являється, починаючи з потужностей нагнітання 560 кВт см^{-2} як вузька лінія генерації з максимумом при 388 нм (FWHM 1,8 нм) (рис. 8).

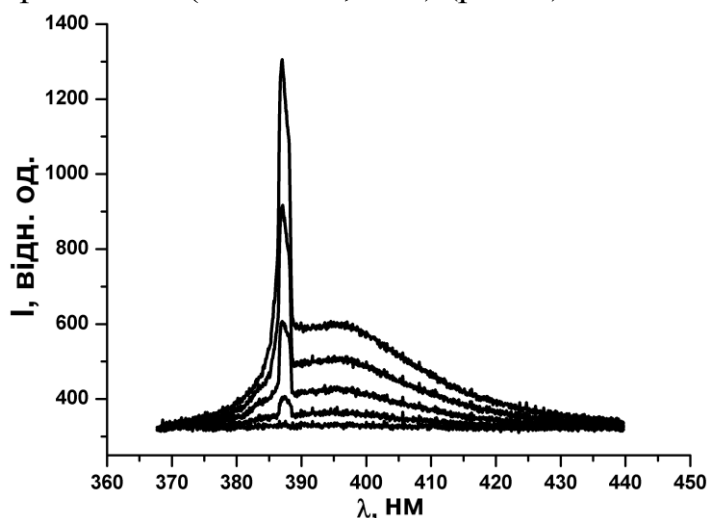


Рис. 8. Еволюція прикоряового спектру люмінесценції нанодротів ZnO, виміряна за кімнатної температури, при зростанні інтенсивності збудження, від 120 кВт см^{-2} до $1,2 \text{ МВт см}^{-2}$

Згідно з теоретичними розрахунками, лінія стимульованої люмінесценції, викликана рекомбінацією взаємодіючих за кімнатної температури екситонів, повинна мати максимум в діапазоні довжин хвиль світла 384-386 нм, а рекомбінацією електронно-діркової плазми — в діапазоні 393-397 нм [4-6]. Для наших зразків реалізується два механізми вимушеної фотолюмінесценції — відповідно викликаний рекомбінацією взаємодіючих за кімнатної температури екситонів з максимумом при 388 нм, а рекомбінацією електронно-діркової плазми — в околі 390 нм.

Зроблено висновки про зміну природи лазерної генерації залежно від методу отримання наноструктурованих систем. Когерентне випромінювання в мікропризмах ZnO може бути забезпечене двома основними механізмами. У першому випадку когерентність реалізується шляхом багаторазових

відбивань від кінцевих граней мікропризм, як у резонаторі Фабрі–Перо; у другому випадку — багаторазовим випадковим розсіянням на бічних поверхнях мікропризм. Для нанодротів оксиду цинку притаманний тільки варіант випадкової лазерної генерації.

У шостому розділі описано розроблення чутливих елементів резистивних сенсорів на основі наноструктур ZnO. Крім цього описано результати дослідження абсорбційних властивостей мікро- і наноструктур оксиду цинку та перспектив їхнього застосування як супергідрофобних матеріалів.

Дослідження процесів змочування на поверхні різних типів мікроструктур на основі оксиду цинку засвідчило, що зменшення кута змочування відбувалося повільніше під дією УФ-опромінення, ніж під час плазмової обробки, ймовірно, через зміну ширини забороненої зони внаслідок заліковування та подальших змін поверхні.

Досліджено вплив змін морфології поверхні при контрольованому ультрафіолетовому опроміненні (рис. 9) та бомбардуванні іонами аргону (рис. 10) на змочуваність для трьох типів мікроструктур на основі ZnO. Встановлено, що зразки з більшою шорсткістю поверхні та відношенням поверхні до об'єму мають значно більший кут змочування води та час переходу від супергідрофобного до супергідрофільного стану. Вищий ступінь гідрофобності є притаманним складним структурам оксиду цинку, що містять як мікро-, так і нанорозмірні елементи поверхневі.

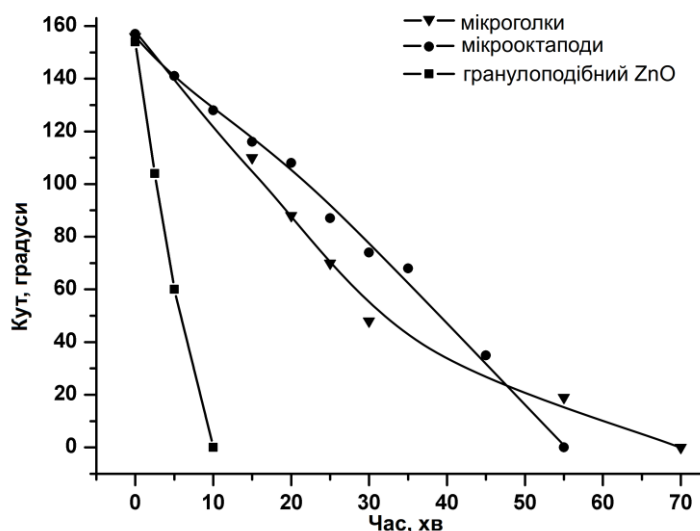


Рис.9. Зміна кута контакту води з часом при УФ-опроміненні для структур ZnO різної морфології

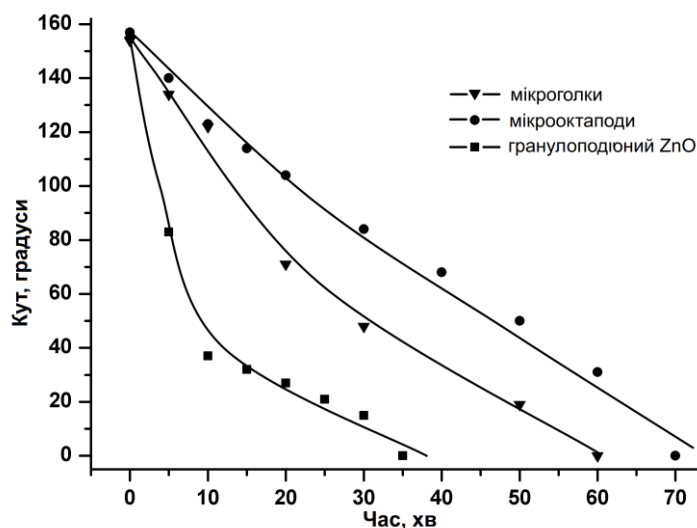


Рис. 10. Зміна кута змочування води з часом при низькоенергетичному іонному бомбардуванні аргоном для структур ZnO різної морфології

Створено технологію виготовлення ефективного резистивного сенсора аміаку, яка ґрунтується на застосуванні наноструктурованого ZnO. Це забезпечило збільшення величини робочої площі поверхні сенсора, що у свою чергу привело до зростання чутливості сенсора (рис. 11) та розширення його робочого температурного діапазону.

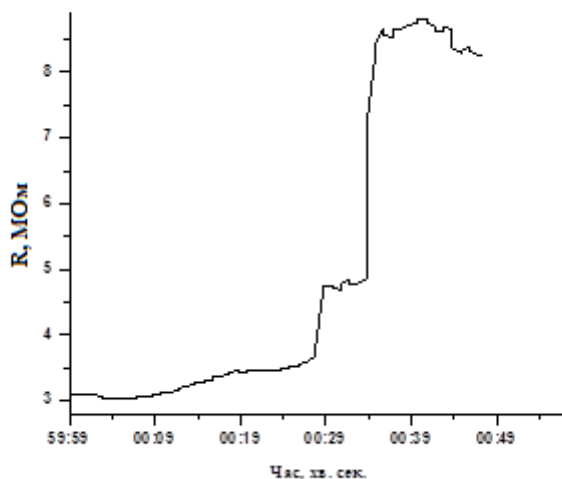


Рис.11. Часова залежність відгуку сенсора на основі наноструктур ZnO

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

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

1. Запропоновано при виготовленні термопаст замість мікрокомпозитів використовувати наноккомпозити на основі ZnO з розміром частинок приблизно 3 нм, що забезпечує істотне підвищення величини коефіцієнта теплопровідності внаслідок прояву квантового розмірного ефекту. Зважаючи на те, що розміри частинок у нанопорошку співмірні з екситонним радіусом Бора (2 нм) і є значно меншими за середню довжину вільного пробігу фононів (30 нм) і довжину хвилі де Бройля для електронів (14 нм) у ZnO, можна зробити висновок про істотну роль балістичної складової у механізмі теплопровідності у досліджуваних наноккомпозитах.

2. Створено світлодіоди на основі наноструктур оксиду цинку без явного напряму орієнтування. Підтверджено наявність у досліджуваних зразках гомопереходу, що свідчить про значний прогрес у створенні ZnO з *p*-типом провідності і закладає основу для істотного підвищення коефіцієнта корисної дії світлодіодів без підвищення робочих напруг.

3. Встановлено, що спектри електролюмінесценції створених світлодіодів складаються з кількох широких смуг, які в результаті накладання сприймаються оком як біле світло. Це свідчить про можливість безпосереднього використання цього пристрою як самостійного джерела світла без додаткового застосування люмінофорів.

4. Показано, що вакуумування істотно впливає на параметри фотолюмінесценції і час загасання фотовідгуку нанодротів та наностержнів ZnO. У випадку детектування ультрафіолетового випромінювання на довжині хвилі 360 нм, було встановлено, що час відновлення зразка з наноструктурами, вирощеними гідротермальним методом, є значно вищим, аніж у зразка з наноструктурами, вирощеними з парової фази. Напускання повітря незначно впливає на час релаксації фотоструму детектора з наностержнів, натомість у випадку детектора з нанодротів ZnO приводило до швидкого його зменшення.

5. Продемонстровано можливість реалізації лазерної генерації на масивах мікропризм та нанодротів ZnO в області 388 нм. Показано, що когерентне випромінювання в мікропризмах ZnO може бути забезпечене двома основними механізмами: випадковою лазерною генерацією, або багаторазовим відбиванням від кінцевих поверхонь мікропризм, в той час як у випадку нанодротів реалізується тільки перший з цих варіантів. Водночас для мікропризм ZnO виявлено два механізми вимушеної фотолюмінесценції — відповідно викликаний рекомбінацією взаємодіючих за кімнатної температури екситонів з максимумом при 388 нм, і рекомбінацією електронно-діркової плазми — в околі 390 нм.

6. Досліджено вплив змін морфології поверхні при бомбардуванні іонами аргону або контрольованому ультрафіолетовому опроміненні на змочуваність для трьох типів мікроструктур на основі ZnO. Встановлено, що зразки з більшою шорсткістю поверхні та відношенням поверхні до об'єму мають значно більший кут змочування води та час переходу від супергідрофобного до супергідрофільного стану. Вищий ступінь

гідрофобності є притаманним складним структурам оксиду цинку, що містять як мікро-, так і нанорозмірні елементи поверхневі.

7. Створено робочий прототип сенсора аміаку з оптимізованими параметрами шляхом використання наноструктурованого ZnO *p*-типу провідності, що забезпечило збільшення величини робочої площі поверхні сенсора, і відповідно, зростання чутливості сенсора та розширення його робочого температурного діапазону. Дослідження показали, що такий пристрій здатний фіксувати навіть мінімальні концентрації аміаку.

Перелік основних опублікованих праць за темою дисертації

1. Kapustianyk V. Effect of Vacuumization on the Photoluminescence and Photoresponse Decay of the Zinc Oxide Nanostructures Grown by Different Methods / V. Kapustianyk, B. Turko, V. Rudyk, Y. Rudyk, M. Rudko, M. Panasiuk, R. Serkiz // *Optical Materials*. — 2016. — V. 56. — P. 71-74.
2. Turko B. Thermal Conductivity of Zinc Oxide Micro- and Nanocomposites / B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, V. P. Rudyk, Y. V. Rudyk // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. — 2016. — V. 8, No 2. — P. 02004 – 02008.
3. Kapustianyk V. Room-Temperature Ultraviolet Laser Emission from ZnO Hexagonal Microprisms and Nanowires / V. Kapustianyk, B. Turko, Yu. Rudyk, V. Tsybulskyi, V. Rudyk, A. Vaskiv // *Physical Surface Engineering*. — 2015. — V. 13, No 2. — P.169–174.
4. Капустяник В. Б. Розроблення фільтрів ультрафіолету з використанням методу математичного моделювання В. Б. Капустяник, Б. І. Турко, Ю. В. Рудик, В. П. Рудик, А. П. Васьків, Л. Р. Топоровська // *Журнал фізики та інженерії поверхні*. — 2016. — Т. 1, No 4, С. 373–377.
5. Kapustianyk V. LEDs Based on *p*-type ZnO Nanowires Synthesized by Electrochemical Deposition Method / V. Kapustianyk, B. Turko, I. Luzinov, V. Rudyk, V. Tsybulskyi, S. Malynych, Yu. Rudyk, M. Savchak // *Phys. Status Solidi*. — 2014. — V. 11, No. 9. — P. 1501–1504.
6. Kapustianyk V. B. Superhydrophobic/Superhydrophilic Switching on the Surface of ZnO Microstructures Caused by UV Irradiation and Argon Ion Etching Process / V. B. Kapustianyk, B. I. Turko, Y. V. Rudyk, R. Y. Serkiz, U. R. Mostovyi // *Journal of Surface Physics and Engineering*. — 2016. — V. 1, No. 2. — P. 207–212.
7. Kapustianyk V. Room-Temperature Ultraviolet Laser Emission from ZnO Hexagonal Microprisms / V. Kapustianyk, B. Turko, Y. Rudyk, V. Tsybulskyi, V. Rudyk, V. Vaskiv // *Abstracts of International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering “OMEE-2014”*, Lviv, May 26-30, 2014, P. 179-180.
8. Turko B. I. Room - temperature Ultraviolet Laser Emission from ZnO Hexagonal Microprisms and Nanowires / B. I. Turko, V. S. Tsybulskyi, V. P. Rudyk, V. B. Kapustianyk, Yu.V. Rudyk, A. P. Vaskiv // *Abstracts of 2-nd International research and practice conference “NANOTECHNOLOGY*

- AND NANOMATERIALS” (NANO-2014), Lviv, August 27-30, 2014, P. 484.
9. Рудик Ю. В. Природа фотолюмінесценції наноструктур ZnO, отриманих методом електрохімічного осадження / Ю. В. Рудик, Б. І. Турко, В. П. Рудик, В.Б. Капустяник, Р. Я Серкіз., С. З. Малинич // Тези доп. Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “ЛІШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ — 2015” з міжнародною участю, Київ, Україна, 1-3 квітня 2015 р., С. 45.
 10. Rudyk Y. The Effect of Vacuumization on the Photoluminescence and Photoresponse Decay of ZnO Nanostructures Grown by Different Methods / Y. Rudyk, M. Rudko, B. Turko, V. Rudyk, M. Panasiuk, V. Kapustianyk, A. Vaskiv // Abstracts of International Youth Science Forum “LITTERIS ET ARTIBUS”, 26 – 28 November 2015, Lviv, UKRAINE, P. 294-295.
 11. Mostovyi U. R. Superhydrophobic/Superhydrophilic Switching on the Surface of ZnO Microstructures Caused by UV Irradiation and Argon Ion Etching Process / U.R. Mostovyi, Yu.V. Rudyk, B.I. Turko, V.V. Kapustianyk // Науково-технічна конференція “ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА”, Суми, 18-22 квітня 2016, Р. 88.
 12. Рудик Ю. В. Теплопровідність мікро- і нанокомпозитів на основі оксиду цинку / Ю.В. Рудик, Б.І. Турко, В.П. Рудик // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “ЛІШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ — 2016” з міжнародною участю, Київ, 6-8 квітня 2016 р., Україна, С. 35-36.
 13. Rudyk Y. V. Development of the Thin Film UV Filters Using Mathematical Modeling / Y.V. Rudyk, V. B. Kapustianyk, B. I. Turko, V. P. Rudyk, A. P. Vaskiv // Abstracts of International Research and Practice Conference “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2016), Lviv, August 24-27, 2016, P. 355.
 14. Рудик Ю. Електрофізичні та теплопровідні властивості композитів на основі нано- та мікропорошків оксиду цинку / Ю. Рудик, Б. Турко, Л. Топоровська, В. Капустяник // Тези доп. Міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА-2018”, Львів, Україна, 2018, С. D8.
 15. Турко Б. І., Серкіз Р. Я., Капустяник В. Б., Рудик Ю. В. Резистивний сенсор аміаку. Патент на корисну модель №04688, зареєстровано в Держреєстрі патентів України на корисні моделі 10.11.2016 р. Власник ЛНУ імені Івана Франка.

Перелік використаних джерел

1. Kapustianyk V. Exciton Spectra of the Nanostructured Zinc Oxide / V. Kapustianyk, M. Panasiuk, G. Lubochkova [et al.] // J. of Physical Studies. — 2008. — V. 12 — P. 2602-1-2602-6.
2. Gautam D. Thermoelectric Properties of Pulsed Current Sintered Nanocrystalline Al-Doped ZnO by Chemical Vapour Synthesis / D. Gautam,

- M. Engenhorst, C. Schilling [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2015. — V. 3. — P. 189–197.
3. Gavrilenko V. P. Some Aspects of Nanophysics / V. P. Gavrilenko // International Review of Atomic and Molecular Physics. — 2013. — V. 4. — P. 1–22.
 4. Ozgur U. Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices / U. Ozgur, Y. Alivov, C. Liu [et al.] // J. Appl. Phys. — 2005. — V. 98. — P. 041301.
 5. Gruzintsev A. Dependence of the Stimulated Luminescence Threshold in ZnO Nanocrystals on Their Geometric Shape / A. Gruzintsev, A. Redkin, C. Barthou // Semiconductors. — 2010. — V. 44. — P. 628-633.
 6. Chen Y. Enhanced Random Lasing in ZnO Nanocombs Assisted by Fabry–Perot Resonance / Y. Chen, Y. Chen // Optics Express. — 2011. — V. 19. — P. 8728-8734.

Анотація

Рудик Ю.В. Оптико-спектральні, електричні та теплопровідні властивості наноструктурованих матеріалів на основі оксиду цинку. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 “фізика напівпровідників і діелектриків” (10 — Природничі науки). — Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

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

В результаті дослідження теплопровідних властивостей в композитах на основі оксиду цинку виявлено квантовий розмірний ефект, який полягає у збільшенні величини коефіцієнта теплопровідності термопаста при переході від мікропорошків до нанопорошків.

Створено світлодіоди на основі гомопереходу, що свідчить про значний прогрес в отриманні ZnO з *p*-типом провідності. Внаслідок накладання широких смуг люмінесценції, випромінювання світлодіода сприймаються оком як біле світло. У масивах мікропризм і нанодротів на основі ZnO реалізована лазерна генерація в УФ області через два основні механізми: шляхом багаторазових відбивань від кінцевих граней мікропризм, як у резонаторі Фабрі–Перо, або багаторазового випадкового розсіяння на бічних поверхнях елементів наноструктур.

Створено ефективний резистивний сенсор аміаку на основі наноструктурованого ZnO.

Ключові слова: оксид цинку, наноструктури, теплопровідність, термопаста, фільтр ультрафіолетового випромінювання, фотолюмінесценція,

электролюминесценция, світлодіод, лазерна генерація, супергідрофобність, сенсор.

Аннотация

Рудик Ю.В. Оптико-спектральные, электрические и теплопроводные свойства наноструктурированных материалов на основе оксида цинка. — Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.10 "физика полупроводников и диэлектриков" (10 — Естественные науки). — Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2018.

Работа посвящена целенаправленной модификации оптико-спектральных, электрических, теплопроводных и абсорбционных свойств оксида цинка путем понижения размерности системы и изменений технологических процессов для получения эффективных многофункциональных материалов для оптоэлектронных и сенсорных устройств.

В результате исследования теплопроводных свойств в композитах на основе оксида цинка обнаружен квантовый размерный эффект, состоящий в увеличении коэффициента теплопроводности термопасты при переходе от микропорошков к нанопорошкам.

Созданы светодиоды на основе гомоперехода, что свидетельствует о значительном прогрессе в создании ZnO с *p*-типом проводимости. Вследствие наложения широких полос люминесценции, излучение светодиода воспринимаются глазом как белый свет. В массивах микропризм и нанопроводов на основе ZnO реализована лазерная генерация в УФ области посредством двух основных механизмов: путем многократных отражений от конечных граней микропризм, как в резонаторе Фабри-Перо, либо многократного случайного рассеяния на боковых поверхностях элементов наноструктур.

Создан эффективный резистивный сенсор аммиака на основе наноструктурированного ZnO.

Ключевые слова: оксид цинка, наноструктуры, теплопроводность, термопаста, фильтр ультрафиолетового излучения, фотолюминесценция, электролюминесценция, светодиод, лазерная генерация, супергидрофобность, сенсор.

Abstract

Rudyk Yu. V. Optical-spectral, Electric and Heat Conductivity Properties of the Nanostructured Materials Based on Zinc Oxide. — Manuscript copyright.

Thesis for the Candidate of Physical and Mathematical Sciences Degree (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 — Physics of Semiconductors and Dielectrics — Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2018.

The work is devoted to the purposeful modification of the optical-spectral, electric, heat conductivity and absorption properties of zinc oxide by means of lowering of system dimensionality and changes of the technological processes in

order to obtain the effective multifunctional materials for the optoelectronic and sensor devices.

In result of investigations of the heat conductivity properties in the composites based on zinc oxide it has been found the quantum confinement effect which appears as increasing of the heat conductivity of the thermal paste at transition from the micropowder to the nanopowder. It was shown that the sizes of the particles in the nanocomposite (nearly 3 nm) are commensurate with the Bohr exciton radius (2 nm) and are much lower in comparison with the mean free path of phonons (~ 30 nm) and the de Broglie wavelength for electrons (14 nm) in ZnO. Due to this it is convenient to consider the ballistic mechanism of the heat conductivity. It was shown that in the nanocomposite material based on zinc oxide the excitonic component of the heat conductivity is also considerable since the free excitons in zinc oxide are stable even at room temperature due to their large binding energy (60 meV) which is much more higher than in GaN (24 meV).

The effectiveness of the mathematical modeling methods employment for the optimization of the technological process was demonstrated since on the basis of zinc oxide thin films there was obtained the ultraviolet filter with an optimized spectral characteristic.

The photoluminescence spectra of ZnO nanorods with 2 μm length was investigated. The correspondence between the radiation bands and mechanisms explaining their appearance was proposed. Beside the exciton band in the UV spectral region there was detected the band with a maximum at 577 nm connected with the transition between the donor-acceptor pairs: of hydroxide (OH^-) and interstitial oxygen O_i with the energy of 2,15 eV. The second more intensive band with a maximum at 701 nm arises due to the donor-acceptor transition $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_{\text{Zn}}^{0/-}$ (ion of hydroxide \rightarrow oxygen vacancy) with the energy of 1,77 eV.

It has been shown that vacuumization considerably affects the photoluminescence parameters and decay time of the photoresponse of ZnO nanowires and nanorods. In the case of ultraviolet radiation at the wavelength of 360 nm detecting the recovery time for the samples with the nanostructures grown by the hydrothermal methods was found to be much higher in comparison with those for the sample with the nanostructures grown from the vapor phase.

It was shown that after evacuating of air till the pressure of 0.5 Pa and putting off the xenon lamp one could observe a slight increase of the recovery time for the detector with nanowires, whereas the same parameter for the detector with nanorods was not changed. Filling with air had a little impact on the photocurrent relaxation time for the detector with nanorods, and led to its rapid decrease in the case of the detector with ZnO nanowires.

It has been found that UV detector based on ZnO nanorods shows a much higher rise time of photocurrent value upon illumination in comparison with the detector with ZnO nanowires. The high rise time indicates that the traps in the ZnO nanorods are involved into the photocurrent generation process. Due to the significant concentration of traps in the ZnO nanorods, the corresponding photocurrent rise time value is larger than that of ZnO nanowires.

The light emitting diodes with optimized characteristics have been created. The performed investigations confirmed presence of the homojunction exhibiting the considerable breakthrough in creation of ZnO with *p*-type conductivity. Such an achievement would be considered as a basis for the considerable increase of the light emitting diodes effectiveness without increasing of the working voltage. The observed electroluminescence spectra of the created light emitting diodes were found to possess the broad multi-color emission bands that would be perceived by eye as a white light. This confirms possibility to apply such a device as autonomous light source without additional applications of the luminophores.

The laser generation was realized in the massifs of ZnO microprisms and nanorods in vicinity of 388 nm. The coherent feedback in ZnO microprisms can be provided by two basic mechanisms. In the first case the coherent feedback is provided by multiple reflections from the end facets of the microprisms serving as a Fabry–Perot resonator. In the second case, the coherent feedback is provided by multiple scattering events (random lasing from ZnO).

Investigations of the wettability processes on the surface of different types of microstructures based on zinc oxide testifies that reducing of the water contact angle is slower in the case of UV irradiation than under the plasma treatment, probably due to differences in the energy level delivered during treatment and the subsequent surface alteration. The dependence of the wettability for the three types of the microstructures on their surface morphology at ion etching and controlled ultraviolet irradiation was investigated. The samples with a larger surface roughness and surface-to-volume ratio were found to possess a considerably higher water contact angle and a time of transition from the superhydrophobic to the superhydrophilic state. The highest degree of hydrophobicity is exhibited by the complex ZnO structures, containing both micro- and nanoscaled surface features.

On the basis of existing prototype the effective resistive sensor of ammonia, based on application of nanostructured ZnO was created. Such an approach provided the developed working surface leading to increase of the sensor sensitivity and widening of its working temperature region.

Key words: zinc oxide, nanostructures, thermal conductivity, thermal paste, filters of ultraviolet radiation, photoluminescence, electroluminescence, light emitting diode, laser generation, superhydrophobic, sensor.