Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Рудик Юрій Васильович

УДК 535.34; 535.37;
537.226.1; 539.216.2

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____Ю.В. Рудик
(підпис)
Науковий керівник Капустяник Володимир Богданович, доктор фізико-математичних наук, професор

Львів-2018

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 термопасти при переході від мікропорошків до нанопорошків. Продемонстровано, що розміри частинок у нанокомпозиті (приблизно 3 нм) співмірні з борівським радіусом екситона (2 нм) і є значно меншими за середню довжину вільного пробігу фононів (30 нм) та довжину хвилі де Бройля для електронів в ZnO (14 нм), що передбачає можливість реалізації балістичного механізму теплопровідності в таких системах. Встановлено, що в нанокомпозитному матеріалі на основі ZnO складова екситонної теплопровідності також є значною, що зумовлено особливою стабільністю вільних екситонів в оксиді цинку навіть при температурах, вищих за кімнатну, завдяки великому значенню енергії їхнього зв’язку (60 меВ), котра є істотно вищою, аніж в GaN (24 меВ).

Продемонстровано ефективність використання методу математичного моделювання для оптимізації технологічних процесів, оскільки отримано

фільтр ультрафіолетового випромінювання на основі тонкої плівки оксиду цинку з оптимальною спектральною характеристикою.

Досліджено спектр фотолюмінесценції нанострижнів ZnO довжиною до 2 мкм. Встановлено відповідність між смугами свічення та механізмами, що є причиною виникнення цих смуг. Крім екситонної смуги в УФ ділянці спектру виокремлено смугу з максимумом при 577 нм, пов'язану з переходом між донорно-акцепторними парами гідроксиду (OH^-) та міжвузловим киснем O_i з енергією 2,15 еВ. Друга інтенсивніша смуга з максимумом при 701 нм є результатом донорно-акцепторного переходу $OH^- \rightarrow O_{Zn}^{0/-}$ (іон гідроксиду → вакансія кисню) з енергією 1,77 еВ.

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.

Виявлено, що після відпомповування повітря до тиску 0,5 Па і вимкнення ксенонової лампи, для детектора з нанодротів ZnO час відновлення збільшився, а час відновлення для детектора на основі наностержнів не змінився. Напускання повітря незначно впливає на час релаксації фотоструму детектора з наностержнів, натомість, у випадку детектора з нанодротів ZnO приводило до швидкого його зменшення.

Встановлено, що УФ-детектор на основі наностержнів ZnO виявив значно більший час зростання до максимального значення фотоструму при освітленні, порівняно з детектором на основі нанодротів 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, аніж для нанодротів ZnO.

Створено світлодіоди з оптимізованими характеристиками, що працюють в імпульсному режимі. Результати досліджень підтверджують наявність у зразків гомопереходу, що свідчить про значний прогрес у створенні ZnO з *p*-типом провідності. Такий результат закладає основу для істотного збільшення ККД світлодіодів без підвищення робочих напруг. Дослідження спектрів електролюмінесценції створених світлодіодів засвідчили, що вони 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.

У масивах мікропризм і нанодротів на основі ZnO реалізована лазерна генерація в області 388 нм. Когерентне випромінювання в мікропризмах ZnO може бути забезпечене двома основними механізми. У першому випадку когерентність реалізується шляхом багаторазових відбивань від кінцевих граней мікропризм, як у резонаторі Фабрі–Перо; у другому випадку — багаторазовим випадковим розсіянням (випадкова лазерна генерація в ZnO).

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 різницю у зміні ширини забороненої зони внаслідок заліковування та подальших змін поверхні.

Досліджено залежність змочуваності для трьох типів мікроструктур на основі ZnO від морфології поверхні та часу бомбардування іонами аргону чи контрольованого ультрафіолетового опромінення поверхні експериментальних зразків. 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 поверхні.

На основі уже існуючого прототипу створено ефективний резистивний сенсор аміаку, принцип роботи якого ґрунтується на застосуванні наноструктурованого ZnO. Це забезпечило збільшення величини робочої площі поверхні сенсора, що у свою чергу привело до зростання чутливості сенсора та розширення його робочого температурного діапазону.

Ключові слова: оксид цинку, наноструктури, теплопровідність, термопаста, фільтр ультрафіолетового випромінювання, фотолюмінесценція, електролюмінесценція, світлодіод, лазерна генерація, супергідрофобність, 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 Physics and Mathematics 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 thermopaste 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 in ZnO (14 nm). 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 mkm length were investigated. The correspondence between the radiation bands and mechanisms explaining their appearance was proposed. Besides 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 $OH^- \rightarrow O_{Zn}^{0/-}$ (ion of hydroxide → 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 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 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 massive of ZnO microprisms-nanostructures 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, thermopaste, filters of ultraviolet radiation, photoluminescence, electroluminescence, light emitting diode, laser generation, superhydrophobic, sensor.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. — Vol. 56. — P. 71-74.
2. 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. — Vol. 8, No 2. — P. 02004 – 02008.
3. 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. — Vol. 13, No 2. — P.169–174.
4. 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, № 4. — С. 373–377.
5. 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. — Vol. 11, No. 9. — P. 1501–1504.
6. 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. — Vol. 1, No. 2. — P. 207–212.
7. 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.

8. 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.
9. 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.
10. Природа фотолюмінесценції наноструктур ZnO, отриманих методом електрохімічного осадження / Ю. В. Рудик, Б. І. Турко, В. П. Рудик, В.Б. Капустяник, Р. Я Серкиз., С. З. Малинич // Тези доп. Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання — 2015” з міжнародною участю, Київ, Україна, 1-3 квітня 2015 р., С. 45.
11. 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.
12. 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.B. Kapustianyk // Тези доп. Науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка”, Суми, 18-22 квітня 2016, P. 88.
13. 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 “Лашкарьовські читання — 2016” з міжнародною участю, Київ, 6-8 квітня 2016 р., Україна, С. 35-36.
14. 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.

15. 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.

ЗМІСТ

ВСТУП 17

РОЗДІЛ 1.
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ 25

1.1 Кристалічна структура та фізичні властивості монокристалів ZnO…..... 25

1.1.1 Кристалічна структура монокристалів ZnO..... 25

1.1.2 Фізичні властивості монокристалів ZnO……..... 27

1.2 Технології вирощування і особливості наноструктур на основі ZnO..…….....…..…….....…..……..…..... 30

1.3 Основні напрями застосування наноструктур ZnO..……..…..... 35

1.3.1 Люмінесцентні властивості наноструктур ZnO та перспективи їхнього застосування..... 35

1.3.2 Оптико-електронні пристрої з високими НЛО коефіцієнтами..... 35

1.3.3 Сенсори на основі наноструктур оксиду цинку…….. 36

1.3.4 Світловипромінювальні пристрої на основі ZnO……..... 37

1.3.5 Випадкова лазерна генерація у наноструктурах оксиду цинку…… 41

Висновки до розділу 1…...……..... 45

РОЗДІЛ 2.
МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ 46

2.1 Метод високочастотного магнетронного розпилення для отримання тонких плівок ZnO..……..……..... 46

2.2 Метод отримання наноструктур оксиду цинку з парової фази..... 48

2.3 Гідротермальний метод синтезу наноструктур оксиду цинку..... 49

2.4 Технологія синтезу наноструктур оксиду цинку електрохімічним методом..……..... 49

2.5 Вимірювання оптико-спектральних властивостей матеріалів…..... 52

2.6 Методи електронної мікроскопії.……..... 53

2.7 Визначення товщини плівок еліпсометричним методом…….... 54

РОЗДІЛ 3.
ТЕПЛОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ 57

3.1 Отримання наноструктур оксиду цинку для створення термопасти……..……..……..……..... 57

3.2 Визначення коефіцієнта теплопровідності……..... 58

3.3 Механізми теплопровідності в нанокомпозитних матеріалах на основі ZnO……..…..... 61

Висновки до розділу 3……..…….. 66

РОЗДІЛ 4.
ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ З РІЗНОЮ РОЗМІРНІСТЮ 67

4.1 Розроблення фільтрів ультрафіолетового випромінювання з використанням методу математичного моделювання ……..... 68

4.2 Природа фотолюмінесценції у видимій і ближній УФ областях ... 74

4.3 Вплив вакуумування на фотолюмінесценцію і загасання фотовідгуку наноструктур ZnO, вирощених різними методами .. 80

Висновки до розділу 4……..……... 86

РОЗДІЛ 5.
ПРОТОТИПИ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ ПРИСТРОЇВ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ 88

5.1 Світловипромінювальні діоди на основі нанодротів ZnO з *p*-типом провідності…….. 88

5.1.1 Технологія отримання нанодротів з *p*-типом провідності. Принципова схема світлодіода..... 88

5.1.2 Характеристики світлодіода..... 90

5.2 Ультрафіолетова лазерна емісія з гексагональних мікропризм і нанодротів ZnO за кімнатної температури ….....……..……... 96

5.2.1 Технологія отримання та морфологія поверхні досліджуваних зразків..... 96

5.2.2 Характеристики досліджуваних зразків..... 98

Висновки до розділу 5…..……...……... 104

РОЗДІЛ 6.
СУПЕРГІДРОФОБНІ І СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРО- І НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO 106

6.1 Мікро- і наноструктури оксиду цинку як перспективні супергідрофобні матеріали…..…….…..…..... 106

6.2 Механізми перемикання від гідрофобного до гідрофільного стану..... 110

6.3 Резистивний сенсор аміаку на основі наноструктурованого ZnO.. 114

Висновки до розділу 6……..……..…… 117

ВИСНОВКИ 119

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 121

Додаток А. Патент на корисну модель “Резистивний сенсор аміаку”.. 138

Додаток В. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації…… 139

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

MOCVD – метал-органічне хімічне парове осадження;

НЛО – нелінійно-оптичний;

НЧ – наночастинка;

ВЧ – високочастотний;

LED – light-emitting diode (світловипромінювальний діод);

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

УФ – ультрафіолетовий;

CVD – chemical vapour deposition (хімічне парове осадження);

ФЛ – фотолюмінесценція;

Silar – successive ionic layer adsorption and reaction;

FWHM – півширина дифракційної лінії максимуму;

Скорочені позначення хімічних формул та полімерів

ITO – In_2O_3+SnO;

PEDOT – полі-3,4-етилен-діоксізіофен;

PMMA – поліметилметакрилат;

PSS – стирол-сульфонат;

ПМС – поліметилсилоксан.

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогоднішній день оксид цинку (ZnO) викликає щоразу більше зацікавлення у наукової спільноти 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 еВ) і значною енергією зв'язку екситона — 60 меВ, 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, присвячена 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, темами. Ця 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.

Для досягнення 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 нанокомпозитах на основі оксиду цинку;
- створення прототипів світловипромінювальних та сенсорних пристроїв на основі наностуктурованого ZnO.

Об’єктами дослідження є 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 результатів. У результаті експериментальних досліджень структури, оптико-спектральних, теплопровідних та гідрофобних властивостей досліджуваних об’єктів уперше отримано такі наукові результати:

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 бомбардуванні 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 (нанооктаподи, 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 напряму 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 великої кількості 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 інженером Рудиком В. П. проведено оптико-спектральні дослідження низки матеріалів на основі оксиду цинку. Інженер Серкіз Р. Я. надав допомогу в дослідженні зразків методами растрової електронної мікроскопії. У спільних роботах внесок автора в отримані результати є переважаючим і полягає:

- для статті [42] — у постановці задачі, виготовленні зразків, підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту за участю співавторів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [55] — у постановці задачі, виготовленні зразків, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [67] — у постановці задачі, виготовленні зразків, проведенні експерименту за участю співавторів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів.
- для статті [75] — у постановці задачі, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.
- для статті [78] — у виготовленні зразків, проведенні експерименту , аналізі та інтерпретації отриманих результатів.
- для статті [144] — 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 (зареєстровано в Держреєстрі патентів України на корисні моделі 10.11.2016 р. Власник ЛНУ імені Івана Франка).

Структура та об'єм 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 155 бібліографічних посилань.

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.

Третій розділ присвячений дослідженню 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.

У четвертому розділі наведені результати дослідження оптико-спектральних характеристик наноструктур на основі оксиду цинку, зокрема фотолюмінесценції. Проінтерпретовано спектри ультрафіолетового та видимого свічення наноструктур. Досліджено вплив вакуумування на фотолюмінесценцію і загасання фотовідгуку нанодротів та наностержнів ZnO.

П'ятий розділ присвячений створенню та дослідженню властивостей прототипів світловипромінювальних пристроїв. Результати досліджень характеристик світлодіодів підтверджують наявність у них гомопереходу. Дослідження спектрів люмінесценції свідчать, що випромінювання світлодіода формується кількома широкими смугами, в результаті накладання яких сприймаються оком як біле світло.

Реалізоване явище випадкової лазерної генерації на цілеспрямовано створеному масиві мікропризм та нанодротів ZnO. Зроблено висновки про

зміну природи лазерної генерації залежно від методу отримання наноструктурованих систем.

Шостий розділ містить опис розробок 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.

РОЗДІЛ 1
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ

1.1. Кристалічна структура та фізичні властивості монокристалів ZnO

1.1.1. Кристалічна структура монокристалів ZnO

Оксид цинку, як і більшість бінарних напівпровідників групи AII-BVI, може кристалізуватись як у кубічній (цинкова обманка), так і в гексагональній (вюрцит) структурі, де кожен аніон оточений чотирма катіонами у вершинах тетраедра. Таке тетраедричне оточення є типовим для ковалентного зв'язку sp^3. Водночас хімічні зв'язки в таких матеріалах значною мірою також мають йонний характер. Оксид цинку є напівпровідником, ступінь йонності якого набуває проміжного значення порівняно з ковалентними та йонними напівпровідниками [1].

При нормальних умовах термодинамічно стабільною кристалічною фазою є вюрцит (*B*4), кристалічна структура якого зображена на рис. 1.1. Окрім вюрциту можливі структури цинкової обманки (*B*3), котра може бути отримана шляхом вирощування ZnO на підкладках кубічної симетрії та кам'яної солі (*B*1), яка реалізується при відносно високих тисках [1].

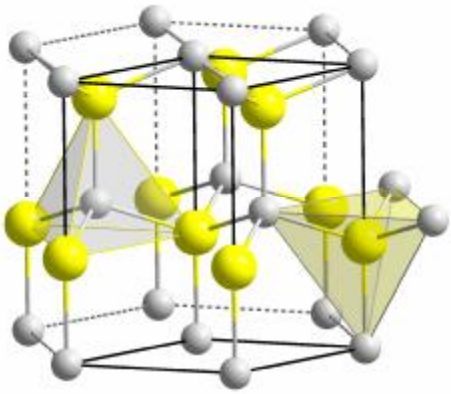


Рис. 1.1. Гексагональна структура вюрциту ZnO. Атоми кисню зображені кулями більшого розміру [1]

Структура вюрциту характеризується гексагональною елементарною коміркою і двома параметрами ґратки — *a* і *c* у співвідношенні *c*/*a*=1,633, і належить до просторової групи C^4_{6v} або $P6_3mc$. Структура складається з двох взаємопроникаючих, гексагональних, щільно упакованих підґраток, кожна з яких складається з одного типу атомів. Підгратки зміщені одна відносно одної в напрямі осі *c* на величину *u*=3/8=0,375 (в ідеальній структурі вюрциту), де параметр *u* визначає довжину зв'язку у напрямі, паралельному до осі *c,* в одиницях *c*. Кожна підґратка містить чотири атоми в елементарній комірці, і атом одного типу (II-ї групи), оточений чотирма атомами другого типу (IV-ї групи), розташованими у вершинах тетраедра, і навпаки. Це тетраедричне оточення є причиною полярної симетрії вздовж гексагональної осі. Ця полярність відповідає за низку властивостей ZnO, в тім числі, ріст, травлення, генерацію дефектів, наявність п'єзоелектричного ефекту, спонтанну поляризацію, нелінійну поляризацію другого порядку тощо. Слід відзначити, що у реальному кристалі ZnO структура вюрциту може бути дещо відмінною від ідеального тетраедричного оточення — зміною співвідношення *c/a* або параметра *u* [1].

Параметри ґратки напівпровідника переважно залежать від таких чинників: концентрації вільних електронів, концентрації чужорідних атомів і дефектів і різниці їхніх йонних радіусів по відношенню до заміщеного атома, зовнішніх напружень (наприклад, зумовлених підкладкою), температури. Для структури вюрциту ZnO параметри ґратки при кімнатній температурі були визначені експериментально та шляхом теоретичних розрахунків, що добре корелюють між собою. Параметр ґратки *a* знаходиться в межах 3,2475-3,2501 Å, а параметр *c* в межах 5,2042-5,2075 Å. Ці дані були одержані в ранніх дослідженнях і проаналізовані у [2]. Відношення *c/a* та параметр *u* змінюються в дещо ширшому діапазоні — з 1,593 до 1,6035 Å та з 0,383 до 0,3856 Å, відповідно. Таке відхилення від структури ідеального кристалу вюрциту може бути зумовлене стабільністю ґратки і ступенем йонності.

Точкові дефекти, такі як атоми цинку у міжвузлях і кисневі вакансії, дислокації також збільшують параметри ґратки [2].

1.1.2. Фізичні властивості монокристалів ZnO

Монокристал ZnO зі структурою вюрциту характеризується температурою плавлення 1975°C [1] та густиною 5,606 г/см^3. На елементарну комірку в цій структурі припадає чотири атоми, які можуть дати 12 фононних мод. Вивчення цих мод є важливим для розуміння термічних, електричних та оптичних властивостей кристалу. До них відносяться: одна поздовжна акустична (*LA*), дві поперечні акустичні (*TA*), три поздовжні оптичні (*LO*) і шість поперечних оптичних (*TO*) віток. Вітки A_1 і E_1 активні як в інфрачервоному спектрі, так і в комбінаційному розсіюванні світла (КРС), в той час як вітки E_2 (неполярні) активні лише в КРС. Мода E_2^{low} пов'язана виключно з коливаннями йонів цинку, а мода E_2^{high} — з коливаннями лише йонів кисню. Вітки B_1 є завжди неактивними. Фононні моди в ZnO інтенсивно досліджувались та моделювались [1]. В таблиці 1.1 подано перелік експериментальних значень для основних фононних мод, що спостерігаються при 300 К [3].

Таблиця 1.1. Експериментально визначені основні фононні моди кристала ZnO зі структурою вюрциту при 300 К

Фононна мода	Хвильове число, см$^{-1}$
E_2^{low}	101
E_2^{high}	437
$TO(A_1)$	380
$LO(A_1)$	574
$TO(E_1)$	591

Електричні властивості ZnO істотно залежать від якості зразків. ZnO є напівпровідником *n*-типу, в якому концентрація основних носів заряду складає ~10^{16} $см^{-3}$. Схеми застосування ZnO в значній мірі визначаються домішками і дефектами. Як штучно введені донорні домішки застосовують: H, Al, Ga, In; акцепторними домішками слугують: N, P, As, Sb. Власними дефектами виступають міжвузлові атоми цинку, кисневі та цинкові вакансії. Енергія зв'язку екситона (60 меВ) є однією з найважливіших причин, що пояснюють привабливість оксид цинку як матеріалу для оптоелектронних застосувань [1].

Кристалічний ZnO є доволі м'яким матеріалом з твердістю в діапазоні 5 ГПа з пластичною глибиною проникнення 300 нм (для зрізу кристалу ZnO *c*-орієнтації) [4]. Твердість кристала залежить від його орієнтації. Зріз ZnO *a*-орієнтації є значно м'якшим — його твердість складає близько 2 ГПа з пластичною глибиною проникнення 50 нм [5]. Епітаксійно вирощений на сапфірі ZnO є дещо твердішим, ніж відповідний аналог монокристала, і характеризується твердістю ~5,7 ГПа для *c*-орієнтованих епітаксійних шарів [5]. Таке підвищення твердості зумовлене присутністю шару підкладки, який протидіє механізму зсуву вздовж основних площин.

Важливою особливістю ZnO є притаманний йому п'єзоелектричний ефект. Компоненти п'єзоелектричного тензора для ZnO за величиною співмірні і навіть більші за відповідні значення для GaN чи AlN. Це означає, що оксид цинку може бути вірогідним кандидатом для застосування у пристроях на основі матеріалів зі значним електромеханічним зв'язком. Низка досліджень, як практичних, так і теоретичних, проведена з метою визначення трьох п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ik} для структури вюрциту ZnO [6].

Висока стійкість до лазерного випромінювання (640-750 $мДж/см^2$) передбачає широке використання ZnO у лазерній оптиці. Крім цього, радіаційна стійкість ZnO до протонного опромінення порядку МеВ робить його ідеальним кандидатом для застосувань в космічній техніці [7].

Оксид цинку відноситься до напівпровідників з прямим міжзонним переходом з максимумом валентної зони і мінімумом зони провідності в тій

самій точці зони Бриллюена при $\boldsymbol{k}$=0 (так звана точка *Г*). Зона провідності формується незаселеними 4*s*-станами йона Zn^{2+} або розрихленими sp^3-гібридними станами. Валентна ж зона формується за рахунок заселених 2*p*-орбіталей йона O^{2-} або зв'язаних sp^3-орбіталей і розщеплюється під впливом гексагонального кристалічного поля і спін-орбітальної взаємодії на три рівні (*A*, *B* та *C*) [8]. Це розщеплення схематично зображено на рис. 1.2. Як відомо з [3], підзони *A* та *C* володіють симетрією $Г_7$, в той час як *B* характеризується симетрією $Г_9$.

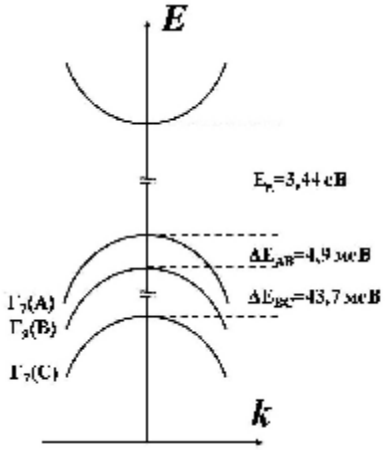


Рис. 1.2. Схематична енергетична діаграма розщеплення валентної зони ZnO на три підзони *A*, *B* і *C* внаслі
док дії кристалічного поля та спін-орбітальної взаємодії [8]

Ширина забороненої зони є температурно-залежною і в діапазоні температур 0-300 К описується співвідношенням [6]:

$$E_g(T) = E_g(T=0)\frac{5{,}05\times10^{-4}\ \ T^2}{900-T}, \qquad (1.1)$$

Оптичні властивості напівпровідника тісно пов'язані зі структурою енергетичної зони і динамікою ґратки. Внутрішні оптичні переходи відбуваються між електронами у зоні провідності і дірками у валентній зоні, включаючи екситонні ефекти внаслідок кулонівської взаємодії. Екситони у свою чергу поділяються на вільні та зв'язані (локалізовані) екситони. У

високоякісних кристалічних матеріалах з низькою концентрацією домішок поряд з основними рівнями можуть проявлятися збуджені рівні вільних екситонів. Екситонні властивості тісно пов'язані з домішками чи дефектами, котрі переважно утворюють дискретні електронні стани в енергетичній зоні, впливаючи на процеси оптичного поглинання і випромінювання. Екситони можуть локалізуватись на нейтральних або заряджених донорах чи акцепторах [6].

Оптичні переходи в ZnO досліджувались різними експериментальними методиками, в тому числі, за оптичним поглинанням, пропусканням, відбиванням, рефракцією, а також методами еліпсометрії, фотолюмінесценції, катодолюмінесценції тощо. Спектр пропускання ZnO характеризується широкою областю прозорості у видимій ділянці спектру і краєм поглинання у близькій УФ області (близько 3,3-3,4 еВ), зумовленим прямим міжзонним переходом. Дослідження спектрів поглинання епітаксійних плівок ZnO, вирощених на підкладках із сапфіру, дали змогу визначити ширину забороненої зони та енергію зв'язку екситона [9].

Типовий спектр фотолюмінесценції оксиду цинку *n*-типу, отриманий при низьких температурах, характеризується екситонними смугами, що відповідають донорно-акцепторним парам, локалізованим на донорах чи акцепторах екситонам, фононними репліками, пов'язаними з поздовжніми оптичними фононами, а також широкою зеленою смугою випромінювання. Природа широкої зеленої смуги фотолюмінесценції досі не є достатньо вивченою. Її природу пов'язують з присутніми у структурі ZnO домішками і власними дефектами [3].

1.2. Технології вирощування і особливості наноструктур на основі ZnO

Матеріали на основі наноструктурованого ZnO викликають значне зацікавлення завдяки їхнім унікальним властивостям, які знаходять

використання в електроніці, оптиці та фотоніці. Зі зменшенням характерних розмірів структурних елементів матеріалу з'являються нові електричні, механічні, хімічні та оптичні властивості внаслідок поверхневих чи квантових розмірних ефектів. ZnO є універсальним матеріалом для отримання різних типів наноструктур: наностержнів [12], нанотрубок [13], нанострічок [14], тетраподів [15] тощо.

Вирощування шаблонних наноструктур з певною орієнтацією є важливим для прикладних застосувань. Методом вирощування з парової фази з використанням каталізаторів, які ініціювали і супроводжували ріст, успішно отримано орієнтовані нанодроти ZnO на твердих підкладках [16]. Існують й інші техніки вирощування вертикально орієнтованих наностовпчиків ZnO без використання каталізаторів [17]. У методі вирощування з парової фази, зазвичай, використовують горизонтальну муфельну піч, у яку поміщається алюмінієва або кварцова трубка [18]. Газ-носій вводять з одного боку трубки і відпомповують назовні з іншого кінця трубки, поблизу якого розміщують підкладку. Вихідний матеріал розміщують в алюмінієвому човнику, який розташовують в центральній зоні трубки, де температура є найвищою. Існує залежність типу експериментальних зразків від температур підкладки та човника з вихідним матеріалом. В методі вирощування нанодротів оксиду цинку з парової фази як каталізатори використовують Au, Fe і Sn. Просторовий розподіл каталітичних частинок на поверхні підкладки і їхні розміри визначають густину і діаметр наностовпчиків. Ріст наностовпчиків у напрямі, нормальному до підкладки, можна задати шляхом вибору оптимального співвідношення сталих ґратки підкладки і ZnO.

Регулюючи час росту у методі вирощування з парової фази, автори статті [19] при використанні як каталізатора острівкової плівки золота отримали нанодроти ZnO завдовжки до 10 мкм. Діаметр цих нанодротів був у діапазоні від 20 нм до 150 нм, при цьому 95 % нанодротів мали діаметр у межах 70-100 нм. Дисперсія діаметра була зумовлена неоднаковим розміром нанокластерів Au.

В роботі [17] описаний метод метал-органічної парофазної епітаксії для отримання нанодротів ZnO. Їх вирощували на сапфірових підкладках за T=400 ^{0}C без металічних каталізаторів, які, зазвичай, потрібні в інших методах синтезу. Середній діаметр наностовпчиків, отриманих методом MOCVD, не перевищував 25 нм, і був значно меншим від середнього значення діаметра наностовпчиків (50-100 нм), вирощених іншими методами [19]. Окрім цього, нанодроти мали дуже добру вертикальну спрямованість, а у спектрі їхньої фотолюмінесценції була високоінтенсивна вузька екситонна смуга при 3,29 еВ і надзвичайно слабка — при 2,5 еВ.

В роботі [20] повідомлялося про вирощування наноголок ZnO на кремнієвих підкладках методом хімічного парового осадження. Діаметри вершин голок були в межах 20-50 нм. Методом електронної мікроскопії встановлено, що наноголки є однорідними кристалами, вирощеними вздовж кристалографічного напряму [0001]. Висока густина струму емісії і висока стабільність роблять такі наноголки багатообіцяючим матеріалом для польово-емісійних електронних пристроїв, зокрема, плоскопанельних дисплеїв.

В роботі [21] виготовили світлодіод на основі вертикальних нанодротів ZnO, вирощених електроосадженням з водного розчину на скляних підкладках, вкритих шаром SnO_2 і легованих фосфором. Перед електроосадженням ріст нанодротів (100-200 нм в діаметрі і 2 мкм завдовжки) протікає при електронній інжекції з верхнього шару SnO_2 плівки, що забезпечує добрий електронний контакт між SnO_2 і ZnO. Проміжок між нанодротами було заповнено полістирином і вкрито шаром полі-3,4-етилен-діоксізіофену (PEDOTy) товщиною 0,5-1,5 мкм, який слугував контактом *p*-типу до вершин нанодротів. Наприкінці осаджувався вакуумним випаровуванням шар золота товщиною 100 нм, який забезпечував контакт типу бар’єра Шоткі для інжекції дірок. Електролюмінесценція зразка спостерігалась при порозі напруги 10 В і густині струму з вершин нанодротів приблизно 100 мА/см^2. Як у спектрі фотолюмінесценції з непокритих нанодротів, так і в спектрі електролюмінесценції спостерігалася широка смуга

дефектної природи при 620 нм. Окрім цього, спостерігалось слабке прикрайове ультрафіолетове свічення при 384 нм. Світлодіод з ZnO нанодротів стабільно працював на протязі години.

Нанопояси ZnO ростуть вздовж кристалографічного напряму [0110] з передньою і задньою плоскими поверхнями ±(2110) і боковою поверхнею ±(0001) [22]. В роботі [22] виростили нанопояси завдовжки від 50 нм до 300 нм і шириною від 10 нм до 30 нм. Для досліджень квантового розмірного ефекту використали ультрамалі нанопояси з середньою шириною 5,5 нм, вирощені при наявності каталізатора. При порівнянні спектрів фотолюмінесценції нанопоясів з середньою шириною 200 нм та нанопоясів з середньою шириною 5,5 нм, було виявлено зсув смуги свічення на 14 нм (з 387 нм до 373 нм), що є проявом квантового розмірного ефекту. Нанопояси ZnO можуть також рости при легуванні In чи Li [23]. Наностовпчики і нанопояси ZnO можна успішно використовувати у польових транзисторах [24].

Автори статті [25] методом вирощування з парової фази отримали нанокільця ZnO. Вихідний матеріал, який складався з порошків ZnO, оксиду індію і карбонату літію, змішували у пропорції 20:1:1 і поміщали в зону високої температури (1400 ^{0}C) горизонтальної трубчастої печі. Після декількох хвилин випаровування і розкладу, у трубку вводився газ-носій Ar зі швидкістю 50 см^3/хв. Процес синтезу відбувався за температури 1400 ^{0}C протягом 30 хв. Продукти конденсації осаджувались на кварцову підкладку в зоні температур від 200 ^{0}C до 400 ^{0}C за тиску газу аргону 500 мм.рт.ст. Проведені електронно-мікроскопічні дослідження, засвідчили наявність нанокілець з середнім діаметром від 1 мкм до 4 мкм, товщиною стінок від 10 нм до 30 нм і шириною від 0,2 мкм до 1 мкм.

В роботі [26] повідомлялося, що поверхня (0001) нанопояса ZnO, завершена атомами цинку, є хімічно активною, а поверхня, завершена атомами кисню, є інертною. Це й визначає ріст наногребінців тільки з хімічно активних граней нанопояса.

В праці [27] повідомлялось про формування методом MOCVD за температури 350-450^{0}C нанотрубок. Трубки епітаксійно вирощували на сапфірових підкладках з кристалографічною орієнтацією (0001). Усі трубки мали гексагональний поперечний переріз і орієнтацію таку ж, як у підкладки. Характеристики трубок істотно залежали від температури росту і тиску в реакторі. Густина гексагональних трубок ZnO зменшувалась від 4 мкм$^{-2}$ до 0,6 мкм$^{-2}$ при зростанні тиску від 0,3 мм.рт.ст до 3 мм.рт.ст. Температура росту також має великий вплив на формування трубок. В температурному діапазоні 350-450 ^{0}C густина трубок зростає від 0,04 мкм$^{-2}$ до 1 мкм$^{-2}$ і розмір трубок зменшується від 1,0 мкм до 0,4 мкм зі зростанням температури. При T=500 ^{0}C трубок отримано не було.

Нанопропелери ZnO синтезували двокроковим високотемпературним методом осадження з парової фази [28]. Першим кроком було вирощування осі нанопропелера — прямого нанодроту вздовж осі *c*, який завершується поверхнею {2110}. У другому кроці формувалося шість, симетрично розміщених вздовж кристалографічної осі *a*, нанолистків. Вони епітаксійно росли на нанодротику у напрямі, перпендикулярному до його осі. Перший етап двокрокового росту нанопропелерів на полікристалічній підкладці Al_2O_3 тривав 60 хв. при T=600-700 ^{0}C, а другий — ще 30 хв. при 800-900 ^{0}C і тиску 20 кПа. Морфологія і форма нанопропелерів залежать від локальної температури, ступеня поверхневої дифузії та кількості вихідного матеріалу.

Авторами статті [29] було вирощено тетраподи ZnO окисненням цинку на повітрі та відпалом суміші ZnO і графіту (1:1) у трубчастій печі при T=1100 ^{0}C. Також тетраподи отримували при поєднанні металічного цинку з сумішшю порошків ZnO:C. При додаванні порошку GeO_2 до вихідного матеріалу (ZnO:C) отримували мультиподні структури.

1.3. Основні напрями застосування наноструктур ZnO

1.3.1. Люмінесцентні властивості наноструктур ZnO та перспективи їхнього застосування

Вивчення і аналіз спектрів фотолюмінесценції наноструктур оксиду цинку має не тільки важливе прикладне значення для створення таких пристроїв як сцинтилятори, світлодіоди, польові емітери, та інші, але й водночас є ефективним інструментом для вивчення квантових розмірних ефектів.

Авторами роботи [30] була проведена ідентифікація спектру УФ люмінесценції, виміряного за температури рідкого гелію, для наноструктур ZnO, отриманих за допомогою термічного окиснення на повітрі полікристалічної плівки цинку. Встановлено, що УФ спектр фотолюмінесценції за низьких температур сформований, переважно, смугами випромінювання вільних і локалізованих на нейтральному акцепторі екситонів, а також з *LO*-фононних реплік смуги випромінювання вільного екситона. Також виявлене невелике зміщення в короткохвильову ділянку спектру прикраєвої смуги фотолюмінесценції у випадку зразка з нанопорами віднесено до прояву квантового розмірного ефекту.

1.3.2. Оптико-електронні пристрої з високими НЛО коефіцієнтами

На сьогоднішній день ведуться пошуки нових оптичних матеріалів з високими нелінійно-оптичними (НЛО) коефіцієнтами, надвисокою швидкодією та стійкістю до лазерного випромінювання, котрі можуть бути використані у НЛО перемикачах, перетворювачах частоти, оптичних процесорах, що працюють в режимі реального часу тощо. Вивчення ефектів нелінійної оптики у наноструктурах ZnO викликає особливе зацікавлення, оскільки поверхня, яка у нанооб’єктах домінує над об’ємом, дає суттєвий внесок у НЛО параметри. Внесення ж нанорозмірного ZnO у діелектричну

матрицю дозволяє отримати зручний та стійкий до впливу оточуючого середовища та дії лазерного випромінювання композит.

Як було досліджено під час виконання роботи [31], умови синтезу та оброблення є визначальними при отриманні наноструктур на основі ZnO з оптимальними нелінійно-оптичними властивостями. Наностержні ZnO, отримані методом термічного окиснення металічного цинку, володіють достатньо високими квадратичними та кубічними НЛО сприйнятливостями, однак внаслідок своїх характерних розмірів сильно розсіюють світло. Квадратична нелінійна сприйнятливість наноструктурованих плівок ZnO підвищується внаслідок УФ фотоіндукування за умови одночасного прикладення до них електричного поля, що пов'язано з локальним нагріванням, який формує локальну нецентросиметричність.

Також зазначено, що нанокомпозити на основі наночастинок (НЧ) ZnO, впроваджених у полімерну матрицю PMMA, володіють хорошою кристалічною і оптичною якістю, і відповідно, характеризуються присутністю чітких екситонних піків в області краю поглинання. У спектрах фотолюмінесценції НЧ ZnO домінує УФ свічення, притаманне екситонам, локалізованим на донорах. Нетривіальна температурна поведінка зеленого свічення пов'язана з електретними властивостями матриці PMMA.

Нелінійно-оптичні параметри НЧ ZnO набувають досить високих значень при їхньому низькому процентному вмісті у полімері PMMA (5% і менше) внаслідок значного відношення поверхні до об'єму у цих об'єктах і внеску поверхневих ефектів у нелінійно-оптичні властивості. Підвищення концентрації НЧ ZnO супроводжується утворенням агломератів і відповідним потужним розсіюванням світла.

1.3.3. Сенсори на основі наноструктур оксиду цинку

В роботі [30] вперше отримано методом вирощування з парової фази в атмосфері повітря різнотипні наноструктури оксиду цинку: нанонитки, наностержні, нанопояси, наногребінці, тетраподи. Отримані наноструктури

володіють дуже розвинутою поверхнею, яка може ефективно поглинати різні гази, що передбачає можливість застосування такого роду матеріалів в хімічних сенсорах.

Було створено зразки з різними типами наноструктур і досліджено їхні властивості. Зокрема, досліджено вплив домішки міді на електропровідність та відповідні сенсорні властивості тонких плівок оксиду цинку, отриманих ВЧ магнетронним розпиленням, при використанні для аналізу пари етилового спирту, аміаку та ацетону. Експериментально встановлено, що оптимальними сенсорними характеристиками володіють плівки ZnO:Cu з 1 ат.% міді. Це викликано тим, що при вищих концентраціях домішки міді, вона починає компенсувати саму себе, утворюючи точкові дефекти донорного і акцепторного типу, зумовлюючи зростання електроопору тонкоплівкового зразка. Найефективнішими отримані плівки виявились для детектування етилового спирту.

Також вивчався вплив адсорбції молекулярного кисню на інтенсивність фотолюмінесценції наноструктур на основі оксиду цинку. Виявлена величина ефекту є меншою, ніж при використанні нанопорошку ZnO з середнім розміром зерна, меншим за 40 нм. Водночас отримані в цій роботі наноструктуровані матеріали на основі оксиду цинку є набагато стійкішими і стабільнішими порівняно з нанопорошками, і тому — більш привабливі для застосування в газових сенсорах.

1.3.4. Світловипромінювальні пристрої на основі ZnO

В наш час передових технологій дуже важливою задачею є конструювання енергоощадних, високоефективних та недорогих світлодіодів (LED). В останні кілька років, значного прогресу було досягнуто в дослідженні можливостей створення композитів наноструктур оксиду цинку з гомопереходом і створення на їхній основі LED.

Liang та ін. [32] створили LED на гомопереході *n*-ZnO/*p*-ZnO:P. У цій роботі тонка плівка ZnO була вирощена методом MOCVD на легованій

фосфором підкладці n^+-Si. При цьому дифундуючий фосфор був зосереджений на інтерфейсі плівки ZnO і Si. Схема і вольт-амперна характеристика цього світлодіода показані на рис.1.3.

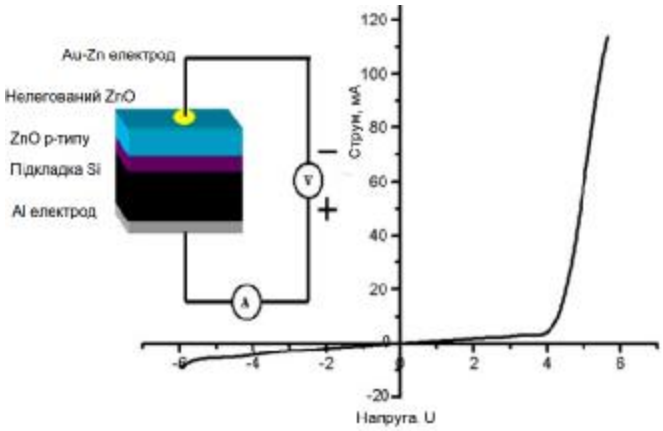


Рис. 1.3. Схема та вольт-амперна характеристика світловипромінювального пристрою на основі ZnO [32]

При дослідженні спостерігалася характерна для гомопереходу випрямляюча вольт-амперна характеристика (ВАХ), увімкнення діода відбувалося при прямій напрузі зміщення 4,2 В і зворотній напрузі зміщення, дещо вищій, ніж 6 В. Вимірювання електролюмінісценції проводилося при кімнатній температурі.

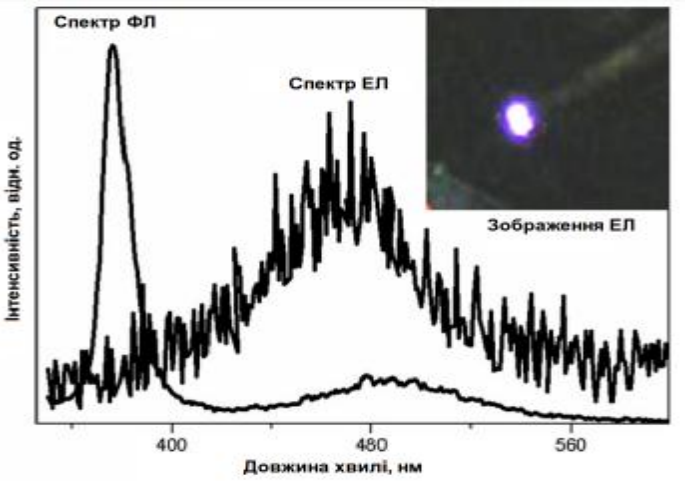


Рис. 1.4. Спектри фотолюмінесценції, електролюмінесценції і зображення свічення світловипромінювального пристрою на основі ZnO. Електролюмінесценція спостерігалася при прямому струмі 40 мА [32]

Спостерігалася синьо-біла яскрава “дефектна” електролюмінісценція при прямому зміщенні (рис. 1.4). Зі спектру фотолюмінесценції плівки ZnO (рис. 1.4) видно що сильна крайова емісія (NBE) при 376 нм супроводжується слабкою емісією з глибоких рівнів (DLE) при 480 нм. NBE емісія звичайно пов’язана з емісією зв’язаних екситонів, а DLE емісія спричинена кисневими вакансіями або міжвузлями цинку. При цьому, порівнюючи пік електролюмінесценції, розташований при 470 нм, зі спектром фотолюмінесценції, можна зробити висновок, що цей пік зумовлений рекомбінацією, пов’язаною з дефектами. Іншою можливою причиною, відповідальною за електролюмінісценцію, може бути формування переходу метал-діелектрик-напівпровідник, оскільки кремнієва підкладка легко окиснюється під час процесу росту, утворюючи перехід $ZnO/SiO_2/Si$.

Sun та ін. [33] повідомили про створення світловипромінювального діода (LED) на основі наностержнів ZnO. Плівка ZnO *p*-типу, легована N–In, була вирощена методом ультразвукового піролізу. Плівка ZnO *n*-типу, яка складалася з наностержнів, вирощена за допомогою низькотемпературного гідротермального методу.

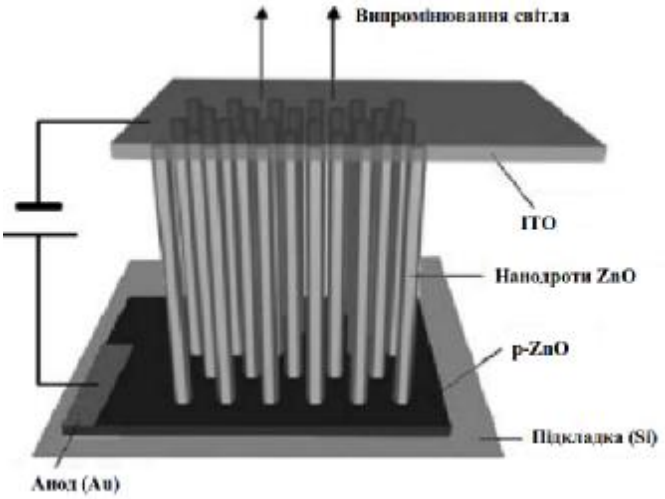


Рис. 1.5. Схема гомопереходу LED структури *p*-ZnO плівка /ZnO наностержні [33]

Вирощені плівки використовувалися для створення діода на гомопереході (рис.1.5). При прямих напругах, що перевищують 8 В, відбувається інжекція електронів і дірок, і внаслідок цього виникає випромінювальна рекомбінація. Як видно з рис. 1.6., типові спектри електролюмінісценції діодів виявляють УФ піки при 386 нм і широку зелену смугу при 540 нм. УФ піки приписують екситонній рекомбінації, в той час як широку смугу зеленої емісії пов'язують з поверхневими станами і дефектами ZnO, наприклад кисневими вакансіями. Інтенсивності як УФ, так і зеленої емісії зростають приблизно лінійно із струмом. Для зразка, який описаний в роботі [33], зелена електролюмінесценція була такою яскравою, що її можна було спостерігати неозброєним оком.

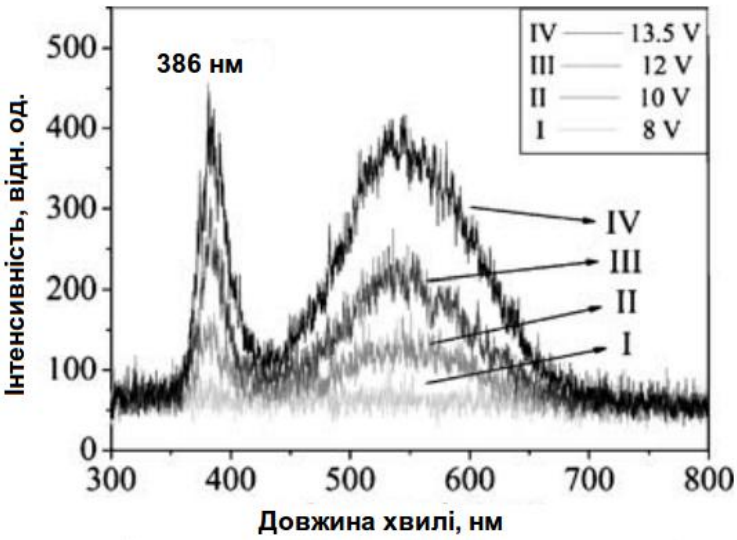


Рис. 1.6. Спектри електролюмінісценції LED на гомопереході ZnO при кімнатній температурі та при різних прямих напругах [33]

Для того, щоб з'ясувати походження електролюмінісценції, автори роботи [33] дослідили фотолюмінесценцію плівки *p*-ZnO, легованої N–In, і наностержнів ZnO. Виявилося, що фотолюмінесценція плівки *p*-ZnO була відсутньою; ні емісія при 385 нм, ані зелене випромінювання не були виявлені. Фотолюмінісцентні вимірювання наностержнів ZnO показали наявність сильної екситонної лінії (рис. 1.6). УФ емісія була досить сильною, і це

вказувало на те, що наностержні ZnO мають високу ефективність УФ емісії. Порівнюючи спектри фотолюмінесценції і електролюмінісценції, автори зробили висновок, що джерелом електролюмінісцентної емісії були наностержні ZnO.

1.3.5. Випадкова лазерна генерація у наноструктурах оксиду цинку

Як було сказано в попередніх пунктах, вільні екситони в ZnO є стабільними навіть за кімнатної температури внаслідок великої енергії їхнього зв'язку (60 меВ) [34]. Тому перспективною є ідея реалізації лазерного ефекту на основі явища рекомбінації екситонів. Випадкова лазерна генерація спостерігалася в мікропорошках ZnO, в тонких плівках і в масивах наностержнів [35-37].

Розглянемо випадкову лазерну генерацію, реалізовану в масиві наностержнів [37]. Наностержні з оксиду цинку вирощували на підкладці Si (100) методом газофазного хімічного синтезу (CVD) при зниженому тиску. Як вихідні реагенти використовували металевий цинк високої чистоти (99,999 %) і киснево-аргонову суміш (20 % кисню). Отриманий оксид цинку згідно з даними електронної мікроскопії (рис. 1.7) являє собою ансамбль майже вертикально зорієнтованих наностержнів однакової довжини 10 мкм і добре вираженого кристалічного гексагонального огранювання [38].

Спектри люмінесценції зразків реєструвалися при опромінюванні азотним лазером з довжиною хвилі 337,1 нм (Photonics LN 1000, тривалість імпульсу 0,6 нс, енергія в імпульсі 1,4 мДж). Збуджуючий промінь падав перпендикулярно до поверхні підкладки. Випромінювання люмінесценції зразка збиралося оптичним хвилеводом, розташованим на відстані 100 мм від підкладки, і аналізувалося за допомогою спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) і багатоканального детектора (PM Hamamatsu R5600U).

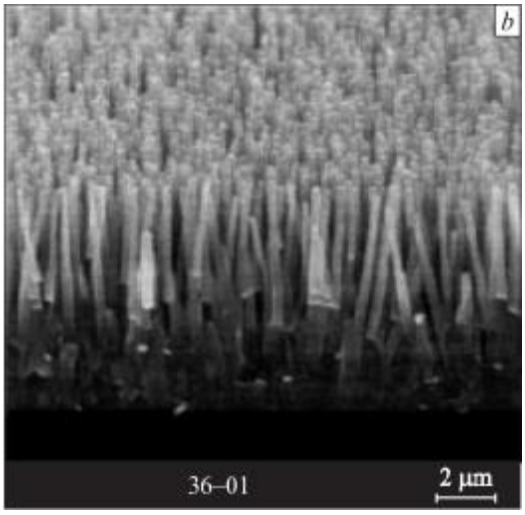


Рис. 1.7. Зображення зразків нанокристалів оксиду цинку на підкладці Si (100) [38]

На рис. 1.8 наведені спектри ФЛ зразків вертикальних наностержнів ZnO, виміряні при кімнатній температурі для різних кутів реєстрації та інтенсивності збудження випромінюванням азотного лазера 70 МВт/см^2. При малих кутах реєстрації криві крайового свічення складаються з широкої смуги з максимумом при 382 нм (лінія рекомбінації вільних екситонів) [39-41]. У цьому діапазоні потужностей нагнітання збільшення кута реєстрації люмінесценції веде до значного зменшення інтенсивності екситонного свічення без зміни півширини відповідної смуги (14-15 нм). Однак, починаючи з кутів 70° щодо нормалі до поверхні зразка, одночасно зі зменшенням інтенсивності широкої смуги при 382 нм з'являється вузький пік свічення з максимумом при 392,3 нм (рис. 1.8, крива 8).

Інтенсивність цієї вузької смуги ФЛ, напівширина якої становить 2-3 нм, досягає максимальної величини для кутів реєстрації $\theta = 90^\circ$. Для наностержнів ZnO (рис. 1.8) відносно широка смуга при 382 нм є результатом спонтанної екситонної люмінесценції, а вузька смуга з максимумом при 392,3 нм — стимульованої ФЛ, що починається з потужностей нагнітання ~ 70 МВт/см^2.

Щоб виокремити вузькі лінії лазерної генерації, пов’язані з окремими резонаторами, що утворюються для замкнутих траєкторій світла в ансамблі наностержнів ZnO, необхідно зменшувати площу збудження на зразку. На рис.

1.9 показані спектри люмінесценції різних місць зразка при зменшенні діаметра “точки” збудження до 100 мкм. Така процедура реалізовувалася за рахунок використання маски з алюмінієвої фольги з круглим отвором, розміщеній на шляху пучка світла.

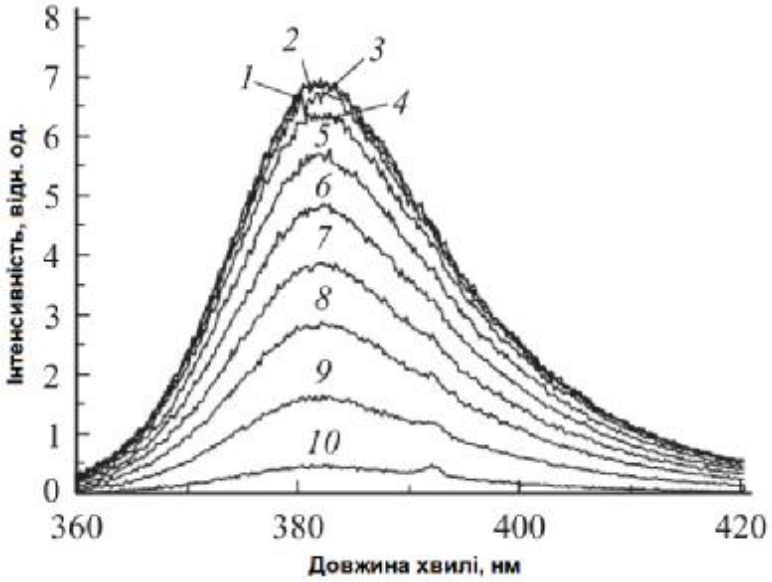


Рис. 1.8. Спектри фотолюмінесценції наностержнів ZnO при різних кутах реєстрації θ: 1 — 0°, 2 — 10°, 3 — 20°, 4 — 30°, 5 — 40°, 6 — 50°, 7 — 0°, 8 — 70°, 9 — 80°, 10 — 90°. Температура вимірювань 300 K [38]

На кривих 1 і 2 добре видно появу вузьких піків стимульованого свічення з напівшириною лінії 0,1-0,2 нм. Саме наявність замкнутих резонаторних траєкторій випромінювання люмінесценції в сильно розсіювальному середовищі вертикальних наностержнів обумовлює виявлений ефект.

Розсіяне світло рухається по замкнутій кривій, а частина його розсіюється в навколишній простір. Чим менше таких втрат в замкнутому контурі, тим вища добротність випадкового резонатора і вужча лінія лазерної генерації. Тому залежно від вибраного місця на зразку реєструвався один (рис. 1.9, крива 1) або кілька (рис. 1.9, крива 2) контурів різної добротності в точці оптичного збудження. Добротність резонатора, випадковим чином

сформувалася у першому випадку. Вона виявилася дуже високою, і лазерна лінія мала невелику ширину і високу інтенсивність.

У другому випадку на тлі широкого піка стимульованої люмінесценції при 392,3 нм помітні щонайменше дві лінії лазерної генерації при 392 і 392,5 нм з набагато меншою інтенсивністю і великою напівшириною (0,3 нм), що свідчить про меншу добротність замкнутого резонатора.

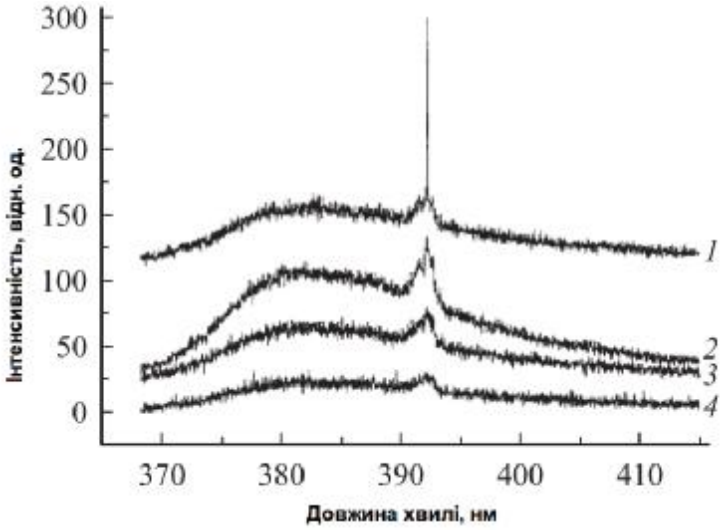


Рис. 1.9. Спектри фотолюмінесценції наностержнів ZnO при діаметрі 100 мкм точки збуджуючого випромінювання азотного лазера в різних місцях (1-4) досліджуваного зразка при куті реєстрації θ = 90°. Температура вимірювань — 300 K [38]

Механізмом генерації в зазначеному випадку, судячи по спектральному розміщенню ліній, є випромінювальна рекомбінація електронно-діркової плазми в оксиді цинку. При цьому зі зменшенням площі оптичного збудження на поверхні зразка можливе спостереження окремих вузьких ліній з напівшириною ~ 0,1 нм, що відповідають окремим замкненим контурам випромінювання люмінесценції. Згадане лазерне свічення, як і стимульоване безрезонаторне свічення, має переважаючий напрям в площині, що формується плоскими верхніми торцями досліджуваних наностержнів. При цьому інтенсивність лазерного світла зростає при реєстрації уздовж цієї

площини, в той час як інтенсивність спонтанної люмінесценції вільних екситонів зменшується. Випадкову генерацію на ансамблі наностержнів вдалося спостерігати завдяки їхній високій щільності, вертикальності і практично однаковій довжині [38].

Висновки до розділу 1

Наведений у цьому розділі опис унікальних властивостей оксиду цинку обґрунтовує причини надзвичайно широкого використання цього матеріалу у різних областях науки, техніки і медицини. Попри те, що його досліджують вже досить давно, ще й досі немає чіткої і однозначної інтерпретації деяких його фундаментальних властивостей. Зокрема, невирішеними залишаються питання щодо природи дефектів, відповідальних за існування смуг люмінесценції у видимій ділянці спектру.

Водночас зрозуміло, що властивості наноструктур ZnO, зокрема параметри люмінесценції, область прозорості (для плівки), провідність, істотно залежать від технології їхнього одержання і оброблення. У зв’язку з широкими можливостями практичного застосування матеріалів такого типу особливого значення набуває змога отримання наноструктур із заданими параметрами з використанням дешевих методів.

Розширення потреб в інформаційних системах зумовлює необхідність пошуку нових матеріалів для оптоелектроніки, насамперед для створення світловипромінювальних елементів в УФ області спектру, пристроїв для оптичного запису інформації і керування оптичним випромінюванням, різноманітних сенсорів. Для забезпечення конкурентоспроможності у глобальному масштабі такі системи повинні характеризуватися низьким енергоспоживанням, високою швидкодією, довговічністю та низькою собівартістю. З огляду на це, чи не найперспективнішими для вирішення поставлених задач є наноструктуровані матеріали на основі оксиду цинку.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Метод високочастотного магнетронного розпилення для отримання тонких плівок ZnO

При нанесенні тонких плівок застосовувалася установка високочастотного магнетронного розпилення УРМ-3, блок-схема якої наведена на рис. 2.1. Вона складається з розпилювальної камери, високочастотного (ВЧ) генератора ВЧД-2,5, вакуумної системи, системи магнітної стабілізації плазми, системи напуску робочого газу і вимірювання тиску, системи вимірювання і стабілізації температури підкладки та допоміжних пристроїв.

Розпилювальна камера I являє собою циліндр діаметром 0,32 м і висотою 0,33 м. У нижній частині розташовані: ВЧ-електрод (1), захисний електрод (5), високочастотна кераміка (3). ВЧ-електрод виготовлений з прута міді діаметром 0,15 м, верхня частина якого з'єднана з основою електрода з нержавіючої сталі за допомогою припою ПОСР-45. З метою запобігання виникнення розряду між стінками камери і ВЧ-електродом, а також для вакуумного ущільнення, передбачені фторопластові ізолятори (4). Для цієї ж мети використовується захисний електрод (5). Обрана відстань (3 мм між захисним і ВЧ-електродами) виключає виникнення паразитуючого іскрового розряду між двома періодами імпульсу з частотою 13,56 МГц. Охолодження ВЧ-електрода забезпечується дистильованою водою за допомогою термостата ІТЛ-0-03 ХП. У верхній частині вакуумної камери розташовано заземлений електрод для кріплення і для зміни температури підкладки.

Для нагрівання підкладки передбачена система нагрівання і стабілізації температури. Піч опору (8) забезпечує нагрівання підкладки до температури 400 ^{o}C. Пристрій регулювання відстані між високочастотним електродом і

заземленим електродом, дозволяє змінювати відстань мішень-підкладка у межах 0,005-0,08 м.

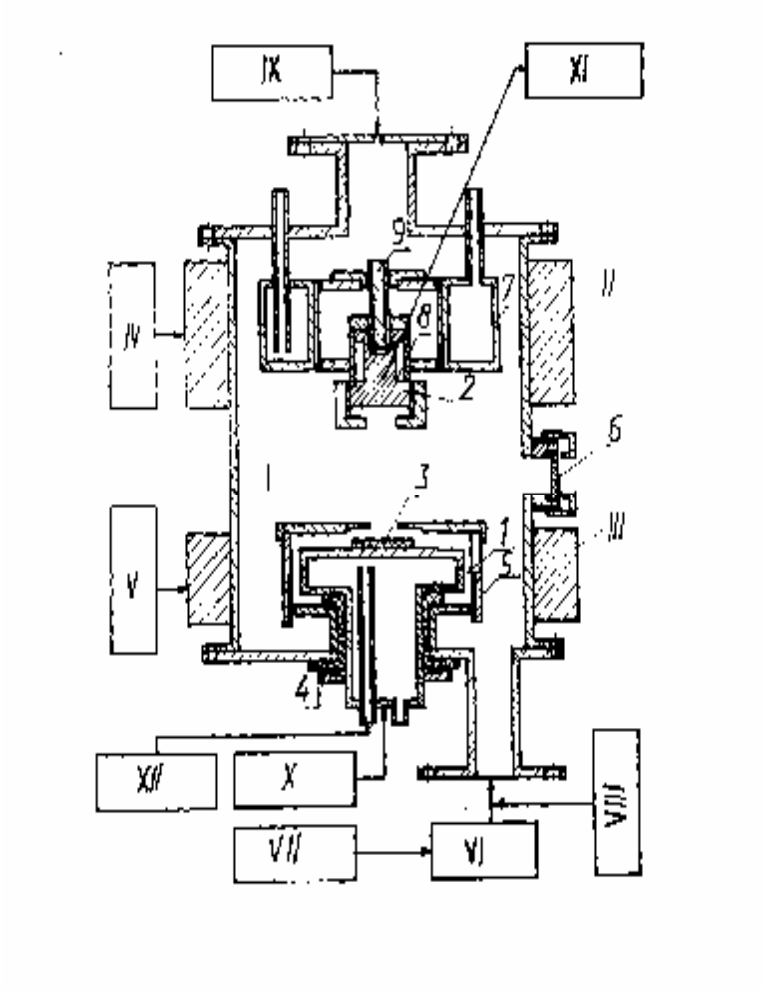


Рис. 2.1. Блок-схема установки ВЧ магнетронного розпилення УЗМ-3: 1 — ВЧ-електрод; 2 — заземлений електрод; 3 — високочастотна кераміка; 4 — ізолятори (фторопласт); 5 — захисний електрод; 6 — вікно; 7 — тороїд; 8 — пічка опору; 9 — пристрій регулювання відстані; I — розпилювальна камера II, III — котушки для створення магнітного поля; IV, V — джерела живлення магнітів ВСА-5А; VI — дифузійний насос НВД-0,25; VII — форвакуумний насос 2НВР-5ДМ; VIII — вакуумметр ВИТ-3; IX — система напуску газу СНА-2; X — ВЧ-генератор; XI — система нагрівання і стабілізації температури підкладки; XII — термостат

Напуск робочого газу (аргону, кисню) у камеру здійснюється вакуумним натікачем за допомогою системи напуску газу СНА-2. Для візуального

контролю за процесом нанесення люмінофорної плівки (її свіченням у плазмі) на рівні нижньої частини заземленого електрода передбачено оглядове вікно. У розпилювальній вакуумній камері між мішенню і підкладкою під дією електричного поля з частотою 13,56 МГц створюється високочастотний розряд за механізмом Пеннінга. Для стабілізації розряду і для керування швидкістю розпилення у розпилювальній камері створюється магнітне поле за допомогою коаксіальних котушок (II) і (III) [30].

2.2. Метод отримання наноструктур оксиду цинку з парової фази

Наноструктури ZnO отримували вирощуванням з парової фази [42] (рис. 2.2).

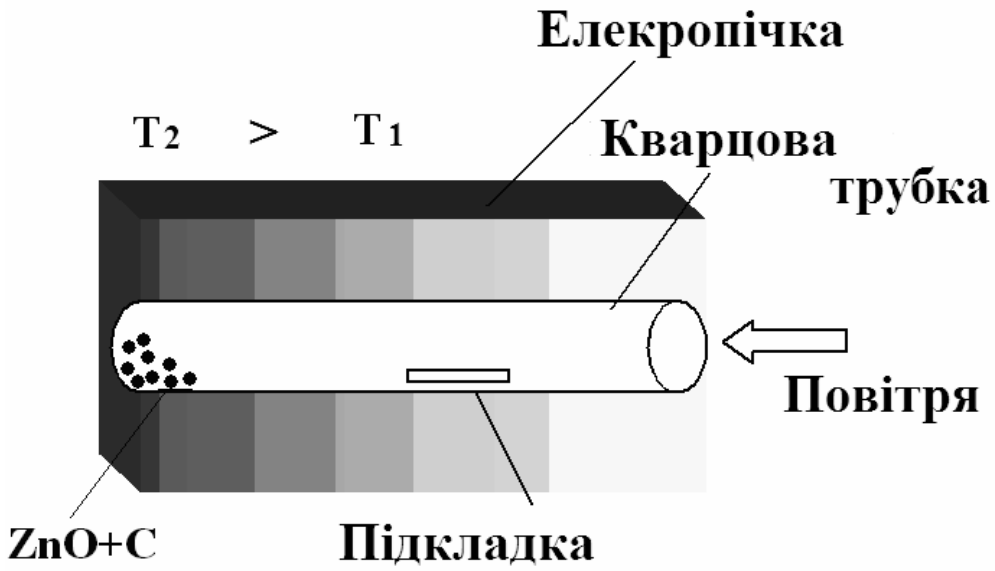


Рис. 2.2. Схематичне зображення методики вирощування наноструктур ZnO з парової фази

Вихідним матеріалом для випаровування є суміш порошків оксиду цинку (ZnO) високої чистоти та графіту (C) у пропорціях 1:2. Вихідний матеріал і сапфірові підкладки кристалографічної орієнтації (0112) з попередньо осадженими золотими електродами (відстань між електродами не перевищувала 100 мкм) поміщалися в кварцову трубку. Суміш порошків

розміщували в запаяному кінці трубки, натомість підкладки — поблизу отвору. Кварцова трубка поміщалася в горизонтальну піч. Суміш порошків нагрівалася до температури T_2=1050°C), а підкладки, на які відбувалося осадження, розміщували в зоні температур T_1 (850-900°C). Такий розподіл температур підтримувався на протязі 2 годин, після чого пічка вимикалася і відбувалося самовільне охолодження до кімнатної температури [30].

2.3. Гідротермальний метод синтезу наноструктур оксиду цинку

Перед вирощуванням наностержнів оксиду цинку осаджувався буферний шар зародків ZnO методом центрифугування із розчину 0,005 моль/л ацетату цинку в етанолі, виготовленого при 90 °C за 15 хв. Потім підкладки з буферним шаром відпалювались за температури 300 °C протягом 5 хв для видалення залишкового розчинника. Процес центрифугування і відпалу повторювався двічі для вирощування зародків ZnO. На наступному етапі підкладки з шаром зародків ZnO занурювалися в розчин 0,05 моль/л цинк нітрату гексагідрату ($Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$), 0,025 моль/л гексаметилентетраміну ($C_6H_{12}N_4$) і дистильованої води. Наностержні ZnO вирощували при температурі 90 °C протягом 90 хв [42].

2.4. Технологія синтезу наноструктур оксиду цинку електрохімічним методом

В роботі використано один з підвидів хімічного способу отримання наноструктур ZnO — електроосадження (електрохімічне осадження). Електроосадження проводять з водного розчину нітрату чи хлориду цинку. Використовують електроди, виготовлені зі срібла, золота або платини. Робочий електрод, на який осаджують наноструктуру, є срібним. При синтезі між електродами прикладають різницю потенціалів від 0,4 В до 1 В. Під час осадження підтримують сталу температуру розчину у діапазоні від 60 до

80 ^{o}C. Період осадження варіюється від 50 до 80 хвилин. Перевага способу: дешевизна. Недоліки: недостатня відтворюваність результатів.

Розглянемо детальніше метод вирощування наностержнів ZnO електроосадженням з водного розчину в електрохімічній комірці з двома електродами (рис.2.3). У методі застосовують електрохімічну комірку, у якій робочий електрод-катод — це підкладка, а інший електрод (анод) — це пластина графіту. Підкладка повинна бути провідною або має бути вкритою електропровідним шаром. Осадження наностержнів здійснюють з водного еквімолярного розчину $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ та гексаміну ($C_6H_{12}N_4$) з концентрацією обох реагентів у межах 10-30 мМ з pH розчину близько 7. На робочу електрод-підкладку подають напругу -0,9 В. З метою збільшення електропровідності розчину можна додати 0,1 М водного розчину KCl. Для полегшення гетерогенного росту наностержнів перед осадженням наноструктури на підкладку наносять шар наночастинок ZnO методом *Silar* (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction). У методі Silar почергово занурюють підкладку спочатку в ємність з водним еквімолярним (0,5М) розчином ацетату цинку дигідрату $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та гексаміну при кімнатній температурі, потім підкладку промивають у дистильованій воді для видалення зайвих частинок, після чого занурюють у дистильовану воду, нагріту до температури близько 85-90 ^{0}C. Цикл повторюють 40-50 разів для отримання достатньо товстого шару зародків. При цьому здійснюються такі реакції:

$$Zn(OAc)_2 \rightarrow Zn^{+2} + 2(OAc), \quad (2.1)$$

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \rightarrow 6HCHO + 4NH_3, \quad (2.2)$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^{+} + OH, \quad (2.3)$$

$$OH^{-} + Zn^{2+} \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O, \quad (2.4)$$

Перехід від $Zn(OH)_2$ до ZnO здійснюється за рахунок високої температури при другому зануренні.

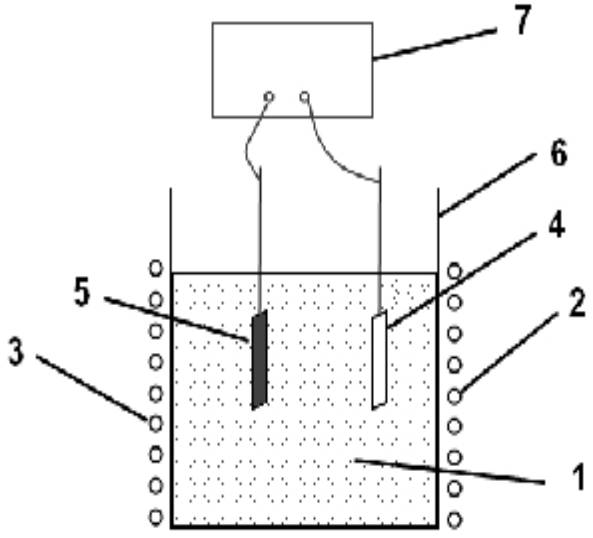


Рис. 2.3. Схематичне зображення у повздовжньому перерізі пристрою для отримання наноструктур оксиду цинку з *p*-типом провідності, де 1 — водний розчин, 2 — нагрівник, 3 — нагрівник, 4 — робочий електрод, 5 — анод, 6 — ємність, 7 — блок живлення

Оксид цинку має гексагональну кристалічну структуру. В кристалографічному напрямі [0001] (вісь *c*) спостерігається чергування площин, утворених з іонів Zn^{2+} та іонів O^{2-}, тоді як у напрямах, перпендикулярних до осі *c*, площини формуються рівною кількістю позитивних та негативних іонів. Цим зумовлена тенденція росту ZnO вздовж осі *c*, викликана необхідністю мінімізації високої енергії системи внаслідок наявності полярної поверхні. В результаті, при формуванні наноструктур ZnO переважно отримуються наностержні або нанонитки.

Механізм росту наностовпчиків ZnO при електрохімічному осадженні можна описати такими реакціями:

$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2NO_3 \quad , \tag{2.5}$$

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH, \tag{2.6}$$

$$Zn^{2+} + OH^- \rightarrow Zn(OH)_2, \tag{2.7}$$

$$Zn(OH) \rightarrow ZnO + H_2O, \tag{2.8}$$

Для збільшення електропровідності при електрохімічному осадженні до розчину додають 0,1 М KCl. Гексамін додають для збільшення концентрації гідроксильних груп.

Підкладку з шаром зародків занурювали в електрохімічну комірку з двома електродами, заповнену еквімолярним водним розчином нітрату цинку гексагідрату та гексаміну з концентрацією 20 мМ, попередньо перемішаним на протязі півгодини і потім нагрітим до температури 70 ^{0}C. До підкладки прикладали напругу -0,9 В і витримували при таких умовах підкладку у комірці протягом однієї години. Після синтезу підкладку з наноструктурами промивали у дистильованій воді і сушили на повітрі.

Для вдосконалення методики варіювали час вирощування, товщини буферного шару, температуру води, кількість почергових занурень при осадженні буферного шару.

2.5 Вимірювання оптико-спектральних властивостей матеріалів

Спектри оптичного поглинання вимірювались за кімнатної температури спектрофотометром “Specord M-40”.

Спектри люмінесценції вимірювались з використанням автоматичного монохроматора/спектрографа M266 (SolarLS JSC, Мінськ, Білорусь), з’єднаного з CCD камерою, побудованою на основі сенсора Hamamatsu S7030-1006S. Зразки збуджувалися з допомогою лазера FQSS266-Q2 Nd:YAG з довжиною хвилі 266 нм.

2.6. Методи електронної мікроскопії

Для встановлення розмірів елементів наноструктур на основі ZnO, які часто є визначальними при спостереженні принципово нових фізичних явищ, використовували растровий електронний мікроскоп мікроаналізатор РЕММА-102-02 (ВАТ “SELMI”, Україна).

Електронний мікроскоп РЕММА-102-02 поєднує функції растрового електронного мікроскопа високої роздільної здатності й рентгенівського мікроаналізатора і використовується для дослідження рельєфу поверхні різних об’єктів у твердій фазі й проведення рентгенівського мікроаналізу елементного складу речовини за довжинами хвиль і енергіями квантів характеристичного *X*-випромінювання.

Растровий електронний мікроскоп дозволяє проводити неруйнівне дослідження масивних зразків та мікропроб у твердій фазі, як спеціально підготовлених, так і в природному вигляді. Сканування поверхні зразка здійснюється з допомогою електронного променя діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2-40 кВ. Діапазон зміни кратності збільшення варіюється в межах 10-300000, роздільна здатність складає близько 5,0 нм.

При бомбардуванні об’єкта електронним пучком, окрім гальмівного неперервного рентгенівського спектру отримуємо спектр характеристичного випромінювання, за лініями якого виявляють наявні хімічні елементи. Порівняння інтенсивностей відповідних ліній для зразка і для еталона з відомим вмістом досліджуваного елемента, дозволяє проводити кількісний аналіз, локальність якого — 1 мкм^2.

Існує два методи проведення рентгенівського мікроаналізу — енергодисперсійний та хвильовий. Перший є експрес-методом з одночасним виявленням всіх присутніх елементів у пробі, другий характеризується на порядок вищою чутливістю, при якій є можливість виявлення домішки у 100 ppm (одиниця вимірювання концентрації, мільйонна частка).

Діапазон аналізованих елементів — від $_5$B до $_{92}$U. У мікроскопі РЕММА-102-02 є можливість досліджувати зразки розміром від декількох мікронів до великих, з розміром, не більшим від 100×18 мм^2 [31].

2.7. Визначення товщини плівок еліпсометричним методом

Еліпсометрія — це розділ оптики, котрий вивчає зміну поляризаційних характеристик випромінювання після проходження або відбивання на межі розподілу двох середовищ. Метод полягає у вимірюванні параметрів еліпса поляризації відбитого від досліджуваної поверхні світла і в їхньому порівнянні з відповідними параметрами падаючого світла. [43].

Основне рівняння еліпсометрії встановлює зв'язок між мікроскопічними (структура поверхні) і макроскопічними (товщина і коефіцієнт заломлення) характеристиками зразка і еліпсометричними параметрами поверхні:

$$R_P / R_S = tg\Psi e^{i\Delta}, \qquad (2.9)$$

де R_P, R_S — коефіцієнти Френеля для P- та S-складових електромагнітної хвилі; Ψ *та* Δ — основні параметри еліпса поляризації відбитої хвилі.

Параметри Ψ *і* Δ при заданих кутах падіння світла на зразок та довжині хвилі використовуваного випромінювання є характеристиками поверхні та визначаються природою речовини, з якої складається зразок, а також структурою приповерхневого шару, якістю поверхні (середня висота шорсткості, наявність структурних порушень, зумовлених поліруванням тощо), наявністю на ній якої-небудь плівки тої чи іншої товщини, властивостями середовища, в якому знаходиться зразок.

Величину $\rho = tg\Psi e^{i\Delta}$ називають відносним коефіцієнтом відбивання поляризованого випромінювання. Конкретне аналітичне представлення коефіцієнтів через макро- та мікроскопічні характеристики досліджуваної

системи, а, відповідно, і конкретний вигляд останнього рівняння, залежить від вибору тієї чи іншої моделі поверхні.

Основне рівняння еліпсометрії дозволяє за виміряними кутам Ψ *і* Δ у рамках обраної моделі обчислити шукані параметри досліджуваної системи (наприклад, визначити товщину і показник заломлення плівки на підкладці з відомими характеристиками — класична задача еліпсометрії).

Рівняння Друде (основне рівняння еліпсометрії в рамках одношарової моделі), яке виражає функціональний зв'язок еліпсометричних параметрів поверхні зразка Ψ, Δ, виміряних у заданих експериментальних умовах, з п’ятьма параметрами досліджуваної системи (показниками заломлення n_0 і поглинання k_0 підкладки, плівки — n_1 та k_1 і товщиною плівки d) має такий вигляд:

$$tg\Psi e^{i\Delta} = \frac{R_{21P} + R_{10P}e^{-2i\delta}}{1 + R_{21P}R_{10P}e^{-2i\delta}} \frac{1 + R_{21S}R_{10S}e^{-2i\delta}}{R_{21S} + R_{10S}e^{-2i\delta}}, \qquad (2.10)$$

де $2\delta = 4\pi(d/\lambda)n_1\cos\theta_1$; λ — довжина хвилі; θ_1 — кут заломлення; R_{10P}, R_{10S}, R_{21P}, R_{21S} — коефіцієнти Френеля для границь розподілу повітря-середовище-плівка та плівка-підкладка.

Рівняння Друде найчастіше використовується для визначення товщини і показника заломлення прозорої плівки на підкладці з відомим показником заломлення.

Отримані плівки досліджувались на еліпсометрі типу Л≈Ф-3М (рис. 2.4).

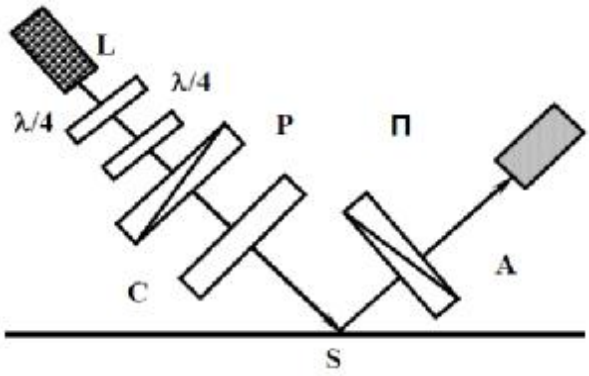


Рис. 2.4. Схема еліпсометра: L — гелій-неоновий лазер (λ=632,8 нм); λ/2 — пластинка, яка перетворює плоскополяризоване світло у світло з круговою поляризацією; С — компенсатор; А — аналізатор; П — приймач світла (фотоелектронний помножувач); S — плівка на підкладці

РОЗДІЛ 3
ТЕПЛОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ

3.1. Отримання наноструктур оксиду цинку для створення термопасти

Завдяки розвитку і постійному вдосконаленню нанотехнологій відбувається стрімке наближення розмірів електронних інтегральних схем до гранично допустимої внаслідок квантово-розмірних ефектів межі в 10 нм. Очікують, що її буде досягнуто уже у 2018 році [44]. При таких малих розмірах інтегральні схеми повинні ефективно охолоджуватись для уникнення теплового пробою.

Вже багато років оксид цинку у формі мікропорошку успішно і широко використовується як основний компонент, зазвичай дешевих, комерційних термопаст. Величина коефіцієнта теплопровідності цих термопаст переважно знаходиться у діапазоні від 0,6 до 1,5 Вт/(м·K).

На сьогоднішній день число публікацій, які стосуються теплопровідності наноструктурованих матеріалів на основі ZnO є дуже незначною [45, 46]. Переважна більшість робіт в цьому напрямі присвячена дослідженням матеріалів у вигляді монокристалів [47, 48], кераміки [45] чи плівок [49, 50]. Тому виникла необхідність дослідити залежність теплопровідності композитних матеріалів на основі оксиду цинку і полімера поліметилсилоксану (силіконове масло) від середнього розміру частинок ZnO, з метою виявлення квантово-розмірних ефектів при перенесенні тепла.

Композитні матеріали отримували шляхом диспергування, або цинкових білил з розміром частинок ZnO 50—60 мкм, або комерційного порошку ZnO (Sigma-Aldrich) з розміром частинок, меншим від 1 мкм, або експериментально створеного нанопорошку ZnO зі середнім розміром частинок приблизно 3 нм, у поліметилсилоксані ПМС 1000. Силіконове масло

та наповнювачі-загущувачі (порошки ZnO) брались в об'ємному співвідношенні 3:7.

Нанопорошок ZnO синтезували методами "мокрої" хімії у водному розчині 0,016 моль ацетату цинку дигідрату і 0,095 моль гідроксиду аміаку при температурі 95°C [51]. Час вирощування становив 10 хв. Після цього розчин зневоднювався на повітрі.

Процес утворення наноструктур оксиду цинку можна описати такими реакціями [52]:

$$Zn(CH_3COO)_2 + 4NH_4OH = (NH_4)_2ZnO_2 + 2CH_3COONH_4 + 2H_2O, \quad (3.1)$$

$$(NH_4)_2\,ZnO_2 + H_2O = ZnO + 2NH_4\,OH. \quad (3.2)$$

3.2. Визначення коефіцієнта теплопровідності

Визначення коефіцієнта теплопровідності композитів здійснювалось методом радіального теплового потоку [53]. Для цього було створено вимірну комірку з мідного товстостінного циліндра, торці якого було закрито теплоізолюючими кришками-заглушками. Уздовж осі, цілковито заповненого композитом циліндра поміщався нагрівач, що створював градієнт температури в радіальному напрямі. Для того, щоб збурення температурного поля не перевищували 3–5 %, відношення довжини циліндричного шару композиту l, до його діаметра d було вибрано приблизно рівним $l/d \approx 4$ [53]. Градієнт температури вимірювався двома термопарами, розташованими по радіусу (рис. 3.1). Коефіцієнт теплопровідності α (Вт·м$^{-1}$·град$^{-1}$) обчислювався за такою формулою:

$$\alpha = K\frac{\ln(r_1/r_2)}{2\pi l(T_1 - T_2)}UI, \quad (3.3)$$

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.

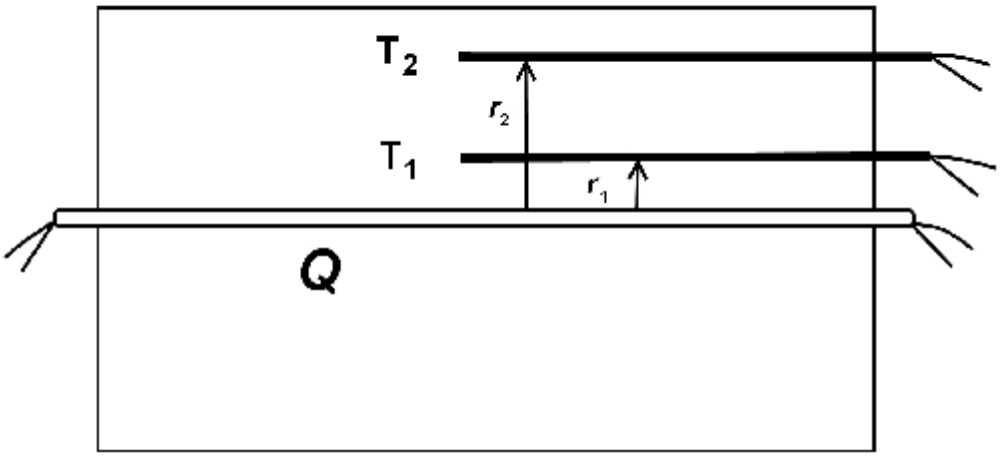


Рис. 3.1. Схема вимірної комірки, де Q — нагрівник; T_1 і T_2 — термопари

Визначення розміру наночастинок здійснювали на основі оптико-спектральних даних. Спектри оптичного поглинання вимірювалися за кімнатної температури на спектрофотометрі “Specord M-40”.

На рис. 3.2 зображено спектр поглинання тонкого шару нанокомпозита за кімнатної температури. У спектрі чітко спостерігається смуга екситонного поглинання ZnO з максимумом при λ_p = 358 нм.

Для визначення радіуса R наночастинок ZnO в композиті було використано запропонований у праці [54] вираз:

$$R(нм) = \frac{\sqrt{-26{,}23012 + \dfrac{10240{,}72}{\lambda_p(нм)}}}{-6{,}3829 + \dfrac{2483{,}2}{\lambda_p(нм)}}, \qquad (3.4)$$

де λ_p = 358 нм – положення максимуму смуги екситонного поглинання ZnO.

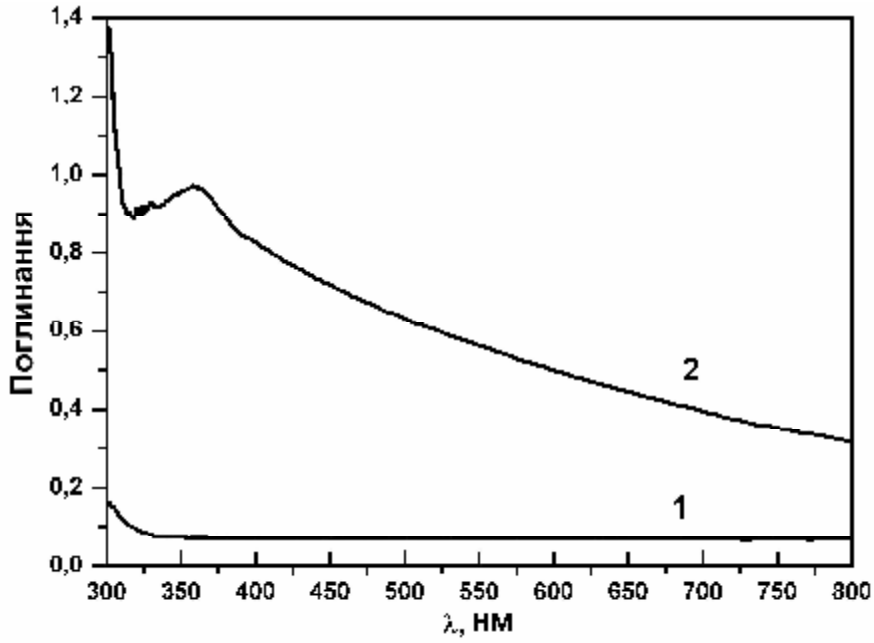


Рис. 3.2. Спектри поглинання, отримані за кімнатної температури: 1 — шару поліметилсилоксану товщиною приблизно 100 мкм, 2 — шару нанокомпозита товщиною, меншою за 1 мкм

Середній радіус наночастинок ZnO виявився приблизно рівним 3 нм. На основі отриманих даних про розміри наночастинок за формулою (3.3), були обчислені значення коефіцієнтів теплопровідності нанокомпозитів і проведено їхнє порівняння з відповідними параметрами композитних матеріалів на основі мікропорошків оксиду цинку. Знайдені коефіцієнти теплопровідності для композитів представлені в таблиці 3.1. Відносна похибка вимірювань не перевищувала 10 % [55].

Таблиця 3.1. Коефіцієнти теплопровідності для композитів з різними розмірами зерен порошку оксиду цинку

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

Коефіцієнт теплопровідності поліметилсилоксану за кімнатної температури рівний $\alpha = 0{,}15$ Вт/(м·К) [56]. Як відомо з [47, 48, 57], величина коефіцієнта теплопровідності монокристалів ZnO знаходиться в межах від 100 Вт/(м·К) до 120 Вт/(м·К) і залежить від технології виготовлення та оброблення зразків.

Для пояснення виявленого розмірного ефекту розглянемо детальніше механізми теплопровідності в композитних матеріалах.

3.3. Механізми теплопровідності в нанокомпозитних матеріалах на основі ZnO

Як відомо [58], перенесення теплоти у напівпровідниках описується виразом:

$$\alpha = \alpha_{фон} + \alpha_{ел} + \alpha_{бп} + \alpha_{фот} + \alpha_{екс} \ , \qquad (3.5)$$

де $\alpha_{фон}$ — фононна теплопровідність, спричинена перенесенням тепла за рахунок теплових коливань атомів кристалічної гратки; $\alpha_{ел}$ — електронна/діркова теплопровідність, спричинена перенесенням тепла вільними носіями заряду; $\alpha_{бп}$ — біполярна теплопровідність за рахунок руху пар електрон-дірка в області власної провідності; $\alpha_{фот}$ — фотонна теплопровідність за рахунок перенесення тепла електромагнітним випромінюванням; $\alpha_{екс}$ — екситонна теплопровідність, спричинена рухом екситонів.

Фононна теплопровідність описується виразом:

$$\alpha_{фон} = C \cdot v \cdot l/3 = C_v \cdot \rho \cdot v \cdot l/3 \ , \qquad (3.6)$$

де C — теплоємність, C_v — питома теплоємність при сталому об'ємі, ρ — густина матеріалу, v — середня швидкість фононів, l — середня довжина вільного пробігу фонона.

Температурна залежність фононної теплопровідності має максимум за температури, близької до $0{,}1T_D$, де T_D — температура Дебая (370 K для ZnO [59]).

Механізм електронної теплопровідності пов'язаний з електропровідністю σ законом Відемана-Франца:

$$\alpha_{ел} = L \cdot \sigma \cdot T\,, \tag{3.7}$$

де T — температура, L — число Лоренца, яке для невироджених напівпровідників визначається із виразу:

$$L = (s + 2)(k/e)^2, \tag{3.8}$$

де s — параметр розсіювання, який є показником ступеня у залежності довжини вільного пробігу від енергії; k — стала Больцмана; e — заряд електрона.

Біполярна теплопровідність виникає за рахунок власної електропровідності напівпровідникових матеріалів. Число електронів і дірок на гарячому кінці напівпровідника більше, ніж на холодному, і це викликає дифузію електронно-діркових пар від гарячого кінця до холодного. При цьому на гарячому кінці поглинається енергія, необхідна для утворення такої пари, а на холодному — енергія виділяється під час рекомбінації цієї електронно-діркової пари. Ця енергія складається не тільки з кінетичної енергії електрона і дірки, але й енергії, необхідної для переходу електрона з валентної зони у зону провідності, що дорівнює ширині забороненої зони E_g. У більшості напівпровідників $E_g >> kT$. Тому енергія, що переноситься парою електрон-дірка, набагато більша за енергію, яку переносить кожний із носіїв заряду у

разі домішкової електропровідності. У процесі власної електропровідності виникає додатковий потік теплоти і додаткова теплопровідність $\alpha_{бп}$, саме за рахунок біполярної дифузії. Очевидно, що біполярна теплопровідність буде залежати від концентрації електронно-діркових пар і ширини забороненої зони [55].

Для біполярної теплопровідності запропонована формула, за своїм виглядом аналогічна формулі електронної теплопровідності [55]:

$$\alpha_{бп} = L_{бп} \cdot \sigma \cdot T \,, \tag{3.9}$$

де $L_{бп}$ — аналог числа Лоренца, але для біполярної теплопровідності.

Фотонна теплопровідність актуальна у таких напівпровідниках, у яких коефіцієнт поглинання в області теплового випромінювання невеликий, а отже, фотони мають велику довжину вільного пробігу. Тому й необхідно враховувати внесок у перенесення тепла за рахунок електромагнітного випромінювання.

Фотонну теплопровідність $\alpha_{фот}$ можна оцінити з використанням формули Генцеля [60]:

$$\alpha_{фот} = 16/3 \cdot n^2 \cdot \sigma_0 \cdot T^3 / k_П \,, \tag{3.10}$$

де n — показник заломлення; σ_0 — стала Стефана-Больцмана; $k_П$ — коефіцієнт поглинання.

Екситонна теплопровідність спричинена дифузією екситонів при створенні градієнта температур. Вона стає значущою, коли напівпровідник схильний до утворення екситонів.

Енергія зв’язку екситона E_{ex} у випадку, коли розмір квантової точки дещо більший за екситонний радіус Бора, описується виразом [61]:

$$E_{ex} = \frac{(m_e m_h)\pi^2 a_B^2 R_{ex}^{3D}}{(m_e + m_h)^2 b^2}, \quad (3.11)$$

де R_{ex}^{3D} — енергія зв’язку екситона в об’ємному зразку; m_e — ефективна маса електрона; m_h — эфективна маса дірки; a — розмір квантової точки; a_B — радіус екситона Бора.

Необхідно відзначити, що існують такі особливості перенесення тепла, притаманні наноструктурам [62], як балістична теплопровідність та зменшення контактного теплового опору.

У випадку, коли довжина вільного пробігу носіїв заряду чи квазічастинок є більшою за характерні розміри зразка, реалізується балістична теплопровідність, тобто перенесення тепла без зіткнень. Термічний опір зразків у цьому випадку дорівнює нулеві [62].

Контактний тепловий опір чи опір Капіци — це термічний опір на межах контакту двох тіл. Перша теоретична робота, що заклала основи методів оцінки контактного теплового опору, була виконана І. М. Халатніковим. Суть моделі, запропонованої Халатніковим, можна викласти таким чином. Поверхня контакту-інтерфейс зображується як плоска нескінченно тонка межа між двома матеріалами. Відповідно до властивостей цих матеріалів відбувається заломлення або відбивання фононів на межі як з одного, так і з іншого боку. Різниця потоків енергій фононів від матеріалу з вищою температурою до матеріалу з нижчою температурою і назад, дає зв'язок потоку і стрибка температури на інтерфейсі [62]:

$$q = \Delta T / h_K, \quad (3.12)$$

де q — це тепловий потік через інтерфейс; ΔT — різниця температур на інтерфейсі; h_K — опір Капіци.

Незважаючи на широке використання цих ідей, модель Халатнікова сильно ідеалізована і дає велику похибку. Теорія не враховує шорсткості поверхні, можливості взаємної дифузії двох матеріалів, квантово-розмірні ефекти, виділення енергії безпосередньо на інтерфейсі при розсіюванні на ньому фононів тощо. Тим не менше, записане вище співвідношення широко і успішно використовується [62]. У цих умовах важливе значення мають експериментальні дослідження закономірностей зміни опору Капіци залежно від типу матеріалу, температури, технології виготовлення контактів тощо.

В останні роки сформувався напрям досліджень щодо забезпечення мінімізації опору Капіци — створення на межах між двома матеріалами високотеплопровідних шарів за допомогою спеціальних термічних інтерфейсних матеріалів. Використання як компонентів таких шарів наночастинок, забезпечуватиме гранично повний контакт між сусідніми шорсткими поверхнями. Цим досягатиметься максимальна площа контакту, у той час як при використанні мікрочастинок площа контакту буде невеликою внаслідок шорсткості поверхонь [55].

Термопасти, виготовлені на основі оксиду цинку є ефективними для відведення тепла від теплоутворюючих робочих елементів електронних пристроїв, зокрема процесорів, чіпсетів, відеоприскорювачів комп'ютерів тощо [63]. Проведені експерименти на реальних пристроях засвідчили, що особливо перспективним є застосування отриманих у цій роботі термопаст на основі нанокомпозитів, які за коефіцієнтом теплопровідності істотно перевищують аналоги на основі мікрочастинок. Підвищення величини коефіцієнта теплопровідності композита при використанні нано- замість мікропорошку ZnO очевидно зумовлене балістичною теплопровідністю, зростанням екситонної теплопровідності та зменшенням контактного теплового опору [55]. При тестуванні теплопровідних властивостей композитів на основі нано- та мікропорошків оксиду цинку в комп’ютерній техніці виявлено прояв розмірного ефекту, зумовленого тим, що при зменшенні розмірів зерен порошків ZnO в теплопровідних композитах відбувається зменшення

контактного теплового опору (опору Капіци) між поверхнями процесора ЕОМ та радіатора [63].

Висновок до розділу 3

1. 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.

2. Продемонстровано, що розміри частинок у нанокомпозиті (приблизно 3 нм) співмірні з борівським радіусом екситона (2 нм) [64] і є значно меншими за середню довжину вільного пробігу фононів (30 нм) [65] та довжину хвилі де Бройля для електронів у ZnO (14 нм) [66], що передбачає можливість реалізації балістичного механізму теплопровідності в таких системах.

3. Встановлено, що в нанокомпозитному матеріалі на основі ZnO складова екситонної теплопровідності також є значною, що зумовлено особливою стабільністю вільних екситонів в оксиді цинку навіть при температурах, вищих за кімнатну, завдяки великому значенню енергії їхнього зв’язку (60 меВ), котра є істотно вищою, аніж в GaN (24 меВ) [67].

РОЗДІЛ 4
ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ З РІЗНОЮ РОЗМІРНІСТЮ

Для здешевлення технологій виготовлення, енерго- і ресурсозбереження, й підвищення випромінювальної здатності науковці чи не в усіх розвинених країнах інтенсивно працюють над створенням нових напівпровідникових пристроїв оптоелектроніки на основі ZnO, які б замінили сучасні. Вже створено лабораторні макети пристроїв на основі наноструктур ZnO (фото- і світлодіоди, лазери, сенсори, генератори тощо) групами науковців у США, Південній Кореї, Китаї, Швеції, Японії, Сінгапурі, Тайвані. Однак, їхнє промислове виробництво поки-що не налагоджене. Для ефективного використання нанорозмірних матеріалів на основі ZnO в пристроях оптоелектроніки необхідно добитися глибшого розуміння явищ, що визначають їхні оптико-спектральні властивості, а також знизити собівартість створення цих пристроїв.

У цьому розділі представлені результати розроблення фільтрів ультрафіолетового випромінювання на основі тонких плівок оксиду цинку з використанням методу математичного моделювання. Доцільність такого роду досліджень викликана тим, що тонкі плівки і наноструктуровані матеріали на основі ZnO є багатофункціональними. Зокрема їх можна використовувати для формування світловипромінювальних пристроїв на основі *p-n* переходів, а також як фільтри ультрафіолетового випромінювання, антикорозійні і просвітлюючі покриття, хвилеводи, прозорі провідні електроди при виготовленні оптичних, оптоелектронних, фотоелектричних, акустооптичних та інших пристроїв [68–70]. Іноді такі матеріали на основі ZnO одночасно виконують одразу кілька функцій у цих пристроях.

Тому цей розділ роботи також присвячений оптимізації властивостей світлодіода, що випромінює у видимій області, і реалізований на *p-n* гомопереході. Крім цього, проведено дослідження природи та температурної

еволюції фотолюмінесценції у видимій ділянці спектру і явища випадкової лазерної генерації в наноструктурах оксиду цинку.

Вирішення кожної з вище зазначених проблем можна вважати ще одним кроком до створення світловипромінювальних пристроїв з високим ККД і малими енергозатратами. Такі пристрої завдяки малій собівартості стануть альтернативою уже існуючим аналогам.

4.1. Розроблення фільтрів ультрафіолетового випромінювання з використанням методу математичного моделювання

В рамках даної роботи було поставлено задачу — розробити на основі оксиду цинку тонкоплівкововий фільтр ультрафіолетового випромінювання з максимальною прозорістю у видимій ділянці спектра. Крім перелічених вище варіантів застосування таких фільтрів в оптоелектронних і оптичних пристроях варто відзначити ще один — сонцезахисні окуляри. Коефіцієнт пропускання таких фільтрів при 350 нм не повинен перевищувати 25 %, а в максимумі спектральної характеристики у видимому діапазоні має складати не менше 90 %. При розробленні технологічного процесу отримання плівок методом високочастотного (ВЧ) магнетронного розпилення необхідно враховувати вплив різноманітних факторів, таких як: температура підкладки; склад і тиск робочого газу; потужність генератора ВЧ коливань; час розпилення; величина індукції магнітного поля; відстань від мішені до підкладки; час, середовище і температура відпалу. Усі ці параметри впливають на величину коефіцієнта пропускання плівок. Тому, для мінімізації числа експериментів доцільно використати метод математичного моделювання [71–73].

Тонкі плівки оксиду цинку були отримані методом високочастотного (ВЧ) магнетронного розпилення мішені зі спресованого порошку ZnO марки ХЧ на скляних підкладках фірми “Fisher Scientific” з великою оптичною прозорістю (край поглинання — при 280 нм) в атмосфері робочого газу аргону

за тиску 0,1 Па, потужності генератора ВЧ коливань 100 Вт, відстані від мішені до підкладки 60 мм та індукції магнітного поля 0,1 Тл. Плівки ZnO було осаджено за різних температур підкладки протягом різних проміжків часу [74].

Відпал плівок на повітрі здійснювався протягом 1 год. в керамічній муфельній електропечі “SNOL 0,2 / 1250” (Литва).

Для оцінки подальшої можливості дослідження зразків товщина осаджених плівок визначалася еліпсометричним методом з допомогою еліпсометра типу ЛЭФ-3М.

Спектри оптичного поглинання вимірювались за кімнатної температури спектрофотометром “Specord M-40” [75].

Надзвичайно широке використання у математичному моделюванні експериментів знаходять моделі у вигляді алгебраїчних поліномів [71–73]. Їх будують за результатами експериментів, тобто визначають вибіркові оцінки коефіцієнтів b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}, …:

$$Y = b_0 + \Sigma\, b_i x_i + \Sigma\, b_{ij} x_i x_j + \Sigma\, b_{ii} x_i^2 + \ldots, \qquad (4.1)$$

де Y — параметр оптимізації; x_i, x_j — фактори, які визначають технологічний процес.

Параметром оптимізації було вибрано відношення:

$$Y = (\tau_{45} + \tau_{75})/(\tau_{30} + \tau_{38}), \qquad (4.2)$$

де τ_{45}, τ_{75}, τ_{30}, τ_{38} — коефіцієнти пропускання плівки на довжинах хвиль 450, 750, 300 і 380 нм, відповідно.

У цій роботі вивчався вплив таких параметрів: $T_{\text{п}}$ — температури підкладки, T — часу розпилення, $T_{\text{відп}}$ — температури відпалу.

Для отримання оптимального значення функції Y використовувався метод “крутого сходження”. При цьому застосовували таку модель [71–73]:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3. \quad (4.3)$$

Було вибрано основні рівні: $T_п$ = 250 °C; T = 20 хв; $T_{відп}$ = 300 °C; рівні варіації для факторів, котрі розглядаються: $T_п$ = 100 °C; T = 10 хв; $T_{відп}$ = 50 °C.

Для вибраної моделі необхідно було провести $N = 2^3 = 8$ дослідів. Матриця повного експерименту набула вигляду, наведеного в табл. 4.1. Абсолютні значення параметрів вказані в табл. 4.2.

Використовуючи результати експериментів, проведених за вказаних умов, було зроблено розрахунок коефіцієнтів регресії за методом найменших квадратів [71–73].

В результаті проведених досліджень отримано таке рівняння для плівок ZnO, відпалених на повітрі:

$$\begin{aligned} Y = {} & 1{,}751 - 0{,}144\left(\frac{T_П - 250}{100}\right) + 0{,}276\left(\frac{T - 20}{10}\right) + 0{,}019\left(\frac{T_{відп} - 300}{50}\right) + \\ & + 0{,}006\left(\frac{T_П - 250}{100}\right)\left(\frac{T - 20}{10}\right) + 0{,}334\left(\frac{T - 20}{10}\right)\left(\frac{T_{відп} - 300}{50}\right) - \\ & - 0{,}011\left(\frac{T_П - 250}{100}\right)\left(\frac{T - 20}{10}\right)\left(\frac{T_{відп} - 300}{50}\right). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Таблиця 4.1. Матриця повного факторного експерименту

№	x_1	x_2	X_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	Y
1	+	+	+	+	+	+	+	1,89
2	–	+	+	–	–	+	–	2,19
3	–	–	+	+	–	–	+	1,64
4	–	+	–	–	+	–	+	2,14
5	+	+	–	+	–	–	–	1,89
6	+	–	–	–	–	+	+	1,29
7	+	–	+	–	+	+	–	1,36
8	–	–	–	+	+	+	–	1,61

Перед тим, як перейти до методу “крутого сходження” необхідно було перевірити адекватність моделі. Для цієї мети було використано критерій Фішера [71–73]. Наприклад, модель (4.1) може бути неадекватною через дві причини: внаслідок помилки експерименту чи непридатності моделі.

Таблиця 4.2. Матриця повного багатофакторного експерименту, заповнена абсолютними значеннями факторів

№	$T_п$, °C	T, хв.	$T_{відп}$, °C	Y
1	350	30	350	1,89
2	150	30	350	2,19
3	150	10	350	1,64
4	150	30	250	2,14
5	350	30	250	1,89
6	350	10	250	1,29
7	350	10	350	1,36
8	150	10	250	1,61

Однорідність дисперсій отриманих значень параметра оптимізації було перевірено, використовуючи критерій Кохрена [71–73]:

$$G=\frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^{8} S_i^2}, \tag{4.5}$$

де $S_{\max}^2$ — максимальна дисперсія експериментальних значень, а $\sum_{i=1}^{8} S_i^2$ — сума усіх дисперсій.

Для визначення значень S_i^2 і $S_{\max}^2$ було повторно проведено вісім дослідів за умов, вказаних в табл. 4.2. Значення S_i рівне половині різниці

відповідних параметрів Y, отриманих у двох різних серіях дослідів за однакових умов. Розраховане за результатами експериментів значення критерію Кохрена $G = 0{,}25$ не перевищує табличне значення $G = 0{,}68$ [73]. Відповідно, дисперсії можна вважати однорідними.

Дисперсія відтворюваності рівна:

$$S^2_{\{y\}} = \frac{2\sum_{i=1}^{8}(Y_{iq} - \overline{Y}_i)^2}{8} = 0{,}0441 \text{ ,} \tag{4.6}$$

де Y_{iq} — значення параметра оптимізації, $\overline{Y}_i$ — середнє значення параметра оптимізації.

Мірою адекватності моделі є залишкова дисперсія або дисперсія адекватності $S^2_{ад}$:

$$S^2_{ад} = \frac{\sum_{i=1}^{8} \Delta Y_i^2}{f} \text{ ,} \tag{4.7}$$

де ΔY_i — різниця між отриманим та очікуваним значенням параметра оптимізації, f — число ступенів вільності.

У цьому випадку $f = N - (k + 1) = 8 - (6 + 1) = 1$, $k + 1$ – кількість коефіцієнтів в моделі. Розрахунок суми проводився з врахуванням значень, приведених у табл. 4.1. Отримали $S^2_{ад} = 0{,}887$. В цьому випадку критерій Фішера:

$$F = \frac{S^2_{ад}}{S^2_{\{y\}}} = \frac{0{,}887}{0{,}0441} = 20{,}1 \text{ .} \tag{4.8}$$

Отримане значення менше від вказаного у таблиці [71, 73]: $F = 164{,}4$ за 5% рівня значущості.

Таким чином, запропоновану модель можна вважати адекватною і використовувати для наближення до оптимуму. При цьому необхідно змінювати параметри пропорційно до величини коефіцієнтів регресії. Задані умови і результати експериментів наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3. Задані умови і результати експериментів

№	$T_п$, °C	T, хв.	$T_{відп}$, °C	Y (експериментальне)	Y (очікуване)
1	225	24	301	2,10	1,90
2	200	28	302	2,20	2,05
3	175	30	303	2,19	2,15
4	150	30	304	2,11	2,19

При збільшенні параметрів T і $T_{відп}$ у перших двох дослідах отримали зростання Y. Його максимальне значення було отримане за $T_п = 200$ °C, $T = 28$ хв, $T_{відп} = 302$ °C. За подальшого їхнього збільшення (досліди №3 та №4) параметр оптимізації зменшується. Таким чином, дослід №2 дає оптимальне значення Y у випадку відпалу на повітрі. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання отриманого фільтра показана на рис. 4.1.

Метод математичного моделювання виявився ефективним для вирішення поставленої задачі, оскільки отримано фільтр з оптимальною спектральною характеристикою. Для досягнення оптимуму проведено 20 експериментів (16 попередніх і 4 — за методом “крутого сходження”).

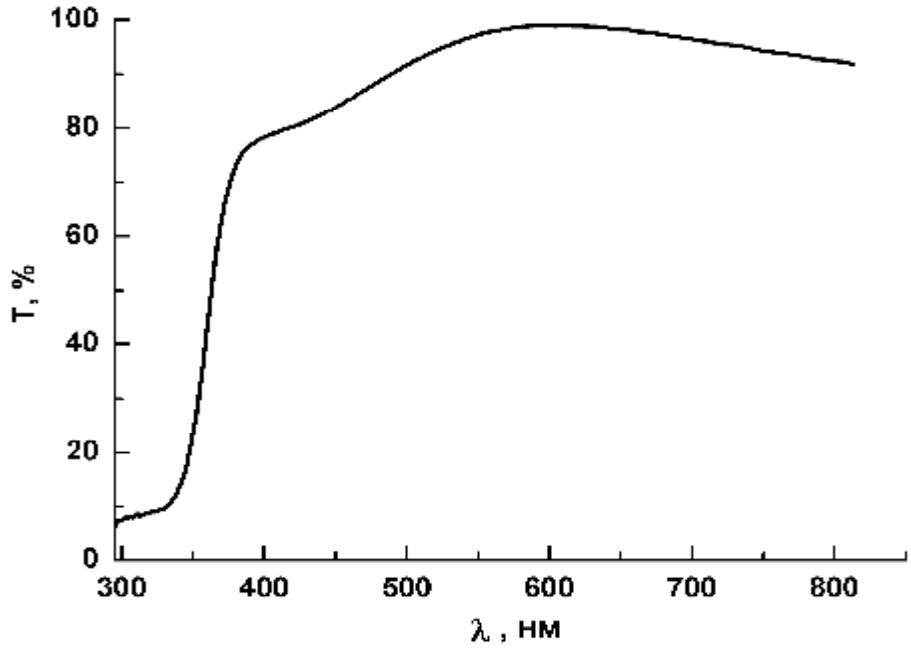


Рис. 4.1. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання оптимізованого фільтра ультрафіолетового випромінювання на основі оксиду цинку

Якщо використати комбінації вибраних параметрів, кожен з яких набуває 4 значень, знадобилося б 64 досліди. Особливо важливого значення метод математичного моделювання набуває при розробленні технологічних процесів, залежних від великої кількості змінних факторів [75].

4.2. Природа фотолюмінесценції у видимій і ближній УФ областях

Для аналізу спектрів фотолюмінесценції наноструктурованого оксиду цинку доцільно використати дані щодо природи релаксації екситонних і електронних збуджень у монокристалічних і тонкоплівкових зразках. Якщо короткохвильова область спектру фотолюмінесценції оксиду цинку і його наноструктур доволі добре досліджена і описана, то з довгохвильовою областю – усе навпаки. Є численні публікації і припущення щодо природи походження так званої “червоної” смуги фотолюмінесценції, але остаточної

відповіді так і не знайдено. Вирішення цього питання є важливим для цілеспрямованої оптимізації властивостей світлодіодів.

Проведемо детальний аналіз спектрів фотолюмінесценції на прикладі наностержнів на основі ZnO. Результати ідентифікації смуг люмінесценції у цьому матеріалі очевидно будуть корисними і для аналізу властивостей інших типів наноструктур, отриманих у цій роботі. Нами було вирощено методом електрохімічного осадження на кремнієвих (100) підкладках нанострижні ZnO довжиною до 2 мкм і діаметром приблизно 200 нм. Нанесення здійснювали протягом 1,5 год. без використання буферних шарів при температурі T=95 °C [78]. Відповідне зображення наностержнів, отримане методом растрової електронної мікроскопії, наведене на рис. 4.2. Спектри фотолюмінесценції вимірювались у діапазоні температур 11-280 K.

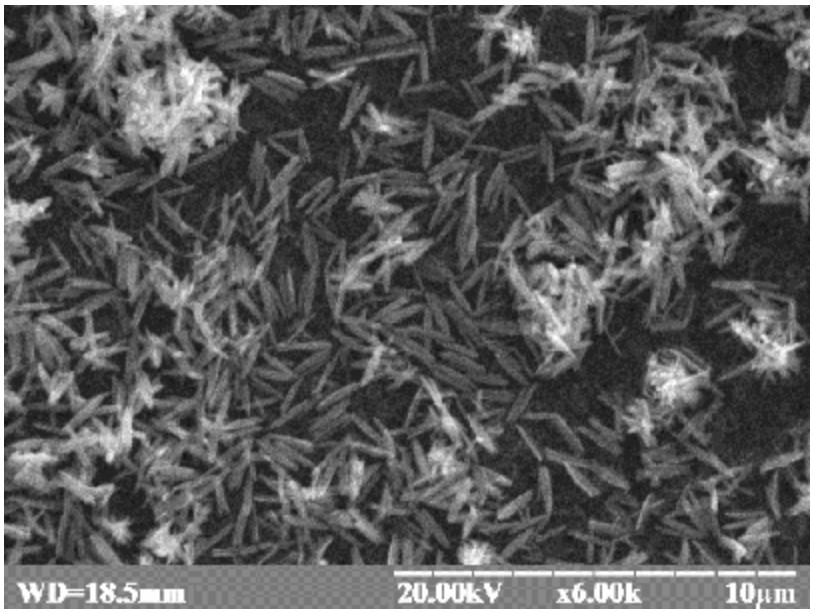


Рис. 4.2. Зображення ZnO наностержнів, отримане методом растрової електронної мікроскопії

За температури 11 K отримані наностержні володіли інтенсивною смугою свічення в ультрафіолетовій області спектру з максимумом при λ=369 нм та двома набагато слабшими — “жовтою” та “червоною” широкими смугами свічення, що перекривалися, у видимій ділянці з максимумами в околі λ=701 нм та λ=577 нм (рис. 4.3). Ультрафіолетова смуга має екситонну

природу і є характерною для ZnO [79-81]. Різкий, вузький пік при λ=369 нм може бути віднесеним до випромінювання локалізованих на нейтральному донорі екситонів D^0X [80-82].

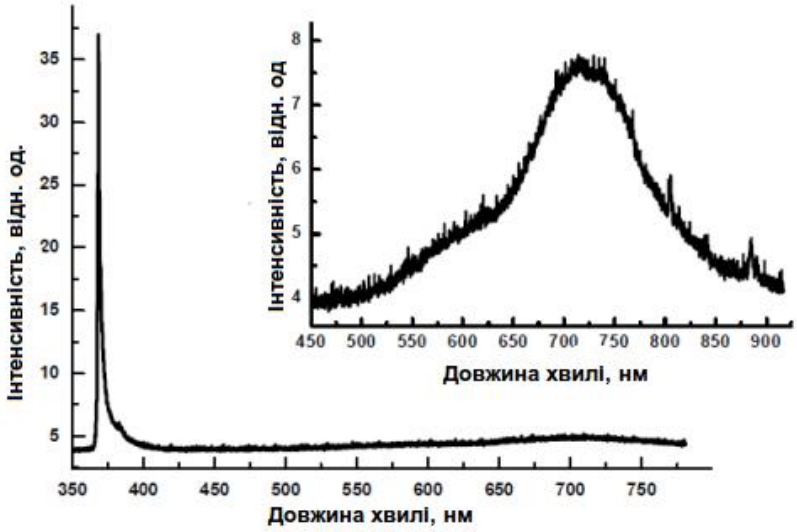


Рис. 4.3. Спектр фотолюмінесценції ZnO наностержнів при *T*=11 K. На вставці — довгохвильова ділянка спектру у збільшеному вигляді

Для об'єктивного розділення широкої складної смуги люмінесценції у видимій ділянці спектру, отриманої при 40 К, було використано метод похідної спектрофотометрії (рис.4.4) [83]. Друга похідна від енергетичної залежності інтенсивності, взята з від'ємним знаком, виявила 2 максимуми, енергетичне положення яких було використано як перше наближення для апроксимації відповідно двома гаусіанами зазначеної смуги люмінесценції (рис.4.5).

Як видно з рисунка 4.5, складна смуга доволі добре апроксимується двома гаусіанами з максимумами при 1,77 еВ та 2,15 еВ, які відповідають відповідно "червоній" (λ=701 нм) і "жовтій" (λ=577 нм) смугам у спектрі, зображеному на вставці до рис.4.3.

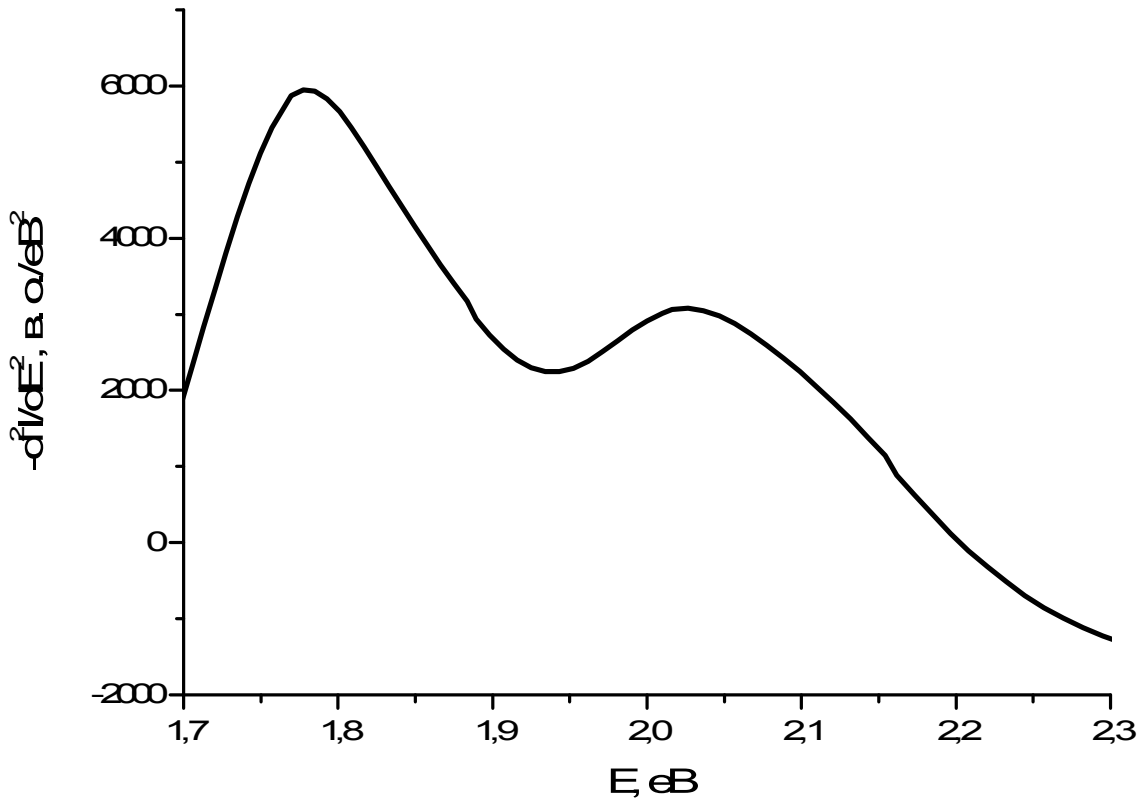


Рис. 4.4. Друга похідна від енергетичної залежності інтенсивності люмінесценції нанострижнів ZnO, взята з від'ємним знаком

Згідно з літературними даними, положення максимуму доволі широкої червоної смуги свічення залежить від методу вирощування кристалів чи наноструктур оксиду цинку, а також вибору легуючих домішок. Так, при відпалі ZnO в амонії максимум смуги знаходився в області 780 нм, а в праці [76] повідомляється, що червона смуга фотолюмінесценції з максимумом при 720 нм, характерна для оксиду цинку без будь-яких домішок, і центри такого свічення розміщені тільки на поверхні кристалу і зв'язані, очевидно, з окисненням цинку. Аналогічний ефект спостерігали при відпалі кристалів оксиду цинку в кисні при температурі 800-1000 °С.

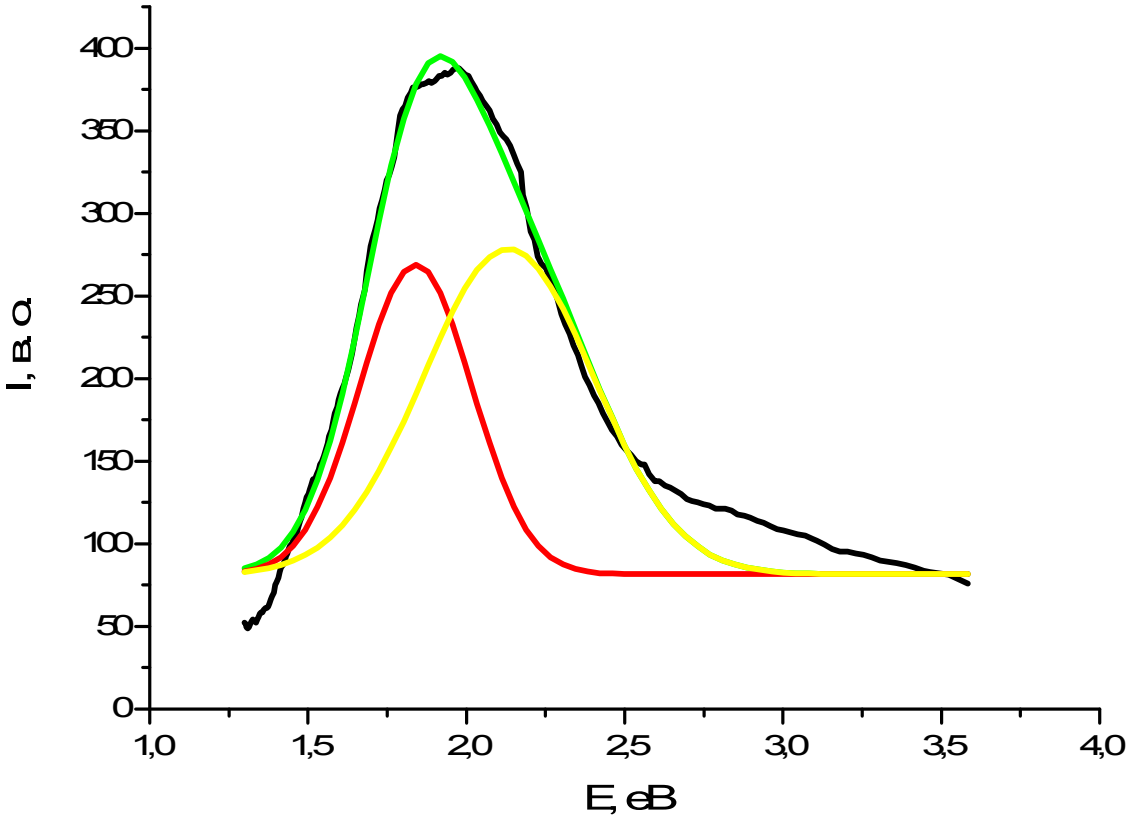


Рис. 4.5. Розклад на гаусіани видимої смуги люмінесценції наностержнів ZnO. Чорним кольором зображено вихідний спектр люмінесценції, отриманий при 40 K;

У статті [77] аналізувався спектр фотолюмінесценції тонких плівок ZnO, вирощених методом електрохімічного осадження в різних розчинах і при різній різниці потенціалів. Автори звертають увагу на те, що немає чіткої відповідності смуг ФЛ тим чи іншим центрам свічення. Такі розбіжності в трактуванні походження свічення в довгохвильовій області пояснюють двома причинами:

1. широким спектральним діапазоном і неструктурованим характером смуг люмінесценції в області 400-900 нм;
2. великою кількістю дефектів, присутніх в одному зразку одночасно.

В діапазоні 400-900 нм автори виокремлюють чотири смуги свічення, що формують широку асиметричну смугу.

Авторами встановлено, що за дві спектральні смуги при 557 і 600 нм відповідають вакансії оксиду цинку і, відповідно, кисню в міжвузлях. Наступні дві смуги пов'язують з іонізованим киснем в міжвузлях, або з киснем у вершинах кристалічної гратки, що замістив цинк.

З врахуванням даних робіт [76, 77] можна запропонувати схему можливих переходів, які пояснюють фотолюмінесценцію у довгохвильовій області випромінювання як для плівок, так і наноструктурованих матеріалів на основі оксиду цинку — рис. 4.6.

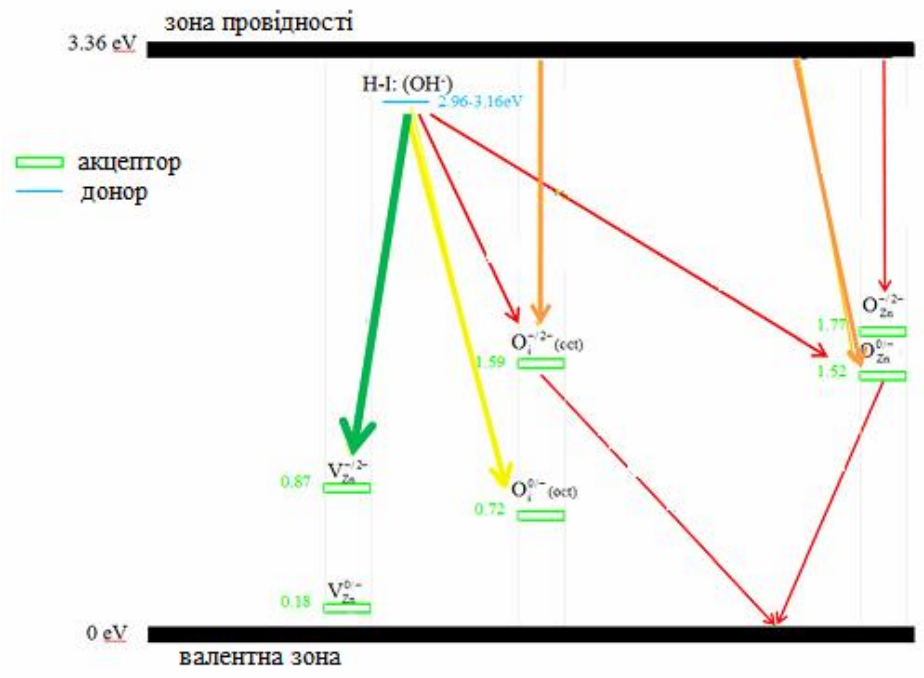


Рис. 4.6. Схема енергетичних рівнів дефектів для плівок і наноструктурованих матеріалів на основі оксиду цинку, побудована з використанням даних роботи [77], та переходи, що їм відповідають

Спираючись на літературні дані, "жовту" смугу свічення можна пов'язати з переходом між донорно-акцепторними парами гідроксиду (OH^-) та міжвузловим киснем O_i (рис. 4.6). Дефектний рівень OH^- виникає в результаті реакції (2.6), яка протікає при осадженні наноструктури оксиду цинку:

$$OH^- + Zn^{2+} \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O\ , \qquad (4.9)$$

оскільки не всі іони гідроксиду взаємодіють з цинком.

“Червона” смуга, максимум якої припадає на 701 нм, є наслідком переходу з енергією 1,77 еВ. На основі схеми, зображеної на рис.4.6, можна зробити висновок, що цій смузі буде відповідати донорно-акцепторний перехід $OH^{-} \rightarrow O_{Zn}^{0/-}$, тобто з іона гідроксиду на вакансію кисню (рис. 4.3).

За даними роботи [79] “жовту” смугу свічення теж пов’язували з міжвузловим киснем O_i або з акцепторною домішкою літію, а “червону” — з вакансіями кисню V_o.

4.3 Вплив вакуумування на фотолюмінесценцію і загасання фотовідгуку наноструктур ZnO, вирощених різними методами

Детектори ультрафіолетового (УФ) випромінювання знайшли найрізноманітніші застосування як в повсякденних цивільних, так і у військових пристроях. Їх застосовують в космічному зв’язку, моніторингу довкілля, стерилізації води, детектуванні полум’я тощо. Найбільш поширені УФ детектори на основі *p-i-n* Si фотодіодів та фотоелектронні помножувачі. Застосовують також нітридні напівпровідникові УФ детектори, зокрема через кращу прецизійність, нижчі фонові струми і ширший діапазон робочих температур [84].

В останні роки ZnO розглядають як перспективний матеріал для УФ-фотоприймачів, оскільки він є прямозонним напівпровідником з широкою забороненою зоною (3,37 еВ), радіаційно стійкий і довговічний, недорогий, нетоксичний і біологічно сумісний. Протягом останніх років УФ фотодетектори на основі ZnO було виготовлено з монокристалів, тонких плівок і наноструктур [84].

В рамках цієї роботи ми вирішили дослідити вплив поверхневих дефектів на люмінесцентні властивості, параметри фотодетектування і фотопровідність наноструктур ZnO, вирощених різними методи.

Нанодроти ZnO вирощували за методикою, описаною в п. 2.2. Наностержні ZnO вирощували за методикою, описаною в п. 2.3. Морфологію нанодротів та наностержнів ZnO зображено на рис. 4.7 та рис. 4.8, відповідно. 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.

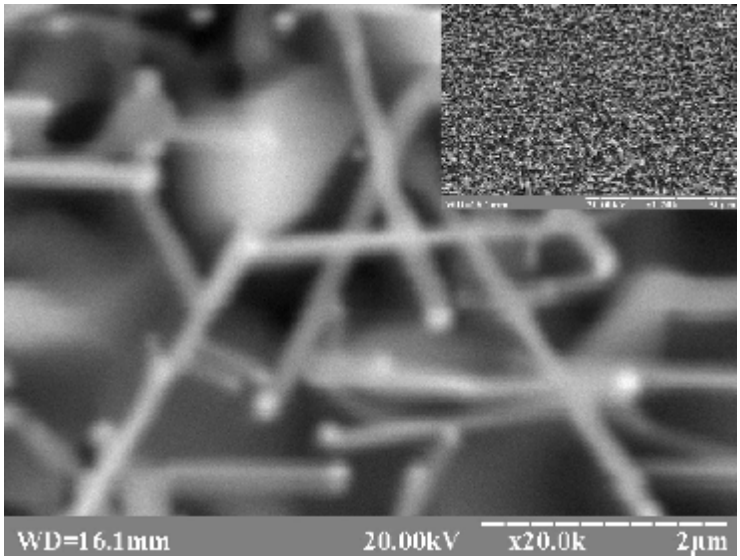


Рис. 4.7. Мікрофотографії нанодротів ZnO, отримані з допомогою растрового електронного мікроскопа

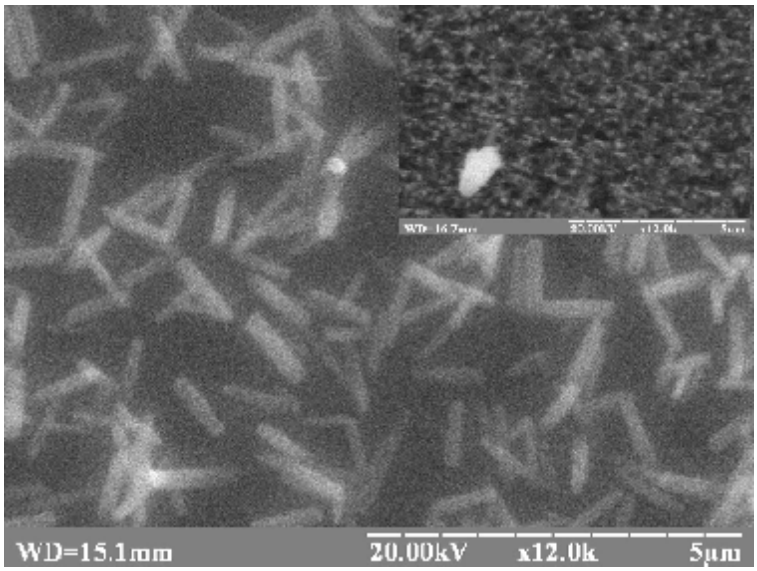


Рис. 4.8. Мікрофотографії наностержнів ZnO, отримані з допомогою растрового електронного мікроскопа

Отримані у вакуумі і на повітрі за кімнатної температури спектри фотолюмінесценції ZnO нанодротів (рис 4.9) і наностержнів (рис. 4.10) містили дві смуги — в УФ і видимій областях спектру.

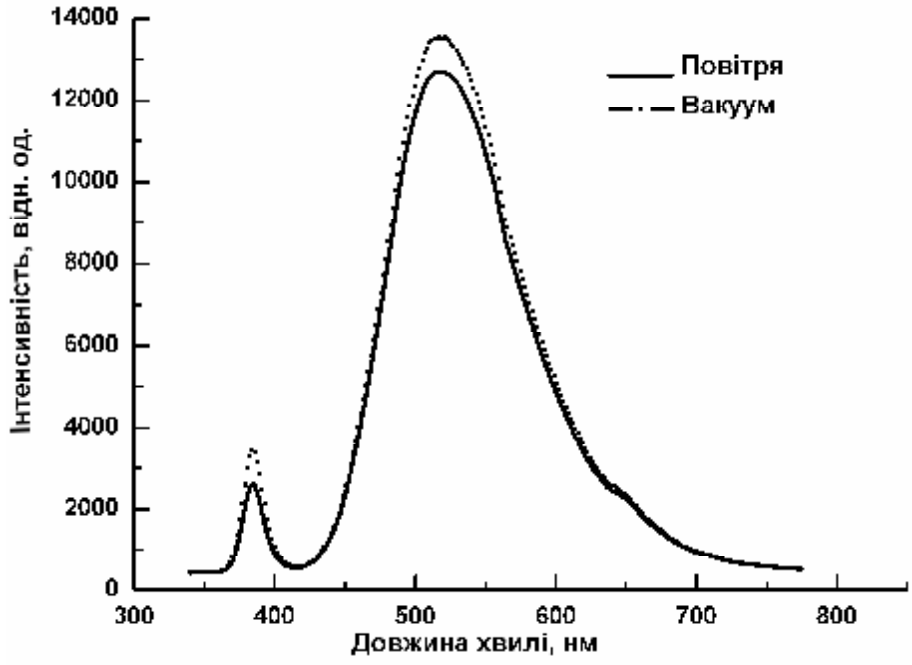


Рис. 4.9. Спектри фотолюмінесценції нанодротів ZnO у вакуумі і на повітрі

Смуга при 388 нм є типовою для ZnO і утворюється внаслідок рекомбінації вільних екситонів, зв'язаних екситонів і переходів в донорно-акцепторних парах. Широка смуга в діапазоні від 450 нм до 750 нм обумовлена насамперед неконтрольованими домішками та дефектами стехіометрії. Для обох типів зразків після відпомповування повітря до тиску 0,5 Па спостерігалось невелике збільшення інтенсивності УФ смуг, в той час як інтенсивність видимих смуг змінювалася по-різному. У випадку нанодротів ZnO інтегральна інтенсивність видимої смуги збільшилась на 6%, а в наностержнях навпаки — знизилась на 17 % [42].

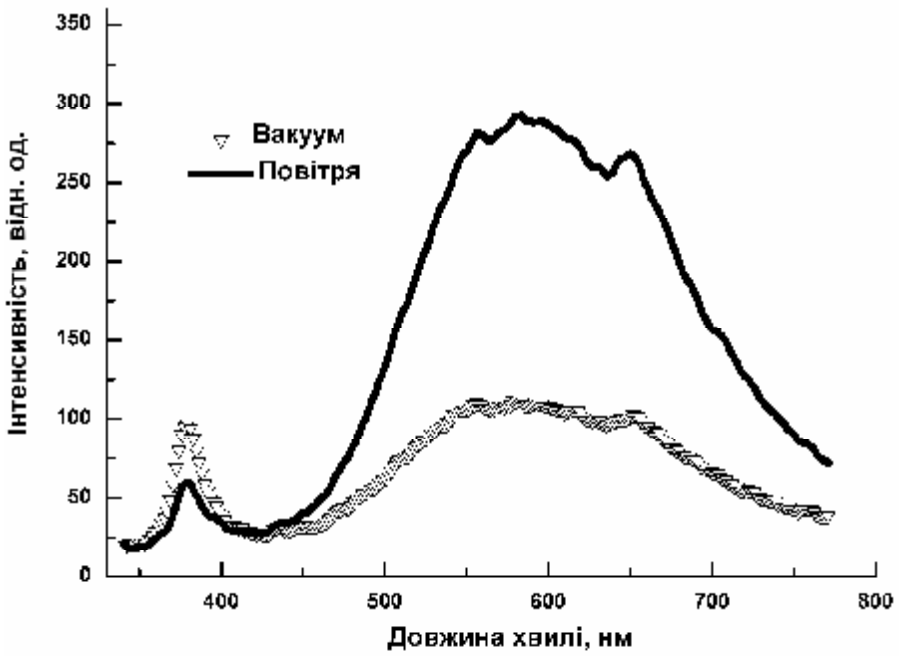


Рис. 4.10. Спектри фотолюмінесценції наностержнів ZnO у вакуумі і на повітрі

Згідно з даними [85] випромінювання наностержнів ZnO з максимумом при 600 нм пов'язане з наявністю на їхній поверхні гідроксильних груп. Було виявлено, що ці групи видаляються з поверхні при відпомповуванні повітря. Коли ж спектр фотолюмінесценції записується знову за нормального тиску в атмосфері повітря, інтенсивність видимої смуги майже повертається до своєї початкової величини. Оскільки в повітрі завжди присутня значна кількість молекул води, вони можуть розглядатись як джерело утворення гідроксильних груп.

Водночас, в роботі [86] було описано спектр фотолюмінесценції нанодротів ZnO, також вирощених методом "мокрої" хімії. Зменшення інтенсивності видимої смуги у вакуумі було пояснено зменшенням числа іонізованих кисневих вакансій V_0^+. Наші експериментальні результати добре корелюють з моделлю запропонованою в [49]. Вони також добре узгоджуються

з даними, наведеними в [87]. Автори статті [87] також досліджували спектр фотолюмінесценції нанодротів ZnO, вирощених гідротермальним методом. На основі виявленого ефекту пасивації поверхневих дефектів, таких як вакансії кисню V_O та комплекси Zn-O-H, воднем, було зроблено висновок про те, що поверхневі дефекти відіграють вирішальну роль у люмінесцентних властивостях наноструктур ZnO [88].

Оскільки нанодроти ZnO були вирощені в середовищі, збагаченому киснем, можна очікувати домінування таких власних дефектів, як вакансії цинку V_{Zn}, міжвузловий кисень O_i та атоми кисню, що заміщають атоми цинку в вузлах кристалічної решітки O_{Zn} [89-91]. V_{Zn} володіють найменшою енергією формування серед усіх власних дефектів ZnO *n*-типу і діють як компенсаторна домішка. Як і інші дослідники [89-93], ми вважаємо, що “зелене” випромінювання на довжині 520 нм обумовлене переходом із зони провідності (чи плиткого донорного рівня) на рівень вакансій цинку, що розташований на 0,9 еВ вище від стелі валентної зони. Підвищення інтенсивності фотолюмінесценції нанодротів ZnO у вакуумі можна пояснити зменшенням кількості пасивуючих домішок або компенсаторів, зокрема H^+ і V_0^+ [87, 89].

На рис. 4.11 наведені виміряні у темряві вольт-амперні характеристики (ВАХ) зразків з нанодротами і наностержнями ZnO, розміщеними між двома золотими електродами. Лінійні ВАХ вказують на омічний характер контактів. Значно більший опір зразка з ZnO нанодротами можна розглядати, як непряме підтвердження наявності значної концентрації дефектів компенсаційного типу (V_{Zn}) в зразку.

Спад фотовідгуку зразків, виміряний при зміщенні 5 В за кімнатної температури в вакуумі і на повітрі, наведено на рис. 4.12 і рис. 4.13. 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. Після відпомповування повітря до тиску 0,5 Па і вимкнення ксенонової лампи, для детектора з нанодротів ZnO час відновлення

збільшився, а час відновлення для детектора на основі наностержнів не змінився. Напуск повітря незначно впливав на час релаксації фотоструму детектора з наностержнів, натомість у випадку детектора з нанодротів ZnO приводив до швидкого його зменшення [42].

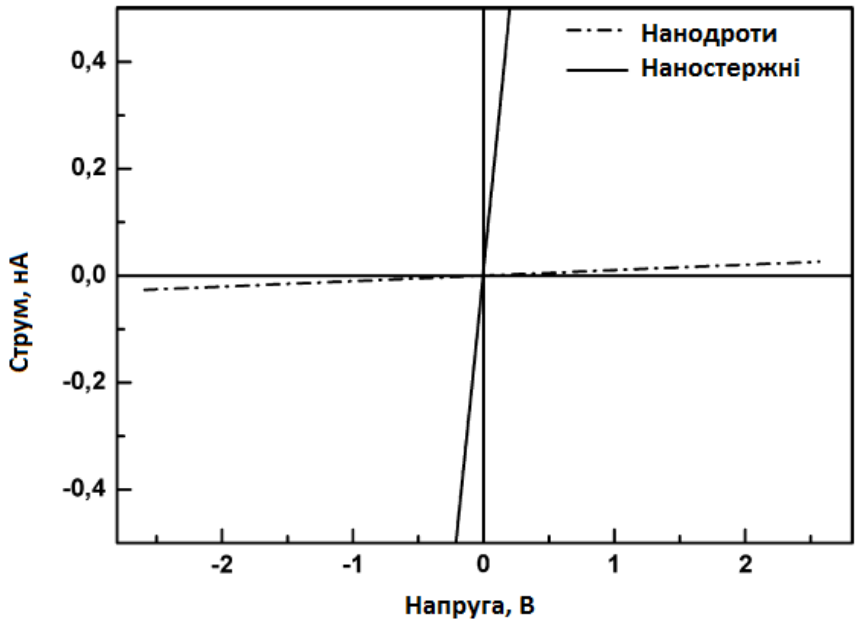


Рис. 4.11. ВАХ контактів Au-ZnO у темряві

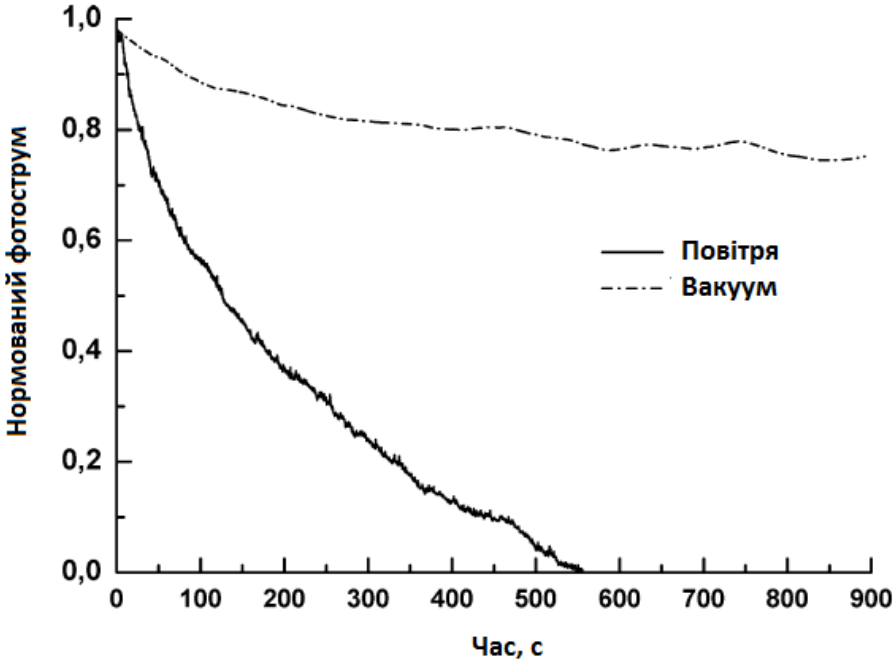


Рис. 4.12. Спадання фотовідгуку зразка з нанодротами ZnO

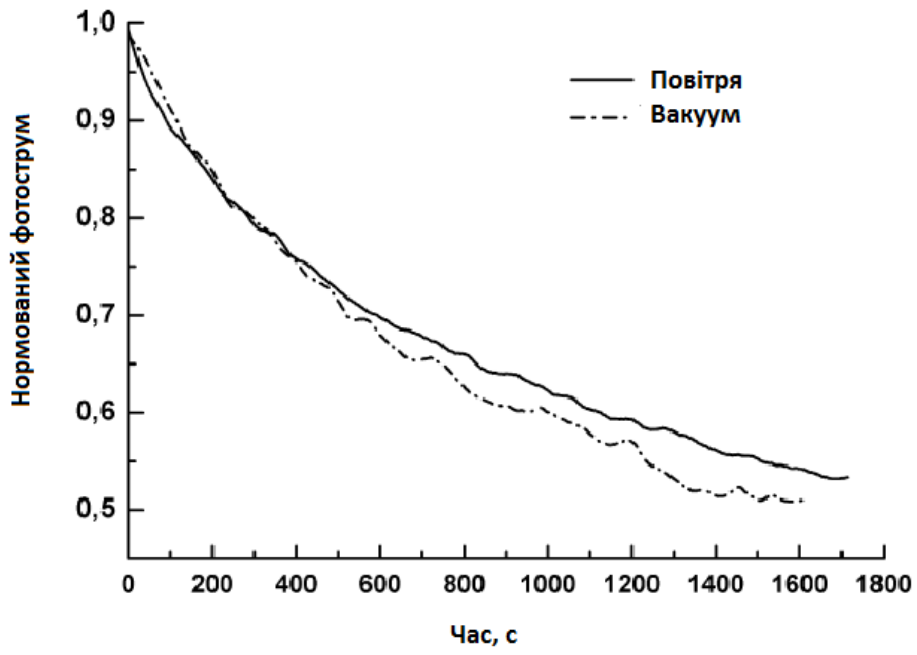


Рис. 4.13. Спадання фотовідгуку зразка з наностержнями ZnO

УФ-детектор на основі наностержнів ZnO виявив значно більший час зростання до максимального значення фотоструму при освітленні порівняно з детектором з нанодротів ZnO. Великий час зростання є індикатором того, що пастки в наностержнях ZnO залучені в процес генерації фотоструму. Фотогенеровані носії заряду заповнюють пастки. Величина фотоструму досягне максимального значення у випадку, коли всі пастки будуть заповнені. Це і викликає затримку в досягненні максимального значення фотоструму. Через значну концентрацію пасток в наностержнях ZnO час зростання до максимального значення фотоструму для них є більшим, аніж для нанодротів ZnO [42].

Висновки до розділу 4

1. Продемонстровано ефективність використання методу математичного моделювання для оптимізації технологічних процесів, оскільки отримано фільтр на основі тонкої плівки 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 значення, знадобилося б 64 досліди.

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

3. 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.

4. Встановлено, що УФ-детектор на основі наностержнів ZnO показав значно більший час зростання до максимального значення фотоструму при освітленні, порівняно з детектором на основі нанодротів 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, аніж для нанодротів ZnO.

РОЗДІЛ 5
ПРОТОТИПИ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ ПРИСТРОЇВ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ

Створення світловипромінювальних пристроїв на основі оксиду цинку є одним з магістральних напрямів розвитку сучасної функціональної електроніки. Це зумовлено притаманним цьому матеріалу великій енергій зв'язку екситонів, можливості генерації світла у ближній УФ ділянці світла, а також успіхам у створенні усе нових технологій отримання наноструктурованих матеріалів на основі ZnO.

Незважаючи на те, що на сьогодні уже відомі прототипи світлодіодів, що реалізовані на *p-n* гомопереході і випромінюють у видимій області спектру, залишилось ще багато варіантів вдосконалення їхніх властивостей. З іншого боку, і надалі актуальним залишається дослідження явища випадкової лазерної генерації з метою створення нанолазерів з оптимальними характеристиками.

5.1 Світловипромінювальні діоди на основі нанодротів ZnO з *p*-типом провідності

5.1.1. Технологія отримання нанодротів з *p*-типом провідності. Принципова схема світлодіода

Оксид цинку вважається перспективною основою для конструювання енергоощадних, високоефективних та недорогих світлодіодів (LED) і розглядається як найреальніша альтернатива нітриду галію. Найскладнішою проблемою для розробки електрооптичних пристроїв на основі ZnO є відсутність стабільного і надійного способу домішкового легування цього широкозонного напівпровідника, переважно, внаслідок ефекту самокомпенсації [94, 95]. Тому світлодіоди на основі ZnO здебільшого виготовляють шляхом поєднання *n*-ZnO з іншим напівпровідником з *p*-типом

провідності, наприклад, Cu_2O, ZnTe, $SrCu_2O_2$, AlGaN, GaN [96, 97] або полімером з дірковою провідністю [98].

В останні декілька років значного прогресу було досягнуто в дослідженні можливостей акцепторного легування ZnO. Низка груп науковців успішно отримали *p*-ZnO за допомогою легування елементами I і V груп, або відхиленням від стехіометрії [99].

Наноструктури ZnO з *p*-типом провідності на скляній підкладці, вкритій оксидами індію та олова (ITO) були отримані шляхом електроосадження з водного розчину (рис. 5.1).

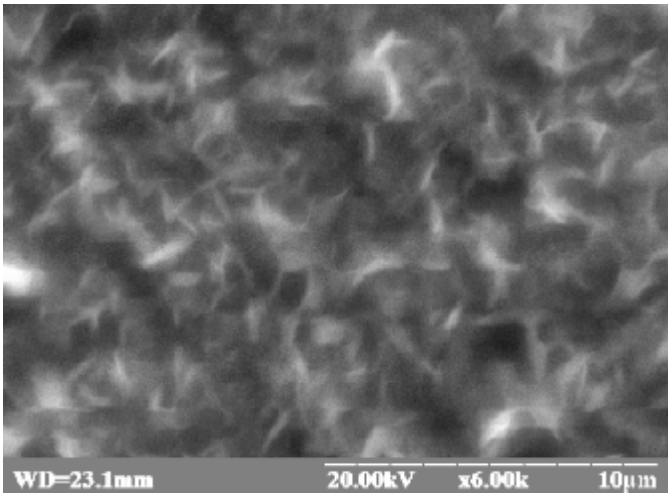


Рис. 5.1. Мікрофотографія ZnO нанодротів з *p*-типом провідності, отримана з використанням растрового електронного мікроскопа

Для отримання світлодіодів, масив нанодротів центрифугуванням частково покривали ізолюючим шаром фоторезисту чи фоторезистом та полімером з дірковою провідністю полі (3,4-етилендиоксітіофен)-полі (стирол-сульфонатом) (PEDOT: PSS). Поверх ізолюючого шару методом магнетронного розпилення осаджувались тонкі плівки Au/Ti, які відігравали роль верхнього контактного майданчика. Як фоторезист-діелектрик використовувався фотопозитивний резист-спрей “Positive 20” фірми Kontakt Chemie. Для

прикладу, схематичне зображення світлодіода, виготовленого на основі ZnO нанодротів з *p*-типом провідності, показано на рис. 5.2 [78].

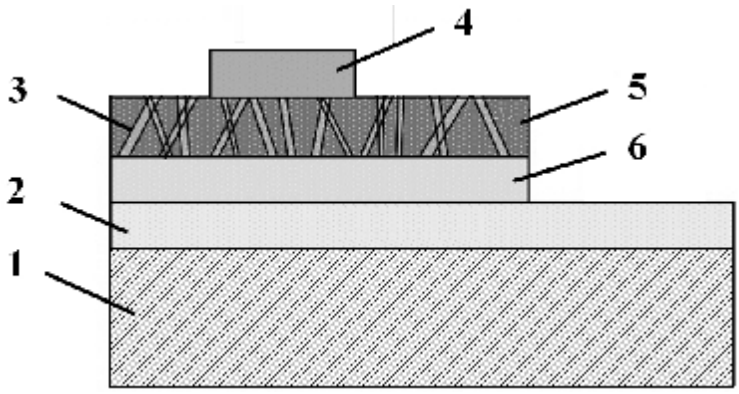


Рис. 5.2. Схематичне зображення світловипромінювального діода, де 1 — скляна підкладка, 2 — прозорий провідний плівковий електрод з оксиду індію та олова, 3 — нанодроти ZnO з *p*-типом електропровідності, 4 — плівковий золотий контактний електрод, 5 — діелектричний ізоляційний шар фоторезисту, 6 — шар зародків ZnO з *n*-типом електропровідності

Спектри інжекційної електролюмінесценції світлодіодів отримано з допомогою спектрометра AvaSpec-ULS2048-UA-50 при реєстрації свічення через скляну підкладку.

Морфологія нелегованих нанодротів ZnO наведена на рис. 5.1. Нанодроти мали приблизно однакову довжину — 1 мкм і середній діаметр 100 нм.

5.1.2. Характеристики світлодіода

Світлодіод виготовлений на основі ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO + фоторезист/Au/Ti структури з ZnO *p*-*n* гомопереходом [78]. Як видно на рис. 5.3, виміряні при кімнатній температурі вольт-амперні характеристики (ВАХ) цієї структури чітко демонструють типові для *p*-*n*-переходу випрямляючі властивості. Напруга увімкнення складала приблизно 1,5 В при прикладанні прямого зміщення. Ці результати демонструють наявність *p*-типу електропровідності в

нелегованих нанодротах ZnO. Окрім цього *p*-тип провідності був підтверджений методом термічного контакту [100]. Ми вважаємо, що вакансії цинку V_{Zn} в нашому випадку є відповідальними за *p*-тип провідності. Такий висновок корелює з результатами досліджень [99], де автори використали подібну технологію виготовлення нанодротів ZnO з *p*-типом.

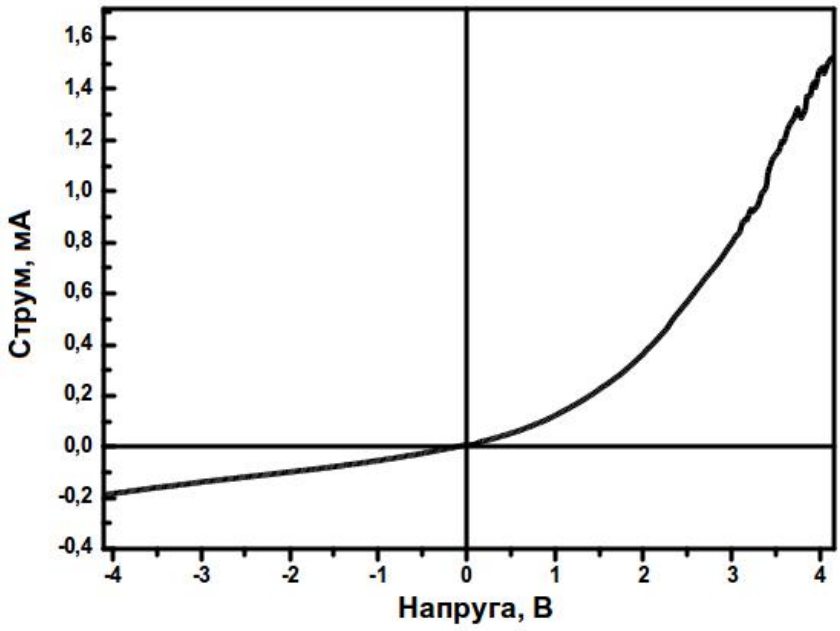


Рис. 5.3. ВАХ світлодіода на основі структури ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист/Au/Ti з гомопереходом

На рис. 5.4 наведені спектри електролюмінесценції ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO + фоторезист/Au/Ti та ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO + фоторезист + PEDOT:PSS/ Au/Ti структур з ZnO *p*-*n* гомопереходом, отримані за кімнатної температури при прикладанні прямого струму зміщення 2 мА і напруги 25 В. Свічення було настільки сильним, що його можна було спостерігати неозброєним оком в темряві [78].

Створені світлодіоди (ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист+PEDOT:PSS/Au/Ti і ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист/Au/Ti) випромінювали на довжинах хвиль 480-498 нм, 569 нм, 650-670 нм і 458-460 нм, 560 нм відповідно. Слід зазначити, що інтенсивність електролюмінесценції світлодіодів з PEDOT:PSS була значно вищою, аніж в світлодіодах без цього полімеру [78].

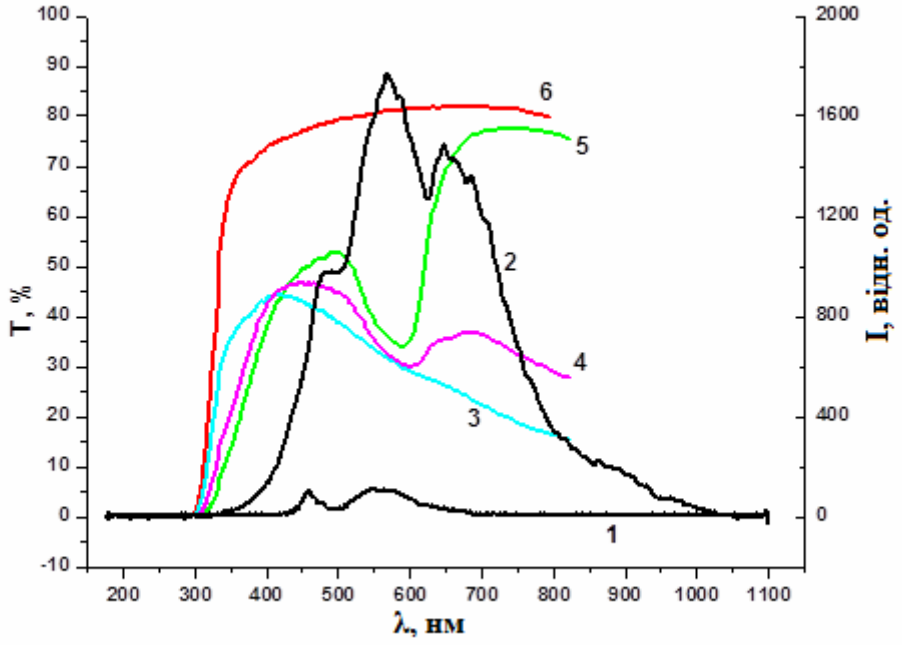


Рис. 5.4. Спектри пропускання (криві 3-6) та електролюмінесценції (криві 1, 2) структур: 1 — ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист/Au/Ti, 2 — ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист+PEDOT:PSS/Au/Ti, 3 — скло/ITO/ PEDOT:PSS, 4 — скло/ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист+PEDOT:PSS, 5 — скло/ ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист, 6 — скло/ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO

На рис. 5.4 зображено абсорбційні спектри досліджуваних матеріалів. Спектри пропускання структур з шаром фоторезисту містять смугу поглинання при 580 нм. Ми пов'язуємо цю смугу з природою фоторезисту і причина її існування вимагає подальшого вивчення.

Щоб пролити світло на походження електролюмінісцентного свічення зразків на основі наноструктур ZnO з гомопереходом, було досліджено спектри фотолюмінесценції структур скло/ITO/ *n*-ZnO/*p*-ZnO + фоторезист і скло/ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO + фоторезист + PEDOT: PSS при кімнатній температурі. Як видно з рис. 5.5, спектри фотолюмінесценції цих зразків містять дві широкі смуги в околі 500 нм і 670 нм [78].

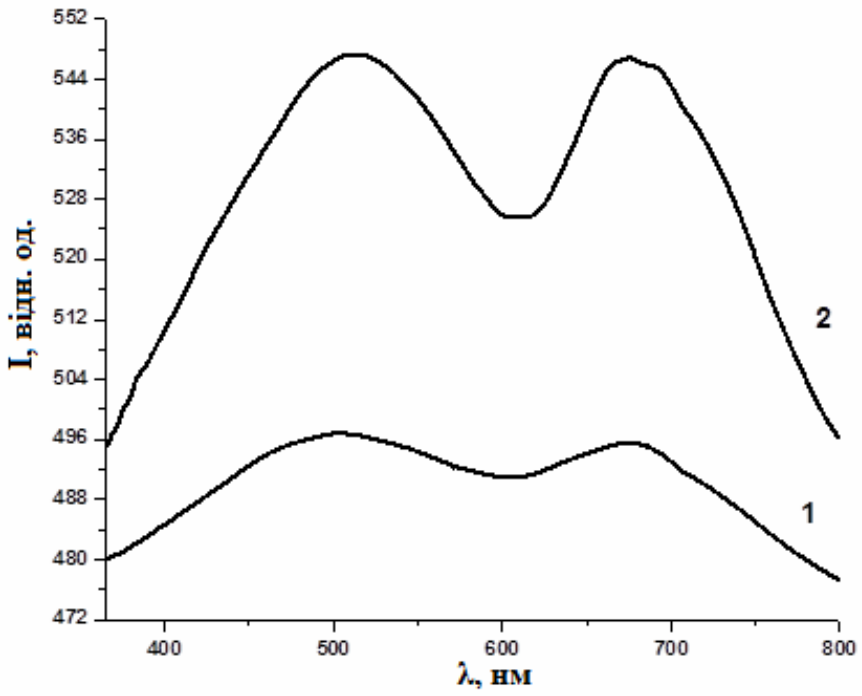


Рис. 5.5. Спектри фотолюмінесценції структур: 1 — ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист, 2 — ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист+PEDOT:PSS, отримані за кімнатної температури

На рис. 5.6 наведені результати вимірювання кольорових координат світлодіодів на основі нанодротів ZnO з *p*-типом провідності. Дані, представлені на рис. 5.6, демонструють, що у випадку зразка без провідного полімера випромінюється холодне біле світло з колірними координатами C_x = 0,349 і C_y = 0,405 з еквівалентною температурою T = 5075 К. У випадку зразка з PEDOT:PSS — C_x = 0,397 і C_y = 0,422, а еквівалента температура становить T = 3900 К.

Згідно з літературними даними (табл. 5.1) відповідальними за виникнення емісії в різних спектральних областях можуть бути такі дефекти: для синьої смуги — Zn_i і V_{Zn}, для зеленої смуги — Zn_i, V_{Zn} та V_o; для червоної смуги — Zn_i and O_i.

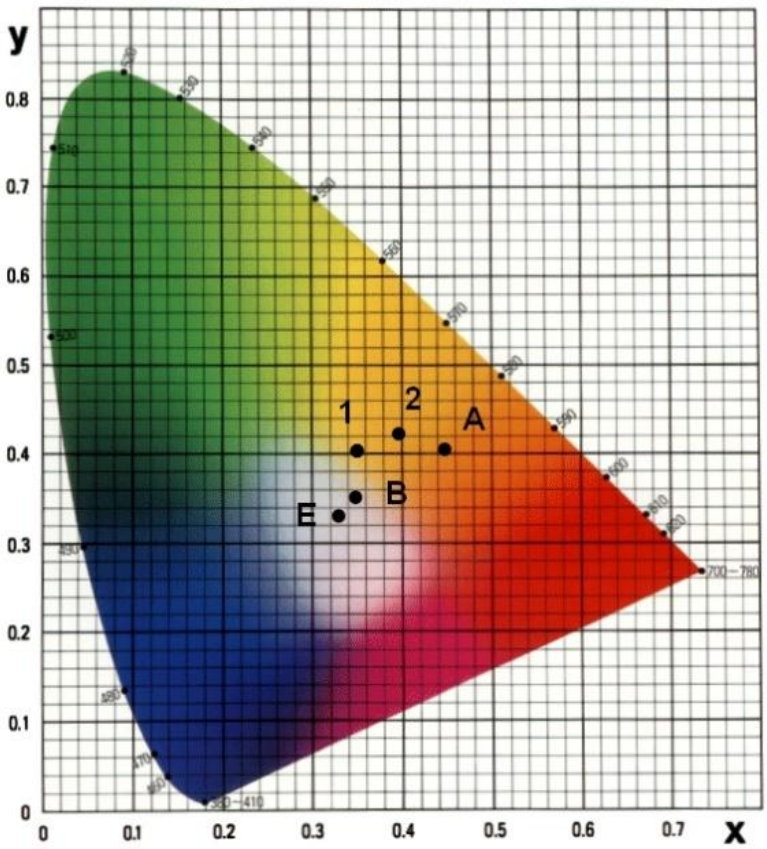


Рис. 5.6. Дані вимірювання кольорових координат світлодіодів на основі нанодротів ZnO з *p*-типом провідності: 1 — ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист/Au/Ti, 2 — ITO/*n*-ZnO/*p*-ZnO+фоторезист+PEDOT:PSS /Au/Ti

Таблиця 5.1 — Структура і природа емісії різних типів світлодіодів на основі ZnO

Структура	Довжина хвилі випромінюваного світла, нм	Пояснення	Посилання
n-ZnO/*p*-GaN	457	Zn_i	[101]
	450	Рекомбінація між Zn_i та V_{Zn} енергетичним рівнями	[102]
	490	V_o	
	500	V_o	[101]
	550	O_i та Zn_i	[103]

	665	V_o та O_i	[101, 104]
	670	Домішки і дефекти в ZnO	[105]
p-ZnO/*n*-GaN	560	Дефекти	[106]
p-ZnO:As/*n*-GaN	600-650	Точкові дефекти і/чи домішки	[99]
Al/*n*-ZnO/*p*-ZnO/ ITO	490	Емісія з рівнів дефектів	[107]
Au/Ni/*p*-ZnO:Sb/ *n*-ZnO/Si/Ti/Al	485	V_o та Zn_i	[108]
	671	Власні дефекти	
Au/NiO/*p*-ZnO:Sb/ *n*-ZnO:Ga/Ti/Au	490	Власні дефекти	[109]
	500-700	O_i	
Al/*n*-ZnO/*p*-Pedot: PSS/PMMA/PFO Si/*p*-ZnO/*n*-ZnO/ITO	490	V_o	[110]
	666	Перехід з рівня Zn_i на рівень O_i	
	540-550	Поверхневі стани і дефекти ZnO	[33, 111]
Au/Ti/*n*-ZnO/*i*-ZnO/ NiO/Au	550	V_{Zn}	[112]
Au/Si/*n*-ZnO/ *p*-ZnO/PMMA/Au	663	Рекомбінація в донорно-акцепторних парах	[113]
n-ZnO/*p*-4H-SiC	665	O_i та Zn_i	[101, 104]
Au/NiO/*p*-ZnO/ *n*-ZnO/Ti/Au	640-690	Дефекти, пов’язані з киснем	[114]

5.2 Ультрафіолетова лазерна емісія з гексагональних мікропризм і нанодротів ZnO за кімнатної температури

5.2.1. Технологія отримання та морфологія поверхні досліджуваних зразків

Поточний стан оптоелектроніки вимагає пошуку ефективних лазерних матеріалів, які випромінювали б світло в синій чи в ультрафіолетовій областях спектру [115]. Оксид цинку — напівпровідник, вільні екситони в якому є стабільними навіть за кімнатної температури [19, 116]. В результаті, можна отримати лазерний ефект на основі екситонної рекомбінації. Випадкова лазерна генерація спостерігалася в мікропорошках ZnO, в тонких плівках і в масивах наностержнів [35, 117]. Вивчення механізмів випадкової генерації в ZnO має велике значення для створення ультрафіолетових напівпровідникових лазерів високої потужності з низьким порогом нагнітання. У руслі вирішення цієї проблеми нами було досліджено вплив форми резонатора на поріг та характеристики лазерної генерації в мікро- і наноструктурах ZnO.

Мікропризми ZnO (рис. 5.7) були вирощені на монокристалічних (100) кремнієвих підкладках з парової фази в горизонтальній трубчастій печі на повітрі за температури 600 °C з використанням порошку металічного цинку [118-119].

Наноструктури ZnO на скляній підкладці, вкритій плівкою прозорого провідного оксиду (ITO), були синтезовані з використанням методу електроосадження з водного розчину (рис. 5.8).

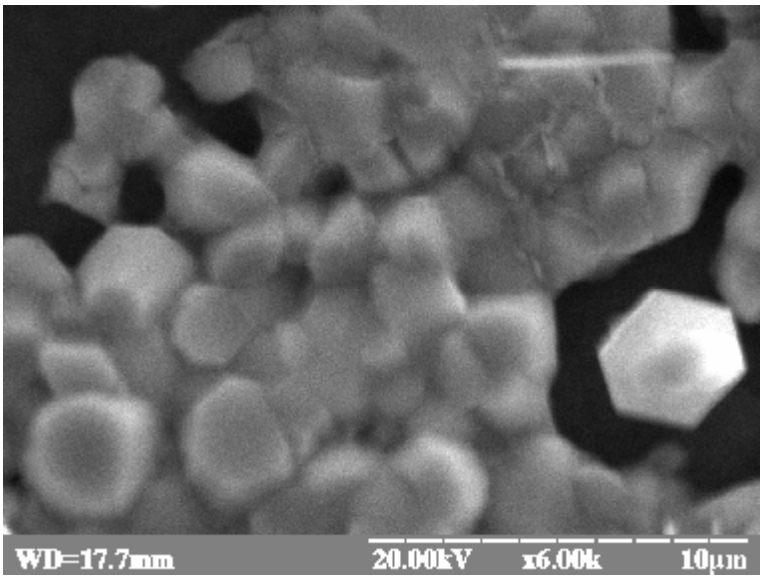


Рис. 5.7. Мікрофотографія мікропризм ZnO, отримана з використанням растрового електронного мікроскопа

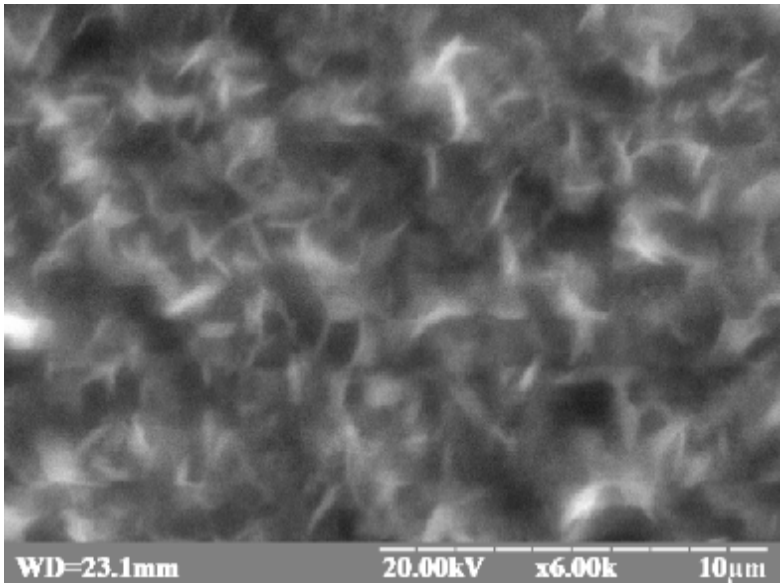


Рис. 5.8. Мікрофотографія нанодротів ZnO, отримана з використанням растрового електронного мікроскопа

Морфологію зразків досліджували растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЕММА-102-04. Як видно, мікропризми ZnO, вирощені на (100) кремнієвій підкладці, мали діаметр приблизно 2-4 мкм, довжину — приблизно 4 мкм і чітко виражену шестикутну основу. Нелеговані нанодроти ZnO мали довжину приблизно 1 мкм і середній діаметр приблизно 100 нм.

5.2.2. Характеристики досліджуваних зразків

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) отриманих зразків вимірювалися за кімнатної температури за допомогою автоматизованого монохроматора/спектрографа M266. Зразки опромінювалися лазером FQSS266-Q2 Nd: YAG (266 нм).

Для отримання ультрафіолетової лазерної емісії від експериментальних зразків лазерний промінь фокусувався кварцовою лінзою з фокусною відстанню 7,5 см. Експеримент теж проводився за кімнатної температури.

Спектр ФЛ мікропризм ZnO, виміряний за кімнатної температури (рис. 5.9), складається з двох інтенсивних смуг в УФ і видимій областях спектра. Смуга при 388 нм є типовою для ZnO, і виникає в результаті рекомбінації вільних екситонів, зв'язаних екситонів і переходів в донорно-акцепторних парах [1,120]. Смуги при 520 нм і 650 нм обумовлені дефектами, насамперед такими, як неконтрольовані домішки і дефекти стехіометрії [121,122]. Як показано на рис. 5.9, за малої потужності нагнітання спектр випромінювання в УФ-області складається з однієї широкої смуги. Її півширина (FWHM) становить 18,1 нм.

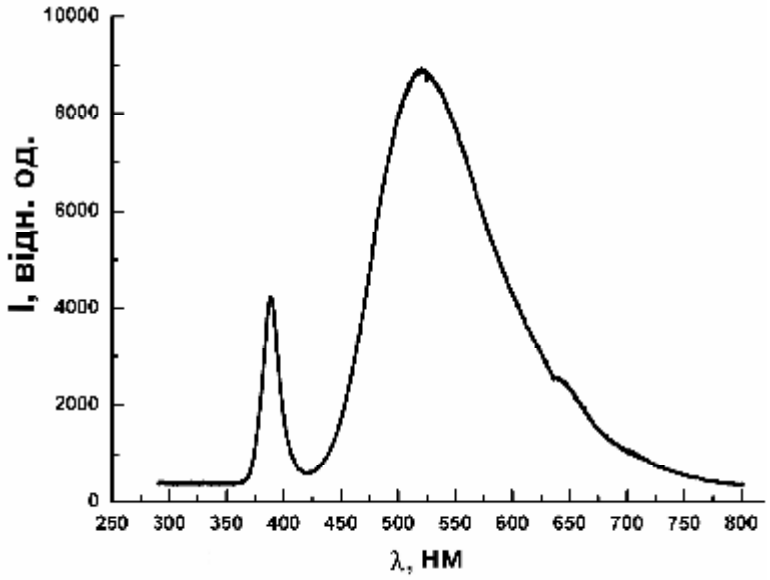


Рис. 5.9. Спектр ФЛ мікропризм ZnO, виміряний за кімнатної температури

Спектри випромінювання нанодротів ZnO (рис. 5.10), на відміну від спектрів ФЛ мікропризм, характеризується дуже інтенсивною смугою в ультрафіолетовій області, і набагато менш інтенсивною — у видимому діапазоні.

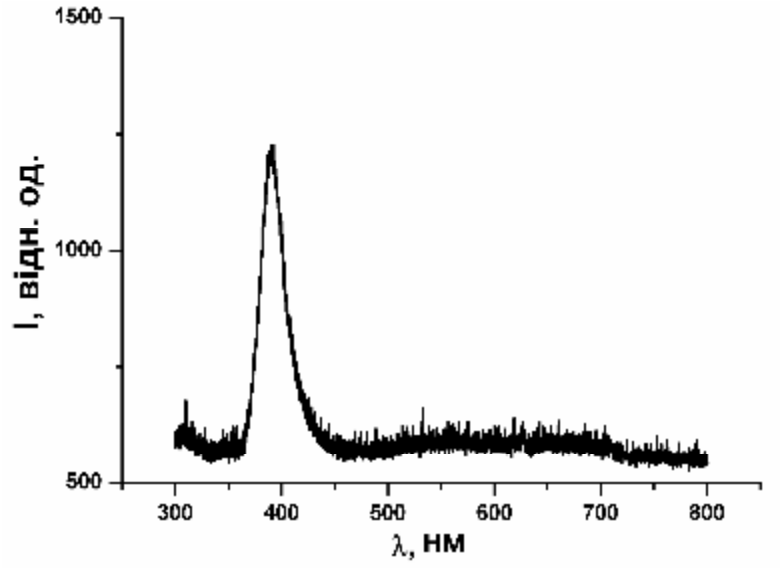


Рис. 5.10. Спектр ФЛ нанодротів ZnO, виміряний за кімнатної температури

На рис. 5.11 відображено еволюцію прикрайового спектру люмінесценції в залежності від зростання інтенсивності збудження від 120 кВт см$^{-2}$ до 1,3 МВт см$^{-2}$. За потужності нагнітання 1,3 МВт см$^{-2}$ FWHM смуги випромінювання виявилася рівною 2,5 нм. Спектр випромінювання мікропризм ZnO за оптичного нагнітання 1,3 МВт см$^{-2}$ складався з двох максимумів при 388 нм і 390 нм [67].

Залежності, наведені на рис. 5.11, 5.12, чітко відображають вимушену природу свічення з порогом нагнітання I_{th} ~ 685 кВт см$^{-2}$.

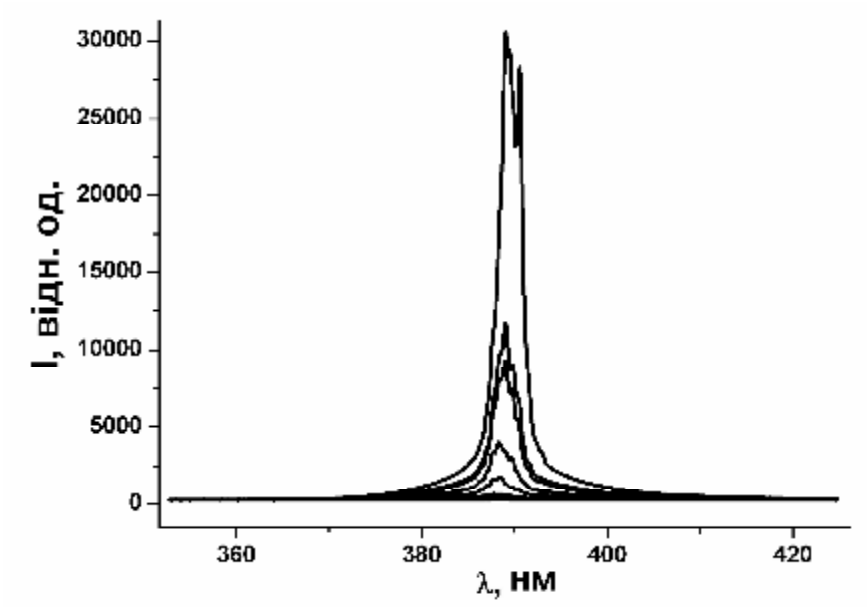


Рис. 5.11. Еволюція прикрайового спектру люмінесценції мікропризм ZnO, виміряна за кімнатної температури, при зростанні інтенсивності збудження, від 120 кВт см$^{-2}$ до 1,3 МВт см$^{-2}$

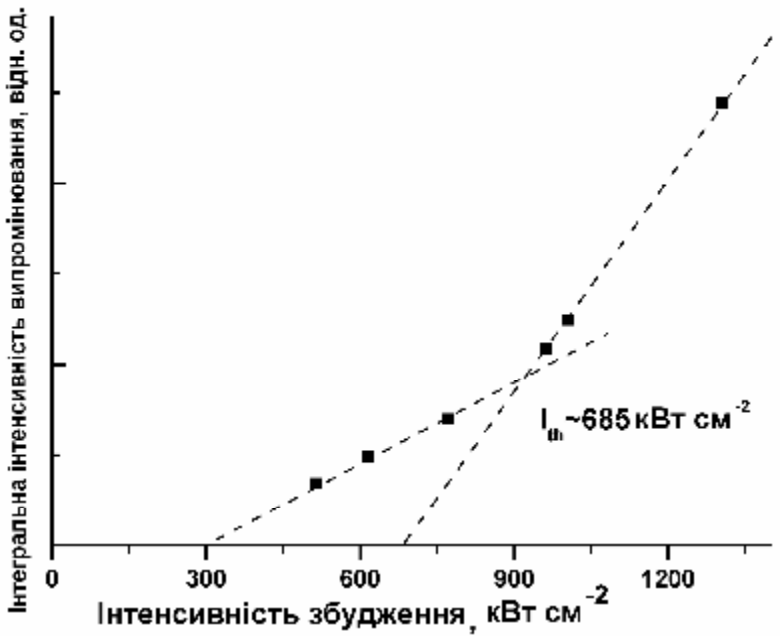


Рис. 5.12. Залежність інтегральної інтенсивності випромінювання мікропризм ZnO від інтенсивності збудження за кімнатної температури

Хоча розміщення нанодротів ZnO і є доволі хаотичним, та все ж можна вибрати область їхньої переважної орієнтації — напрям, паралельний до

електричного поля, яке спричинене поляризованим світлом Nd: YAG лазера. 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. 5.13, рис. 5.14).

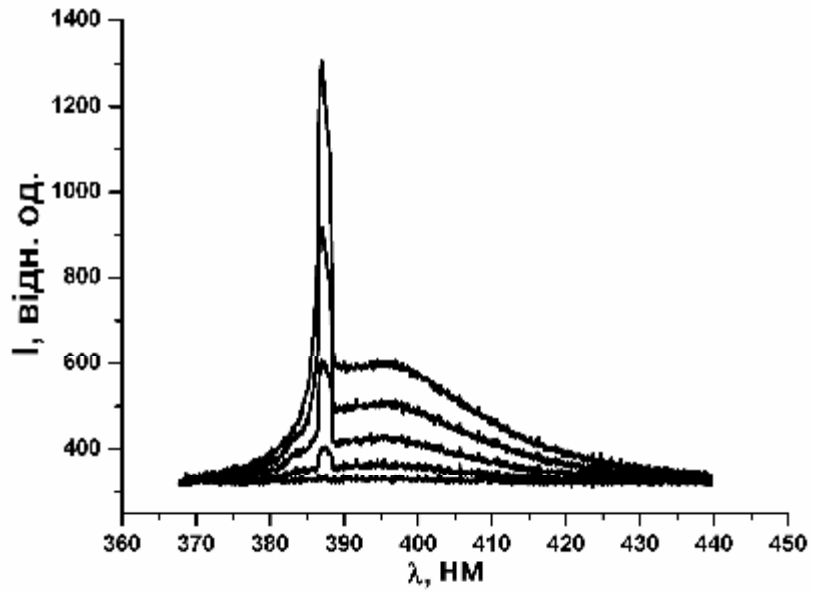


Рис. 5.13. Еволюція прикрайового спектру люмінесценції нанодротів ZnO, виміряна за кімнатної температури, при зростанні інтенсивності збудження, від 120 кВт см$^{-2}$ до 1,2 МВт см$^{-2}$

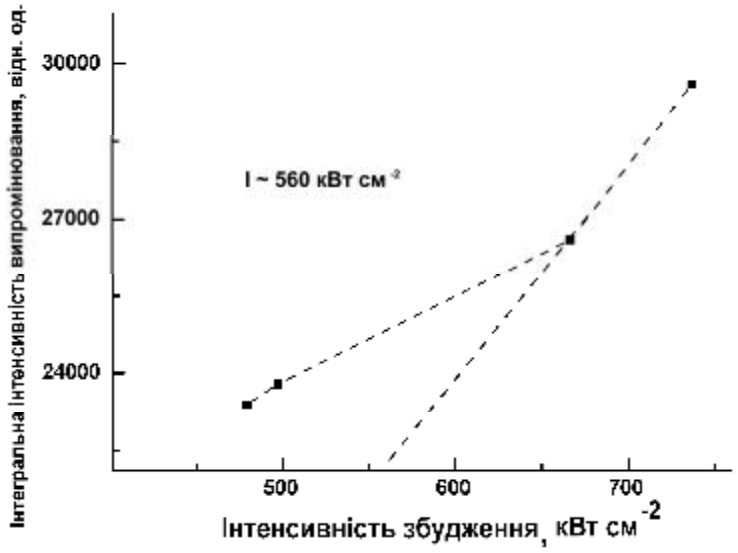


Рис. 5.14. Залежність інтегральної інтенсивності випромінювання від інтенсивності збудження за кімнатної температури нанодротів ZnO

Рис. 5.15 відображає високу поляризаційну залежність інтенсивності випромінювання мікропризм ZnO. Випромінювання, яке спостерігалося при перевищенні порогу лазерної генерації, виявилося сильно TE поляризованим (паралельно до площини росту) для обох типів зразків [67].

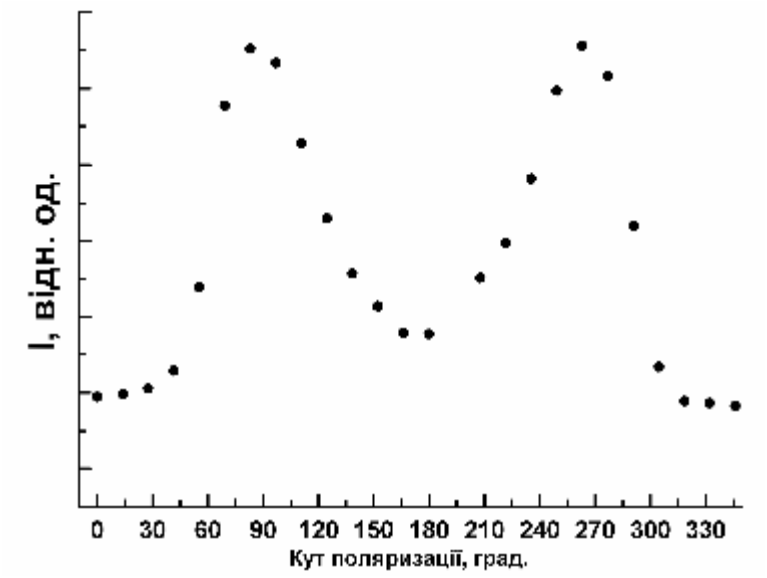


Рис. 5.15. Поляризаційна залежність лазерного випромінювання мікропризм ZnO

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 лінія, зумовлена рекомбінацією електронно-діркової плазми — в діапазоні 393-397 нм [1]. Для наших зразків мікропризм ZnO очевидно актуальними є обидва механізми, як це випливає з отриманих спектрів стимульованої люмінесценції – адже спостерігаються дві близько розташовані лінії з положенням максимумів, близьким до розрахованих. Такий висновок є надзвичайно важливим кроком на шляху створення нового типу пристроїв – бозонних лазерів, які ще називають поляритонними, яке було передбачено в роботі [123] і реалізовано за умови електричного нагнітання авторами роботи [124]. Такі лазери, як відомо, повинні володіти дуже низьким порогом нагнітання і низкою інших важливих властивостей [125]. Можна

зробити висновок, що для реалізації рекомбінації електронно-діркової плазми важливо, щоб наноелементи формували регулярну орієнтовану структуру, якомога ближчу до монокристалічної.

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. Екситон-екситонне розсіювання, індуковане вимушеним випромінюванням, є дуже важливим для реалізації низькопорогових лазерів. Демонстрація вимушеного випромінювання екситонної природи відкриває шлях для реалізації УФ лазерних діодів на основі ZnO [1].

Як показано на рис. 5.16, спектри лазерного випромінювання нанодротів ZnO змінюється в залежності від кута спостереження. За низьких значень кутів спостереження (α ~ 18°) спектр лазерного випромінювання з нанодротів ZnO також містить смугу з максимумом при 383 нм, що відповідає рекомбінації вільних екситонів [122].

У випадку мікропризм ZnO є можливою поява зворотного оптичного зв'язку, пов'язаного з відбиванням світла від верхньої і нижньої частин паралельних граней (структура резонатора Фабрі-Перо).

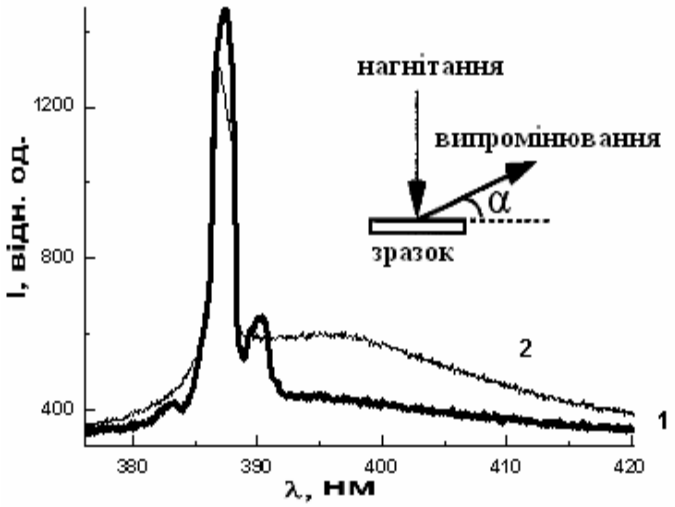


Рис. 5.16. Спектри лазерного випромінювання нанодротів ZnO за кімнатної температури для двох напрямів: 1 — кут спостереження α = 18° від поверхні зразка, 2 — кут спостереження α = 70° від поверхні зразка. Інтенсивність збудження — 1,2 МВт см$^{-2}$. Вставка ілюструє експериментальну конфігурацію

Відстань між резонансними модами Фабрі-Перо може бути визначена за допомогою рівняння [1]:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nl}, \tag{5.1}$$

де l — довжина резонатора, n — показник заломлення (~2,3), λ — резонансна довжина хвилі.

Для мікропризм ZnO довжиною 4 мкм, резонанс, відповідно до розрахунків, має бути при 388 нм (або 390 нм). Відстань між резонансними модами для резонатора довжиною 4 мкм має становити приблизно 8 нм. Таким чином, можна зробити висновок про те, що тільки одна єдина мода резонатора Фабрі-Перо проявляється в ультрафіолетовому діапазоні фотолюмінесценції мікропризм ZnO [67]. Водночас, для обох типів досліджуваних наноструктур — нанодротів і мікропризм — може проявлятися варіант випадкової лазерної генерації.

Висновки до розділу 5

1. Створено та досліджено прототипи світлодіодів на основі наноструктурованого оксиду цинку. Результати досліджень підтверджують наявність у зразків гомопереходу. Такий результат закладає основу для істотного збільшення ККД світлодіодів без підвищення робочих напруг.

2. Дослідження спектрів електролюмінесценції створених світлодіодів засвідчили, що вони складаються з кількох широких смуг, які в результаті накладання сприймаються оком як біле світло. Це свідчить про можливість безпосереднього використання цього пристрою як джерела світла без додаткового застосування люмінофорів.

3. У нанодротах та масиві мікропризм — наноструктур на основі ZnO реалізована лазерна генерація в області 388 нм. Когерентне випромінювання в

мікропризм 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.

4. Для отриманих зразків мікропризм ZnO реалізується 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.

РОЗДІЛ 6
СУПЕРГІДРОФОБНІ І СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРО- І НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

6.1. Мікро- і наноструктури оксиду цинку як перспективні супергідрофобні матеріали

Супергідрофобні матеріали викликають значне зацікавлення у науковців останніми роками через їхній значний потенціал для застосування. Вони можуть бути використані при виготовленні пристроїв з самоочищувальними властивостями (сонячні панелі, текстиль, будівельні матеріали, такі як скло, черепиця тощо), покриттів з низьким тертям, антикорозійних засобів і антиприклеювального покриття, при доставці ліків тощо [126-129]. Супергідрофобні властивості притаманні матеріалам з малим значенням вільної енергії поверхні, включаючи мікро- та наноструктури оксиду цинку [127, 130, 131].

Відомо, що ефект переходу від гідрофобного до гідрофільного стану поверхні матеріалу може бути досягнутий через оптичну, магнітну, механічну, хімічну, термічну або електричну активації [126, 131]. Чимале число публікацій присвячені вивченню контрольованого світловим потоком гідрофобного/гідрофільного переходу для плівок, мікро- та наноструктур оксиду цинку [127, 131-137]. Іншим методам з допомогою яких можна добитися ефекту перемикання, зокрема іонному травленню, було приділено значно менше уваги [138-141].

З метою реалізації гідрофобного/гідрофільного переходу на підкладці з кремнію *n*-типу були вирощені гранулоподібні мікроструктури ZnO (рис. 6.1) (100) шляхом термічного випаровування металевого порошку цинку (чистота 99,99%) при температурі 700 °C [142, 143]. Цю температуру підтримували протягом однієї години. Потім пічка була відключена і спонтанно охолоджена

до кімнатної температури. Це дало рівномірно осаджений білий шар оксиду цинку на підкладці.

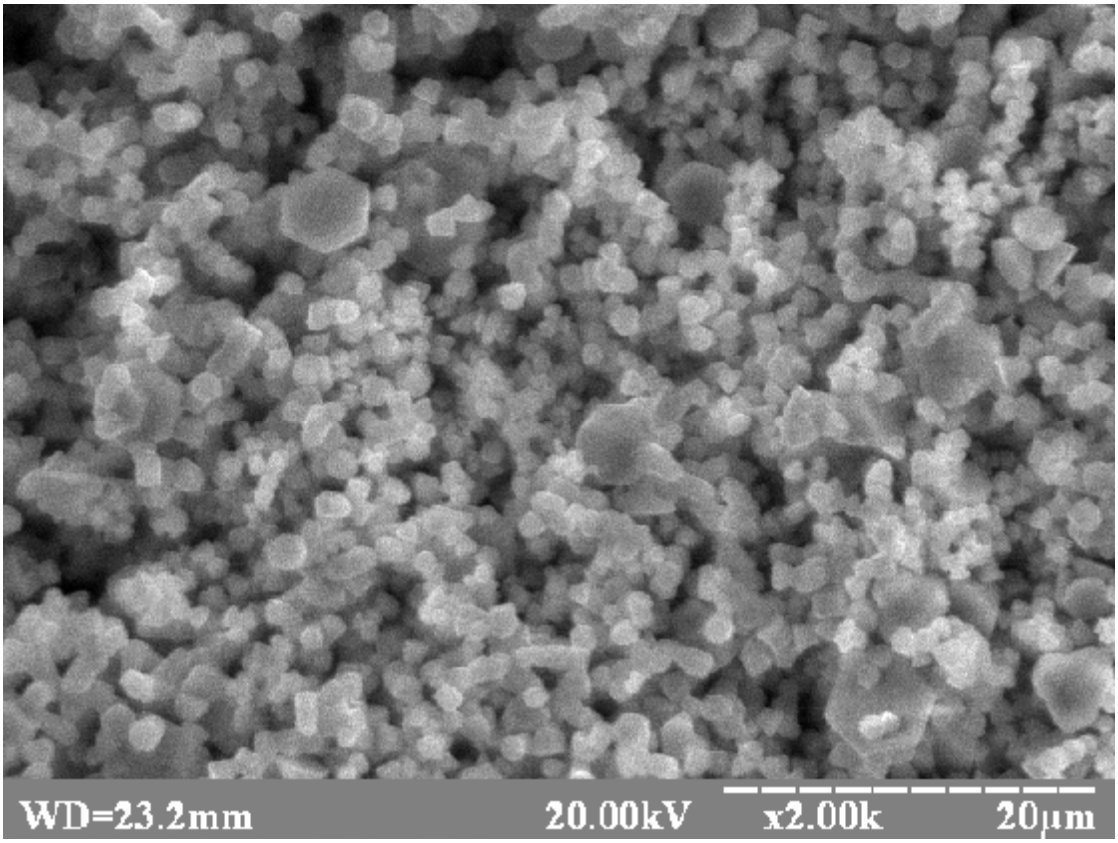


Рис. 6.1. Зображення гранулоподібних наноструктур ZnO, отримане з використанням растрового електронного мікроскопа

Мікроголки (рис. 6.2) і мікрооктаподи (рис. 6.3) ZnO вирощували методом газотранспортних реакції [135] на підкладці кремнію (100) *n*-типу. Суміш порошків нагрівали до температури близько 1050 °C, а підкладки були розташовані в зонах з температурою 850-900 °C (для мікроголок) і 950-1000 °C (для мікрооктаподів). Таку різницю температур підтримували протягом чотирьох годин. Після цього пічка була вимкнена і повільно охолоджена до кімнатної температури.

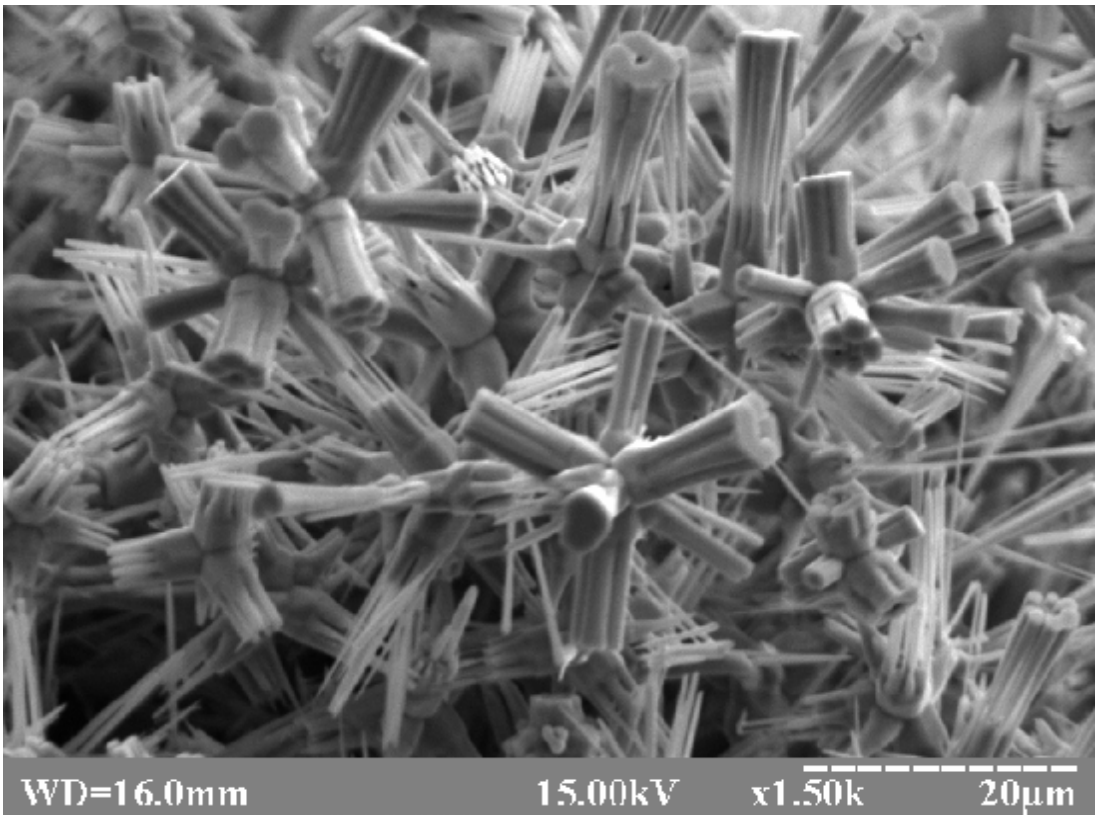


Рис. 6.2. Зображення мікрооктаподів ZnO, отримане з використанням растрового електронного мікроскопа

Морфологія зразків була перевірена за допомогою растрового електронного мікроскопа-аналізатора REMMA-102-02 (JCS SELMI, Україна).

Поверхнева змочуваність експериментальних зразків ZnO оцінювалася за виміряними кутами змочування, які були отримані нанесенням 1 мкл дистильованої води на поверхню зразків з використанням піпетки змінного об'єму (Thermo Fisher Scientific, Волтгем, Массачусетс, США). Оптична CCD-камера (3,0 МПікс, Ningbo Shengheng Optics & Electronics Co, LTD, Чжецзян, Китай) була використана для отримання цифрових зображень профілю крапель з паралельним розташуванням до підкладки. Зображення крапель було проаналізовано за допомогою програмного забезпечення TSview версії 6.2.4.5 (Tucsen Imaging Technology Co., Ltd., Фучжоу, Китай) для обчислення кутів нахилу. Середнє значення було розраховано з мінімум п'яти індивідуальних вимірювань [144].

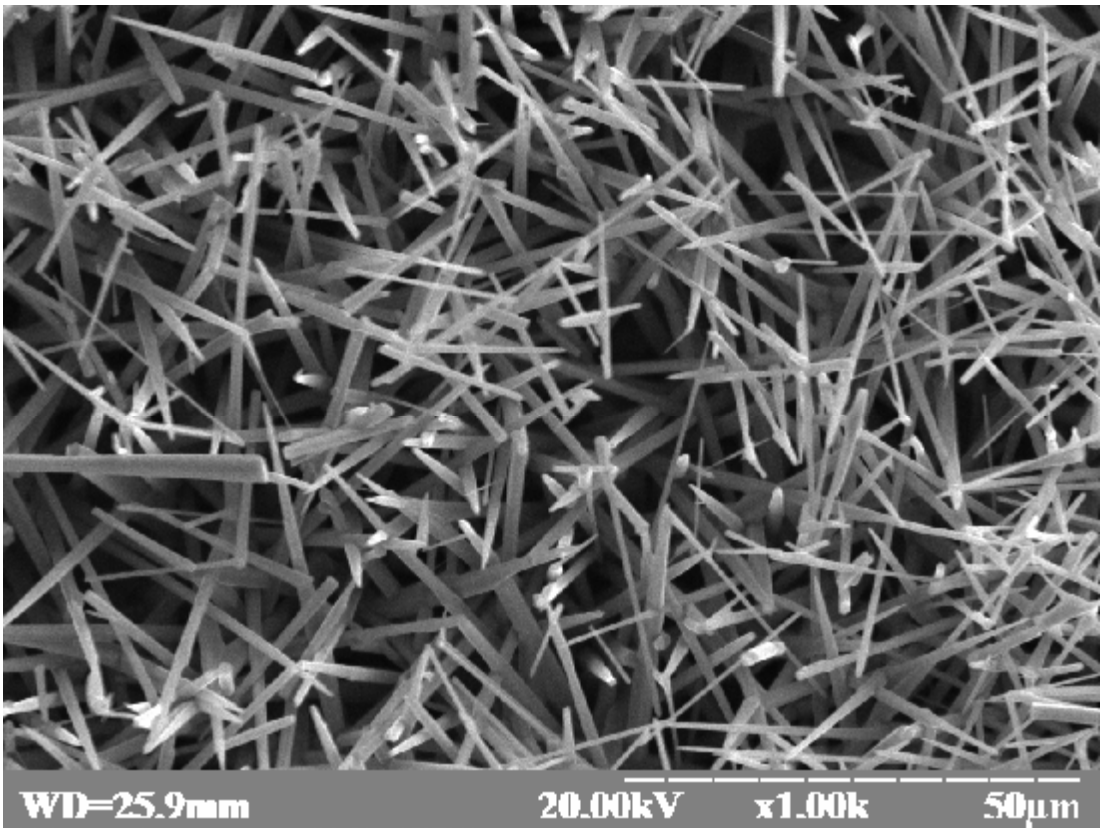


Рис. 6.3. Зображення мікроголок ZnO, отримане з використанням растрового електронного мікроскопа

Іонне травлення поверхні зразків при постійному струмі виконували з допомогою спеціального обладнання, яке є частиною вакуумної універсальної станції ВУП-5М (SELMI, м. Суми, Україна). Травлення проводилося в атмосфері аргону (робочий газ) при тиску 0,1 Па, енергія іонів аргону була приблизно однакова — порядку 1 кЕв.

Ультрафіолетове опромінення проводили в атмосфері навколишнього середовища через експонування зразків за певних часових інтервалів за допомогою ртутної лампи низького тиску “DeLux” потужністю 30 Вт з максимумом на довжині хвилі λ = 253,7 нм (Shenzhen Eudelux Industrial Co. Ltd., Сісян, Китай). Зворотний перехід від гідрофільного до гідрофобного стану відбувався при зберіганні зразків у темряві при кімнатній температурі протягом 24 годин [144].

6.2. Механізми перемикання від гідрофобного до гідрофільного стану

Як видно із зображення гранулоподібних мікроструктур ZnO (рис. 6.1), гранули мали розмір в діапазоні 1,5-2 мкм. Мікроголки ZnO з хаотичною орієнтацією (рис. 6.2) мали довжину 50 мкм і діаметр близько 4 мкм біля основи. Мікрооктаподи (рис. 6.3) мали розміри в діапазоні від 15 до 40 мкм. Мікрооктаподи ZnO складалися з восьми гілок, розгалужених з єдиного центру, і кути між гілками були однакові. Кожна гілка включає кілька гексагональних стержнів з діаметром від 0,5 до 3 мкм і довжиною від 5 до 20 мкм.

Як і слід було очікувати, вирощені структури являють собою супергідрофобну поверхню: всі зразки продемонстрували супергідрофобну поведінку при куті змочування від 154 ° до 157 °. Як було передбачено у [145, 146], завдяки поєднанню мікро- та наноструктур, зразки з мікрооктаподами ZnO проявляють найкращі супергідрофобні властивості [144].

Для зміни характеру змочуваності структур ZnO, було використано два методи. У першому випадку експериментальні зразки опромінювалися ультрафіолетовим світлом; час опромінення був різний — від 2,5 до 70 хвилин. Через певний час після ультрафіолетового опромінення для усіх зразків спостерігався перехід від супергідрофобного до супергідрофільного стану (рис. 6.4).

Відповідно до [127, 131, 133] зміна змочуваності під дією ультрафіолетового випромінювання з енергією фотона, не нижчою від енергії забороненої зони, ZnO можна описати такими виразами:

$$ZnO + 2h\nu \rightarrow 2h^{+} + 2e, \quad (6.1)$$

$$Zn^{2+} + e \rightarrow Zn_s^{+} \text{ (електрон, захоплений поверхнею)}, \quad (6.2)$$

$$Zn_s^{+} + O_2 \rightarrow Zn_s^{2+} + O_2^{-}, \quad (6.3)$$

$$O^{2-} + h^{+} \rightarrow O_1^{-} \text{ (дірка, захоплена поверхнею)}, \quad (6.4)$$

$$O_1^{-} + h^{+} \rightarrow 1/2O_2 + V_O, \quad (6.5)$$

де h^+, e, і V_O — відповідно дірка, електрон і вакансія кисню.

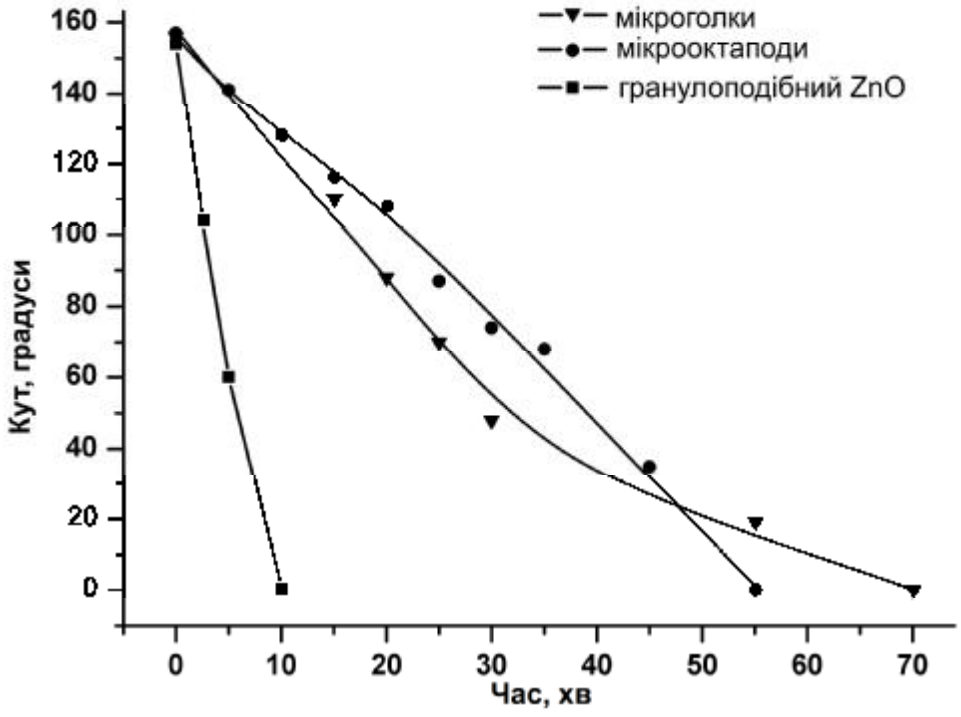


Рис. 6.4. Зміна кута контакту води з часом при УФ-опроміненні для ZnO різної морфології

Згідно з даними робіт [127, 131, 133], молекули води можуть бути дисоціативно адсорбовані на вакансіях кисню V_O. Ці дефектні ділянки є кінетично більш сприятливими для адбсорбції гідроксильних груп OH^-, ніж для адсорбції кисню, а отже, сприяють підвищенню адсорбції води на опромінених УФ світлом районах. Проте адсорбція OH^- на дефектах є причиною викривлення електронної структури поверхні і робить її енергетично несприятливою. Тому, після припинення УФ підсвічування, поверхня намагається відновити свій початковий гідрофобний стан шляхом заміни адсорбованої OH^- на атмосферний кисень. Під час цього процесу OH^- і атмосферний кисень, як правило, дисоціативно адсорбуються на дефекті [133].

Водночас, оксид цинку володіє і фотокаталітичними властивостями. Під впливом атмосферного повітря поверхня структур ZnO адсорбує воду з навколишнього середовища [147-149]. Тому, коли поверхня ZnO

опромінюється ультрафіолетовим світлом, утворюються пари “електрон-дірка” у валентній зоні і в зоні провідності ZnO, які можуть вступати в реакцію з абсорбованими молекулами H_2O і O_2 на поверхні ZnO [148-152]:

$$H_2O + h^+ \rightarrow HO^\bullet + H^+, \quad (6.6)$$

$$O_2 + e \rightarrow {}^\bullet O_2^-, \quad (6.7)$$

$${}^\bullet O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2, \quad (6.8)$$

$$HO_2 + H^+ + e \rightarrow H_2O_2, \quad (6.9)$$

$$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2, \quad (6.10)$$

$$H_2O_2 + e \rightarrow OH^- + HO^\bullet, \quad (6.11)$$

де $HO^\bullet$ — гідроксильні радикали, ${}^\bullet O_2^-$ — супероксидні аніони.

В таких умовах під впливом ультрафіолетового освітлення число гідроксильних груп на поверхні ZnO буде збільшуватися. Таке збільшення спостерігалося за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Гідроксильні групи адсорбуються на іонах цинку і стають центрами для подальшої адсорбції води [152].

У другому випадку іонне травлення поверхні зразків ZnO використовувалося для зміни їхнього змочування. На рис. 6.5 показано залежності кута контакту води для різних мікроструктур на основі оксиду цинку від часу бомбардування іонами аргону [144].

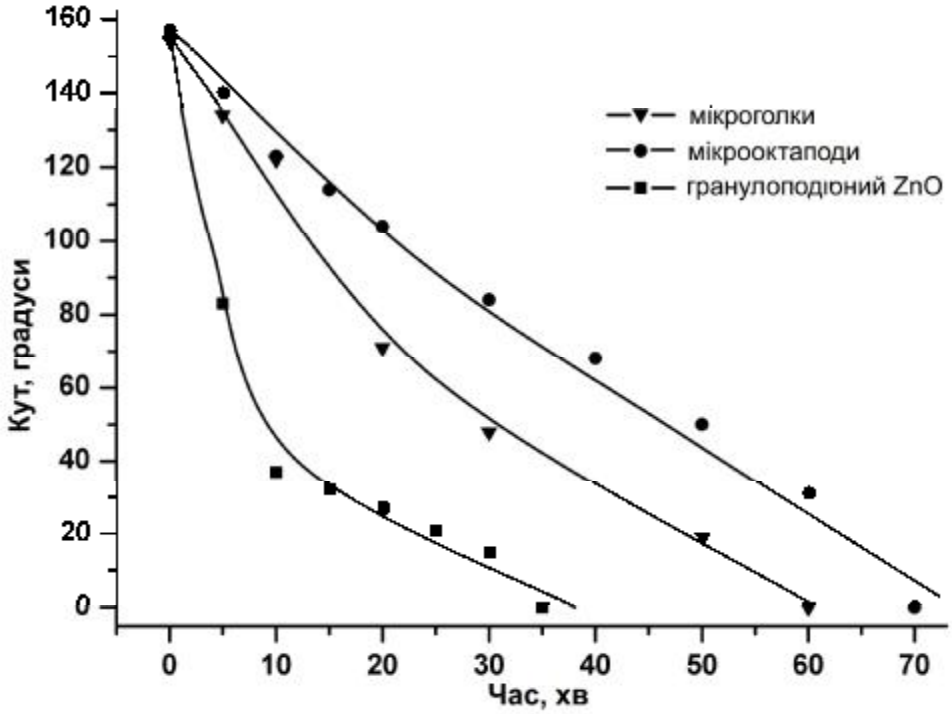


Рис. 6.5. Зміна кута змочування води з часом при низькоенергетичному іонному бомбардуванні аргоном для структур ZnO різної морфології

Під час бомбардування мікроструктур іонами Ar^+ низької енергії у вакуумі відбувається очищення поверхні від забруднень і розпилення ZnO внаслідок руйнування хімічних зв'язків між цинком і киснем в кристалічній решітці. Атомна маса аргону (39,948 а.о.м) більша, ніж атомна маса кисню (15,999 а.о.м) і менша, ніж атомна маса цинку (65,409 а.о.м). Таким чином, передача імпульсу від атома аргону до атому кисню, набагато більша, ніж від атома аргону до атому цинку. Отже, атоми кисню відриваються легше. Кількість вакансій кисню на поверхні ZnO буде збільшуватися в результаті іонного бомбардування [30-33]. Оскільки водяна пара завжди присутня, навіть при високому рівні вакууму, гідроксильні групи безпосередньо адсорбуються на цих поверхневих дефектах, створених бомбардуванням іонами Ar [144].

6.3 Резистивний сенсор аміаку на основі наноструктурованого ZnO

Як зазначалося у п.1.3.3, тонкі плівки і наноструктуровані системи на основі оксиду цинку можуть бути доволі ефективними чутливими матеріалами для хімічних сенсорів. Основою задачею цього дослідження було удосконалення резистивних сенсорів аміаку шляхом використання як чутливого шару наноструктур ZnO, які забезпечують нарощування величини робочої площі поверхні сенсора. Це дасть змогу підвищити його чутливість та розширити температурний діапазон застосування.

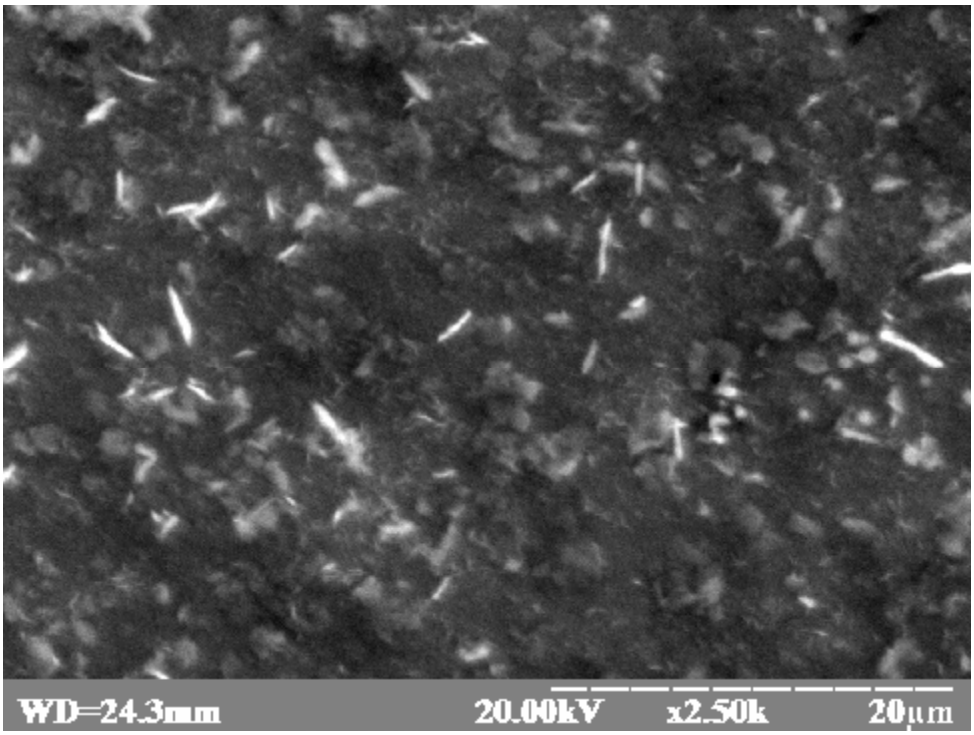


Рис. 6.6. Морфологія поверхні наноструктур ZnO, візуалізована з допомогою растрового електронного мікроскопа

Для вирішення поставленої задачі у резистивному сенсорі аміаку, що містить непровідну підкладку з двома електродами, на яку нанесений чутливий напівпровідниковий шар, як чутливий напівпровідниковий шар використали наноструктурований оксид цинку. Завдяки цьому створений сенсор [153], незважаючи на низку спільних ознак з відомим прототипом [30]

(чутливий елемент з ZnO, сіталова підкладка та омічні контакти) забезпечив і низку суттєвих переваг.

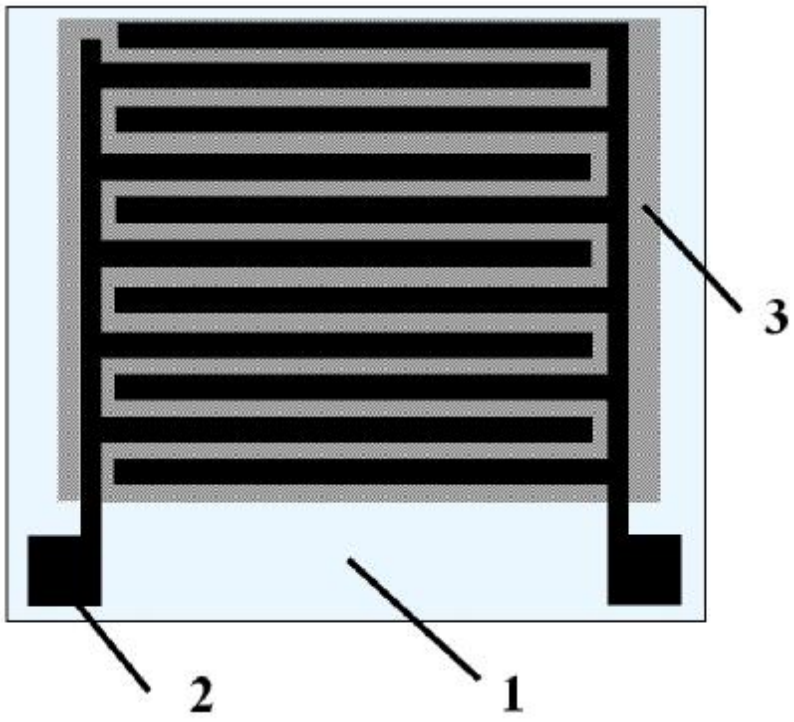


Рис. 6.7. Схематичне зображення резистивного сенсора, де 1 — сіталова підкладка, 2 — алюмінієві контактні майданчики, 3 — чутливий елемент з наноструктурованого оксиду цинку

Резистивний сенсор аміаку складається з сіталової підкладки з нанесеними на неї термічним випаровуванням у вакуумі за допомогою установки ВУП-5М двома контактними алюмінієвими електродами. Поверх електродів нанесені наноструктури ZnO, отримані електроосадженням з водного розчину. Алюмінієві контактні майданчики на підкладку наносились за певними шаблонами. Площа поверхні чутливого елемента сенсора з наноструктурованого ZnO становила 1 см^2.

Дослідження сенсорних властивостей наноструктур проводились з використанням герметичної камери з капіляром для подачі аналізованої речовини, у якій розміщувався зразок з металічними контактами. Зміну опору фіксували після досягнення стаціонарного значення (через 30-50 с).

Вимірювання опору і робочої температури сенсора здійснювали мультиметром BM859CFa (BRYMEN, Тайвань) з хромель-алюмелевою термопарою та програмним забезпеченням. На рис. 6.8 наведено часову залежність відгуку (електричного опору) сенсора, створеного на основі наноструктур ZnO, на пару аміаку, з якої стає зрозумілим принцип роботи пристрою.

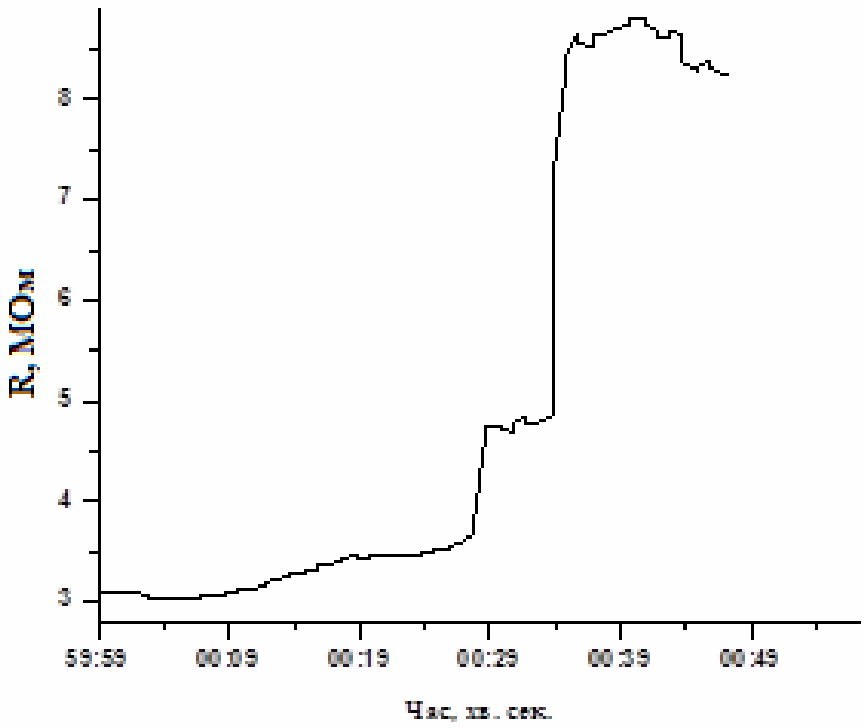


Рис. 6.8. Часова залежність відгуку сенсора на основі наноструктур ZnO

Новизна заявленого сенсора обумовлена тим, що для створення чутливого елемента сенсора аміаку вперше використано наноструктури ZnO з *p*-типом провідності [154], що дало змогу проводити індикацію малих концентрацій аміаку при кімнатній температурі. Як відомо з літературних джерел [155], на поверхні наноструктурованого ZnO при адсорбції молекул аміаку відбувається реакція:

$$2NH_3+3O \rightarrow 3H_2O+N_2+3e^- . \qquad (6.12)$$

У випадку використання у сенсорі аміаку чутливого шару з напівпровідникового матеріалу з *p*-типом провідності вивільнені внаслідок реакції (6.12) електрони рекомбінуватимуть з дірками, зменшуючи густину вільних носіїв заряду. При цьому опір такого сенсора зростатиме.

Залежність, наведена на рис.6.8, відповідає відгуку сенсора, створеного на основі наноструктурованого ZnO, на пару аміаку з концентрацією 100 ppm за робочої температури 19 °C.

При розміщенні сенсора у газовому середовищі на його поверхні адсорбуються молекули NH_3. Під дією малих концентрацій пари аміаку (100 ppm) спостерігалося суттєве (у три рази) збільшення опору датчика (рис. 6.8). Час відгуку сенсора складав 50 с, а відновлення відбувалося протягом 5 хвилин витримки на повітрі. Створений прототип забезпечує передбачуваний технічний результат — застосування наноструктурованого ZnO забезпечує збільшення величини робочої площі поверхні сенсора, що у свою чергу призводить до зростання чутливості сенсора та розширення його робочого температурного діапазону.

Сенсорний пристрій може бути використаний для детектування і контролю вмісту аміаку в оточуючому середовищі, у приміщеннях, у трубопроводах, а також у харчовій промисловості для контролю якості харчових продуктів.

Висновки до розділу 6

1. 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.

2. 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.

3. 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 та розширення його робочого температурного діапазону.

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 нанокомпозити 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 в ZnO (14 нм), можна зробити висновок про істотну роль балістичної складової у механізмі теплопровідності у досліджуваних нанокомпозитах.

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 використанням 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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices / Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu [et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 041301 (1–103).
2. Reeber R.R. Lattice Parameters of ZnO from 4.2 to 296 K / R.R. Reeber // J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 41. – P. 5063–5064.
3. Bound Exciton and Donor-Acceptor Pair Recombinations in ZnO / B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann [et al.] // Phys. Stat. Sol. B. – 2004. – Vol. 241. – P. 231–260.
4. Mechanical Deformation of Single-Crystal ZnO / S.O. Kucheyev, J.E. Bradby, J.S. Williams [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80. – P. 956–958.
5. Mechanical Properties of ZnO Epitaxial Layers Grown on *a*- and *c*-Axis Sapphire / V.A. Coleman, J.E. Bradby, C. Jagadish [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 203105 (1–3).
6. Jagadish C. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing Properties and Applications / Edited by C. Jagadish, S. Pearton. – Elsevier, 2006. – 600 p.
7. Production and Annealing of Electron Iirradiation Damage in ZnO / D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75. – P. 811–813.
8. Klingshirn C. ZnO: Material, Physics and Applications / C. Klingshirn // Chem. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 8. – P. 782–803.
9. Band Gap Engineering Based on MgZnO and CdZnO Ternary Alloy Films / T. Makino, Y. Segava, M. Kawasaki [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 78. – P. 1237–1239.
10. Dual-mode Mechanical Resonance of Individual ZnO Nanobelts / X. D. Bai, P. X. Gao, Z. L. Wang, W. G. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 82. – P. 4806.

11. Stable and Highly Sensitive Gas Sensors Based on Semiconducting Oxide Nanobelts / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. W. Pan, and Z. L. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. – P.1869.
12. Chou T.L. Deposition and Characterization of a Novel Integrated ZnO Nanorods/Thin Film Structure / T.L. Chou, J.M. Ting // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 494. – P. 291–295.
13. Growth and Optical Properties of Faceted Hexagonal ZnO Nanotubes / Y. Tong, Y. Liu, C. Shao [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 14714–14718.
14. From Multicomponent Precursor to Nanoparticle Nanoribbons of ZnO / Z. Gui, J. Liu, Z. Wang [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 1113–1117.
15. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Tetrapod Nanocrystals / M.C. Newton, S. Firth, T. Matsuura [et al.] // J. Phys.: Conference Series. – 2006. – Vol. 26. – P. 251–255.
16. Wang Z.L. Nanostructures of Zinc Oxide / Z.L. Wang // Materials Today. – 2004. – Vol. 7. – P. 26-33.
17. Metalorganic Vapor-Phase Epitaxial Growth of Vertically Well-Aligned ZnO Nanorods / W.I. Park, D.H. Kim, S.-W. Jung [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80. – P. 4232-4234.
18. Wang Z.L. Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications / Z.L. Wang // J. Physics: Cond. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. R829-R858.
19. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers / M.H. Huang, S. Mao, H. Feick [et al.] // Science. – 2001. – Vol. 292. – P. 1897-1899.
20. Growth Mechanism and Properties of ZnO Nanorods Synthesized by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition / X. Liu, X. Wu, H. Cao [et al.] // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 96. – P. 3141-3143.
21. Konenkamp R. Vertical Nanowire Light-Emitting Diode / R. Konenkamp, R.C. Word, C. Schlegel // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – P. 6004-6006.

22. Pan Z.W. Nanobelts of Semiconducting Oxides / Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang // Science. – 2001. – Vol. 291. – P. 1947-1949.
23. Kong X.Y. Spontaneous Polarization-Induced Nanohelixes, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts / X.Y. Kong, Z.L. Wang // Nano Lett. – 2003. – Vol. 3. – P. 1625-1631.
24. Field-Effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts / M.S. Arnold, Ph. Avouris, Z.W. Pan [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 659-663.
25. Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts / X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 303. – P. 1348-1351.
26. Wang Z.L. Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces / Z.L. Wang, X.Y. Kong, J.M. Zuo // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91. – P. 185502-185505.
27. Formation of Highly Aligned ZnO Tubes on Sapphire (0001) Substrates / B.P. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 4098-4100.
28. Gao P.X. Nanopropeller Arrays of Zinc Oxide / P.X. Gao, Z.L.Wang // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 2883-2885.
29. Visible Photoluminescence in ZnO Tetrapod and Multipod Structures / A.B. Djurišić, Y.H. Leung, W.C.H. Choy [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 2635-2637.
30. Інженерія чутливих елементів сенсорів пари етанолу, аміаку та ацетону на основі тонких плівок ZnO:Cu / В.Б. Капустяник, Б.І. Турко, М.Р. Панасюк [та ін.] // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2012. – Т. 3(9), № 1. – С. 48-52.
31. Influence of Ag, Cu Dopants on the Second and Third Harmonic Response of ZnO Films / B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figà [et al.] // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 481. – P. 819–825.

32. Room Temperature Electroluminescence from the ZnO Homojunction Grown on an n^+-Si Substrate by Metal–organic Chemical Vapor Deposition / H.W. Liang, Q.J. Feng, J.C. Sun, J.Z. Zhao, J.M. Bian, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, Y.M. Luo and G.T. Du // Semicond. Sci. Technol. – 2008. – Vol. 23. – P. 025014 .
33. Electroluminescence from ZnO Nanowires With a p-ZnO Film/n-ZnO Nanowire Homojunction / H. Sun, Q. Zhang, J. Zhang, T. Deng, J. Wu// Appl. Phys. – 2008. – Vol. 90. – P. 543-546.
34. Photoluminescence of ZnO Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Different Surfactant Solutions / H. Usui, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 120–124.
35. Microlaser Made of Disordered Media / H. Cao, J. Xu, E. Seelig, R. Chang // Appl. Phys. Letters. – 2000. – Vol. 76. – P. 2997- 2999.
36. Room-Temperature Ultraviolet Laser Emission from Self-Assembled ZnO Microcrystallite Thin Films / Z. Tang, G. Wong, P. Yu [et al.] // Appl. Phys. Letters. – 1998. – Vol. 72. – P. 3270-3272.
37. Edge Luminescence of ZnO Nanorods on High-Intensity Optical Excitation / A. Gruzintsev, A. Redkin, E. Yakimov, C. Barthou // Semiconductors. – 2008. – Vol. 42. – P. 1092-1097.
38. Случайная лазерная генерация вертикальных наностержней ZnO / А.Н. Редькин, З.И. Маковей, Е.Е. Якимов, К. Бартхоу // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, – № 6. – С. 730-734.
39. The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers / S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Jap. J. // Appl. Phys. – 1991. – Vol. 30. – P. 1998.
40. Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the Γ_5 and Γ_6 free excitons in ZnO / M.H. Huang, S. Mao, H. Feiick, H. Yan, Y. Wu, H. King, E. Waber // Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88. – P. 2152.
41. Room-temperature Ultraviolet Laser Emission from Self-assembled ZnO Microcrystallite Thin Films / P. Zu, Z.K. Tang, G.K. Wong, M. Kawasaki,

A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa. // Sol. St. Commun. – 1997. – Vol. 103. – P. 459.

42. 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. – Vol. 56. – P. 71-74.
43. Громов В.К. Введение в эллипсометрию / В.К. Громов. – Ленинград: Издательство Ленинградского университета, – 1986. – 190 с.
44. Chips 2020: A Guide to the Future of Nanoelectronics / Ed. by B. Hoefflinger. – Berlin: Springer-Verlag, – 2012. – 477 p.
45. Thermal Conductivity of Zinc Oxide: From Green to Sintered State / T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 85. – P. 1249–1253.
46. Тепловой транспорт в нанокомпозитах ZnO/PMMA / Х. Т. Игамбердиев, Ш. У. Юлдашев, H. D. Cho [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, Вып. 7. – С. 1424–1426.
47. Thermal Conductivity of Bulk ZnO after Different Thermal Treatments / U. Ozgur, X. Gu, S. Chevtchenko [et al.] // J. of Electronic Materials. – 2006. – Vol. 35, No. 4. – P. 550–555.
48. High Spatial Resolution Thermal Conductivity of Bulk Zinc Oxide / D. I. Florescu, L. G. Mourikh, F. H. Pollak [et al.] // J. of Applied Physics. – 2002. – Vol. 91. – P. 890–892.
49. Thermal Conductivity of Nanoscale Polycrystalline ZnO Thin Films / Z. X. Huang, Z. A. Tang, J. Yu, S. Bai // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 406, Issue 4. – P. 818–823.
50. Thermal Conductivity of ZnO Thin Film Produced by Reactive Sputtering / Y. Xu, M. Goto, R. Kato [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 084320.
51. Growth of Single Crystal ZnO Nanorods on GaN Using an Aqueous Solution Method / H. Q. Le, S. J. Chua, Y. W. Koh [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 101908.

52. 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 “Лашкарьовські читання — 2016” з міжнародною участю, Київ, 6-8 квітня 2016 р., Україна, С. 35-36.
53. Методи вимірювання теплопровідності масивних твердих тіл і тонких плівок / М. О. Галущак, В. Г. Ральченко, А. І. Ткачук, Д. М. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, №2. – С. 317–344.
54. Samuel S. Optical Properties of ZnO Nanoparticles / S. Samuel, L. Bose // Academic Review. – 2009. – Vol. 16, No.1. – P. 57–65.
55. 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. – Vol. 8, No 2. – P. 02004 – 02008.
56. Kolade B. Convective Performance of Nanofluids in a Laminar Thermally Developing Tube Flow / B. Kolade, K. E. Goodson, J. K. Eaton // J. Heat Transf. – 2009. – Vol. 131. – P. 052402.
57. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications / C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts. – Berlin: Springer-Verlag, 2010. – 300 p.
58. Поплавко Ю. М. Електрофізика твердих тіл: навчальний посібник / Ю. М. Поплавко. – К.: Інтернет-видавництво Нац. тех. у-ту України “КПІ”, 2012. – 771 с.
59. Liang X. Thermal (Kapitza) Resistance of Interfaces in Compositional Dependent ZnO-In_2O_3 Superlattices / X. Liang, M. Baram, D. R. Clarke // Appl. Phys. Lett. – 2013. – Vol. 102. – P. 223903.
60. Arc-Imaging Technique for Measuring High-Temperature Thermal Conductivity and Diffusivity of Refractory Oxides / M. Faucher, F. Cabannes, A. M. Anthony [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 1975. – Vol. 58. – P. 368–371.

61. Гапоненко С. В. Оптические процессы в полупроводниковых нанокристаллитах (квантовых точках) / С. В. Гапоненко // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30. – С. 577–619.
62. Хвесюк В. И. Перенос теплоты в наноструктурах / В. И. Хвесюк // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – Вып. 5. – С. 1–9.
63. 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.
64. Exciton Spectra of the Nanostructured Zinc Oxide / V. Kapustianyk, M. Panasiuk, G. Lubochkova [et al.] // J. of Physical Studies. – 2008. – Vol. 12 – P. 2602.
65. 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. – Vol. 3. – P. 189–197.
66. Gavrilenko V. P. Some Aspects of Nanophysics / V. P. Gavrilenko // International Review of Atomic and Molecular Physics. – 2013. – Vol. 4. – P. 1–22.
67. V. Room-Temperature Ultraviolet Laser Emission from ZnO Hexagonal Microprisms and Nanowires / V. Kapustianyk, B. Turko, Y. Rudyk [et al.] // Physical Surface Engineering. – 2015. – Vol. 13, No 2. – P.169–174.
68. Ruppel C. C. W. Advances Wave Technology Systems and Applications / C. C. W. Ruppel, T. A. Fjeldly // World Scientific. – 2000. – Vol. 1. – P 324.
69. Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites / D. C. Olson, J. Piris, R. T. Collins, S. E. Shaheen, D. S. Ginley // Thin solid films. – 2006. – Vol. 496 . – P. 26-29.

70. Djurišić A.B. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications / A.B. Djurišić, A.M.C. Ng, X.Y. Chen // Progress in Quantum Electronics – 2010, – Vol. 98. – P. 191-259.
71. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных русловий. – М.: “Наука”, 1976. – 279 с.
72. Бурак М. М. Разработка инфракрасных фильтров с применением метода математического моделирования / М. М. Бурак, А. Г. Миколайчук, В. Б. Капустянык // Оптико-механическая промішленность. – 1989, №2. – С. 34-36.
73. Протасевич Г. Ф., Мельниченко В. В., Сметкин В. А., Михлюк А. И. Основы научных исследований. Математическое моделирование технологических процессов. В 2 ч. Ч. 1: Учебно-методическое пособие для студентов специальностей 1-42 01 01 “Металлургическое производство и материалообработка” и 1-36 01 02 “Материаловедение в машиностроении”. – Минск: “БНТУ”, 2009. – 92 с.
74. 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.
75. 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, № 4. – С. 373–377.
76. Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices. Takahashi, Kiyoshi; Yoshikawa, Akihiko; Sandhu, Adarsh // Springer. – 2007, 357 c.
77. Manzano C. V. Synthesis and Luminescence Properties of Electrodeposited ZnO Films / C. V. Manzano, D. Alegre, O. Caballero-Calero // Journal of Applied Physics. – 2011. – V 110. – P. 043538.

78. LEDs Based on *p*-type ZnO Nanowires Synthesized by Electrochemical Deposition Method / V. Kapustianyk, B. Turko, I. Luzinov, Yu. Rudyk [et al.] // Phys. Status Solidi. – 2014. – Vol. 11, No. 9. – P. 1501–1504.
79. 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 “Лашкарьовські читання — 2015” з міжнародною участю, Київ, Україна, 1-3 квітня 2015 р., С. 45.
80. Excitonic Fine Structure and Recombination Dynamics in Single-crystalline ZnO /A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause and H.O. Everitt // Physical Review B: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 70. – P. 195207.
81. Könenkamp R. Ultraviolet Electroluminescence from ZnO/Polymer Heterojunction Light-Emitting Diodes / R. Könenkamp, R. C. Word, M. Godinez // Nano Lett. – 2005. – V. 5. – P. 2005–2008.
82. Природа фотолюмінесценції наноструктур на основі оксиду цинку / В.Б. Капустяник, М.Р. Панасюк, Б.І. Турко, Г.О. Лубочкова, Р.Я. Серкіз, Ю.Г. Дубов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009, №1. – С. 112-116.
83. Капустяник В. Б. Прикладна спектроскопія: навчальний посібник / В. Б. Капустяник, В. І. Мокрий. – Видавничий центр Львівського національного університету ім. І.Франка, 2009. – Р 78-79.
84. Liu K. ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors / K. Liu, M. Sakurai, M. Aono // Sensors. – 2010. – Vol. 10. – P. 8604–8634.
85. Effect of Surface Groups on the Luminescence Property of ZnO Nanoparticles Synthesized by Sol–Gel Route / A. Sharma, B. P. Singh, S. Dhar [et al.] // Surf. Sci. – 2012. – Vol. 606. – P. L13–L17.
86. Photoluminescence Transient Study of Surface Defects in ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath Deposition / E. G. Barbagiovanni, V. Strano, G. Franzo [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 106. – P. 093108.

87. Surface Passivation Effect on the Photoluminescence of ZnO Nanorods / C. Chen, H. He, Y. Lu [et al.] // ACS Appl. Mater. Interf. – 2013. – Vol. 5. – P. 6354–6359.
88. 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.
89. Influence of Anneal Atmosphere on ZnO-Nanorod Photoluminescent and Morphological Properties with Self-Powered Photodetector Performance / S. M. Hatch, J. Briscoe, A. Sapelkin [et al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 113. – P. 204501.
90. Surface Effects on Photoluminescence of Single ZnO Nanowires / Z. Liao, H. Zhang, Y. Zhou [et al.] // Phys. Lett. A. – 2008. – V. 372. – P. 4505–4509.
91. Janotti A. Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor / A. Janotti, C. G. Van de Walle // Rep. Prog. Phys. – 2009. – Vol. 72. – P. 126501.
92. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications, First Edition / Ed. by C. W. Litton, D. C. Reynolds and T. C. Collins. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2011. – 386 p.
93. Schmidt-Mende L. ZnO – Nanostructures, Defects, and Devices / L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll // Mater. Today. – 2007. – Vol. 10. – P. 40–48.
94. Seghier D. Shallow and Deep Donors in *n*-Type ZnO Characterized by Admittance Spectroscopy / D. Seghier // J. Mater. Sci., Mater. Electron. – 2008. – Vol. 19. – P. 687-691.
95. Zinc Oxide Nanorod Based Photonic Devices: Recent Progress in Growth, Light Emitting Diodes and Lasers / M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao [et al.] // Nanotechnol. – 2009. – Vol. 20. – P. 332001.

96. Integrated ZnO nanotips on GaN light emitting diodes for enhanced emission efficiency / J. Zhong, H. Chen, G. Saraf, and Y. Lu // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 203515.
97. Ginley D. S. Handbook of Transparent Conductors / D. S. Ginley, H. Hosono; eds. D. C. Paine. // New York: Springer. – 2011. – P 534.
98. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices / M. Willander, O. Nur, J. R. Sadaf [et al.] // Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 2643-2667.
99. Undoped *p*-Type ZnO Nanorods Synthesized by a Hydrothermal Method / Y. F. Hsu, Y. Y. Xi, K. H. Tam [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2008. – Vol. 18. – P. 1020-1030.
100. Growth and Gas Sensing Characteristics of *p*- and *n*-type ZnO Nanostructures / N.S. Ramgir , M. Ghosh, P. Veerender, N. Datta, M. Kaur, D.K. Aswal, S.K. Gupta // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – Vol.156. – P 875-880.
101. The Origin of the Red Emission in *n*-ZnO Nanotubes/*p*-GaN White Light Emitting Diodes / N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2011. – Vol. 6. – P. 130.
102. Fabrication and Comparative Optical Characterization of *n*-ZnO Nanostructures (Nanowalls, Nanorods, Nanoflowers and Nanotubes)/*p*-GaN White-Light-Emitting Diodes / N. H. Alvi, S. M. Usman, S. Hussain [et al.] // Scripta. Mater. – 2011. – Vol. 64. – P. 697 – 700.
103. Tay C. B. Stable *p*-Type Doping of ZnO Film in Aqueous Solution at Low Temperatures / C. B. Tay, S. J. Chua, K. P. Loh // J. Phys. Chem. C. – 2010. – Vol. 114. – P. 9981–9987.
104. Temperature Dependence and Decay Times of Zinc and Oxygen Vacancy Related Photoluminescence Bands in Zinc Oxide / P. Klason, T. Børseth, Q. Zhao [et al.] // Solid State Communications. – 2008. – Vol. 145. – P. 321–326.
105. White-Light Electroluminescence From *n*-ZnO/*p*-GaN Heterojunction Light-Emitting Diodes at Reverse Breakdown Bias / S. C. Chen, C. M. Chen,

Y. H. Huang [et al.] // IEEE Trans. Electron Devices. – 2011. – Vol. 58. – P. 3970 – 3975.

106. Realization of as-Doped *p*-Type ZnO Thin Films Using Sputter Deposition Semicond / H.-K. Choi, J.-H. Park, S.-H. Jeong [et al.] // Sci. Technol. – 2009. – Vol. 24. – P. 105003.

107. Kitamura K. Homojunction-Structured ZnO Light-Emitting Diodes Fabricated by Dressed-Photon Assisted Annealing / K. Kitamura, T. Kawazoe, M. Ohtsu // Appl Phys B. – 2012. – Vol. 107. – P. 293–299.

108. Ultraviolet Emission from Sb-Doped *p*-type ZnO Based Heterojunction Light-Emitting Diodes / L. J. Mandalapu, Z. Yang, S. Chu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. – P. 122101.

109. Sb-Doped *p*-ZnO/Ga Doped *n*-ZnO Homojunction Ultraviolet Light Emitting Diodes / S. Chu, J.H. Lim, L.J. Mandalapu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. – P. 152103.

110. ZnO-Organic Hybrid White Light Emitting Diodes Grown on Flexible Plastic Using Low Temperature Aqueouschemical Method / N. Bano, S. Zaman, A. Zainelabdin [et al.] // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 043103.

111. Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles / Z.G. Wang, X.T. Zu, S. Zhu, L.M. Wang // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2006. – Vol. 35. – P. 199-202.

112. ZnO-Based Light-Emitting Metal-Insulator-Semiconductor Diodes / D.-K. Hwang, M.-S. Oh, J.-H. Lim [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91. – P. 121113.

113. A *p-n* Homojunction ZnO Nanorod Light-Emitting Diode Formed by As Ion Implantation / Y. Yang, X. W. Sun, B. K. Tay [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93. – P. 253107.

114. UV Electroluminescence Emission from ZnO Light-Emitting Diodes Grown by High-Temperature Radio Frequency Sputtering / J. H. Lim, C. K. Kang, K. K. Kim [et al.] // Adv. Mater. – 2006. – Vol. 18. – P. 2720-2724.

115. Nakamura S. High-Power GaN *p-n* Junction Blue-Light-Emitting Diodes / S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 30. – P. L1998-L2001.

116. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices / D.C. Look // Materials Science and Engineering. – 2001. – Vol. 80. – P. 383-387.

117. Electrically pumped ZnO film ultraviolet random lasers on silicon substrate / X. Maa, P. Chen, D. Li, Y. Zhang, D. Yang// Appl. Phys. Letters. – 2007. – Vol. 91. – P. 251109.

118. 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.

119. 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.

120. Synthesis and luminescent property of single-crystal ZnO nanobelts by a simple low temperature evaporation route / Q. Yang, K. Tang, J. Zuo, Y. Qian // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 79. – P. 1847–1851.

121. The Nature of ZnO Nanostructure Photoluminescence / V. Kapustianyk, M. Panasiuk, B. Turko [et al.] // Physics and Chemistry of Solid State. – 2009. – Vol. 10. – P. 112-115.

122. UV Electroluminescence Emission from ZnO Light-Emitting Diodes Grown by High Temperature Radiofrequency Sputtering / J. Lim, C. Kang, K. Kim [et al.] // Adv. Mater. – 2006. – Vol. 18. – P. 2720-2724.

123. Imamo□lu A. Quantum Dynamics of Exciton Lasers / A. Imamoglu, R. Ram, S. Pau, Y. Yamamot // Physics Letters. –1996. –Vol. 214. – P. 193-198.

124. Schneider C. An Electrically Pumped Polariton Laser / C. Schneider, A. Rahimi-Iman, N.Y. Kim [at.all] // Nature. – 2013. – Vol. 497. – P. 348.

125. Kavokin A. V. Polaritons: The Rise of the Bosonic Laser / A.V. Kavokin. // Nature Photonics. – 2013. – Vol.7. – P. 591-592.
126. Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces / N. Verplanck, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Boukherroub // Nanoscale Res. Lett. – 2007. – Vol. 2. – P. 577-596.
127. Nanometric Multiscale Rough Zn–ZnO Superhydrophobic Thin Films: Self-Diffusion of Zinc and Effect of UV Irradiation / H. C. Barshilia, K. R. Sai Tej, L. M. Devi, K. S. Rajam // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 074315.
128. Spray Deposited Superhydrophobic ZnO Coatings via Seed Assisted Growth / N. L.Tarwal, V. M. Khot, N. S. Harale, S. A. Pawar, S. B. Pawar, V. B. Patil, P. S. Patil // Surface & Coatings Technology. – 2011. – Vol. 206. – P. 1336-1341.
129. Hu H. The Effect of Oxygen Vacancies on Water Wettability of a ZnO Surface / H. Hu, H.-F. Ji, Y. Sun // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15. – P. 16557-16565.
130. Superhydrophobic Surface Decorated with Vertical ZnO Nanorods Modified by Stearic Acid / A. B. Gurav, S. S. Latthe, R. S. Vhatkar, J. G. Lee, D. Y. Kim, J. J. Park, S. S. Yoon // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – P. 7151–7160.
131. Surface Morphology Effects on the Light-controlled Wettability of ZnO Nanostructures / V. Khranovskyy, T. Ekblad, R. Yakimova, L. Hultman // Applied Surface Science. – 2012. – V 20. – P. 8146-8152.
132. Facile Synthesis of Superhydrophobic Surface of ZnO Nanoflakes: Chemical Coating and UV-induced Wettability Conversion / L. Yao, M. Zheng, C. Li, L. Ma, W. Shen // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Vol. 7. – P. 216-224.
133. LED-controlled Tuning of ZnO Nanowires' Wettability for Biosensing Applications / K. Bhavsar, D. Ross, R. Prabhu, P. Pollard // Nano Reviews. – 2015. – Vol. 6. – P. 26711-26717.

134. Photoirradiation Caused Controllable Wettability Switching of Sputtered Highly Aligned *c*-Axis-Oriented Zinc Oxide Columnar Films / P. W. Chi, C. W. Su, B. H. Jhuo, D. H. Wei // International Journal of Photoenergy. – 2014. – Vol. 2014. – P. 765209-765219.
135. Kenanakisa G. Light-induced Self-cleaning Properties of ZnO Nanowires Grown at Low Temperatures / G. Kenanakisa, D. Vernardou, N. Katsarakis // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 411. – P. 7-14.
136. Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films / X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 62-63.
137. Hydrophobic/hydrophilic Switching on Zinc Oxide Micro-textured Surface / M. T. Z. Myint, N. S. Kumar, G. L. Hornyaka, J. Dutta // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 264. – P. 344-348.
138. Study of the Wettability of ZnO Nanofilms / D. P. Subedi, D. K. Madhup, A. Sharma, U. M. Joshi, A. Huczko // International Nano Letters. – 2012. – Vol. 2. – P. 1-5.
139. Wettability Conversion on ZnO Nanowire Arrays Surface Modified by Oxygen Plasma Treatment and Annealing / X. Q. Meng, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, Y. M. Lu, L. Dong, Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, X. W. Fan // Chemical Physics Letters. – 2005. – Vol. 413. – P. 450-453.
140. Organic Solvent Wetting Properties of UV and Plasma Treated ZnO Nanorods – Printed Electronics Approach / R. Sliz, Y. Suzuki, A. Nathan, R. Myllyla, G. Jabbour // Proc. of SPIE. – 2012. – Vol. 6. – P. 8471-8477.
141. Facile Fabrication of Superhydrophobic ZnO Nanoparticle Surfaces with Erasable and Rewritable Wettability / J. Li, H. Wan, X. Liu, Ye Yinping, H. Zhou, J. Chen // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – P. 8585-8589.
142. Growth Mechanism and Characterization of Zinc Oxide Microcages, / H. J. Fan, R. Scholz, F. M. Kolb, M. Zacharias, U. Gosele // Solid State Communications. – 2004. – Vol. 130. – P. 517-521.

143. 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.B. Kapustianyk // Тези доп. Науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка”, Суми, 18-22 квітня 2016, P. 88.
144. 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.– Vol. 1, No. 2. – P. 207–212.
145. Zhang J. Wettability of Zinc Oxide Surfaces with Controllable Structures / J. Zhang, W. Huang, T. Han // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 2946-2950.
146. Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf / S. S. Latthe, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima // Molecules. – 2014. – Vol. 19. – P. 4256-4283.
147. Kołodziejczak-Radzimska A. Zinc Oxide – from Synthesis to Application: a Review / A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski // Materials. – 2014. – Vol. 7. – P. 2833-2881.
148. Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Zinc Oxide / A. C. Dodd, A. J. McKinley, M. Saunders, T. Tsuzuki // Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – Vol. 8. – P. 43-51.
149. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism / A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad // Nano-Micro Lett. – 2015. – Vol. 7, No 3. – P. 219-242.
150. Soboleva N. M. The Heterogenic Photocatalysis in Water Treatment Processes / N. M. Soboleva, A. A. Nosovich, V. V. Goncharuk // J. Water Chem. Tech. – 2007. – Vol. 29, No 2. – P. 72–89.

151. Baruah S. Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment / S. Baruah, S. K. Pal, J. Dutta // Nanoscience & Nanotechnology-Asia. – 2012. – Vol. 2, No 2. – P. 90-102.

152. Fabrication of an Intelligent Superhydrophobic Surface Based on ZnO Nanorod Arrays with Switchable Adhesion Property / X. Zhu, Z. Zhang, X. Men, J. Yang, X. Xu // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256. – P. 7619-7622.

153. 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.

154. Лубочкова Г.О., Турко Б.І., Крегель О.П., Капустяник В.Б., Кітик І., Пясецкі М. Спосіб отримання наноструктурованого матеріалу ZnO з *p*-типом провідності. Патент на корисну модель №78485, зареєстровано в Держреєстрі патентів України на корисні моделі 20.07.2012 р. Власник ЛНУ імені Івана Франка.

155. High Sensitivity of a ZnO Nanowire-Based Ammonia Gas Sensor with Pt Nano-Particles / S.J. Changa, W.Y. Wenga, C.L. Hsub, T.J. Hsueha // Nano Communication Networks. – 2010. – Vol. 1. – P. 283-288.

Додаток А

Патент на карисну модель “Резистивний сенсор аміаку”

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111415** (13) **U**

(51) МПК (2016.01)
G01N 33/00
G01N 27/12 (2006.01)
G01N 33/02 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2016 04688**
(22) Дата подання заявки: **26.04.2016**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.11.2016**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.11.2016, Бюл.№ 21**

(72) Винахідник(и):
Турко Борис Ігорович (UA),
Серкіз Роман Ярославович (UA),
Капустяник Володимир Богданович (UA),
Рудик Юрій Васильович (UA)

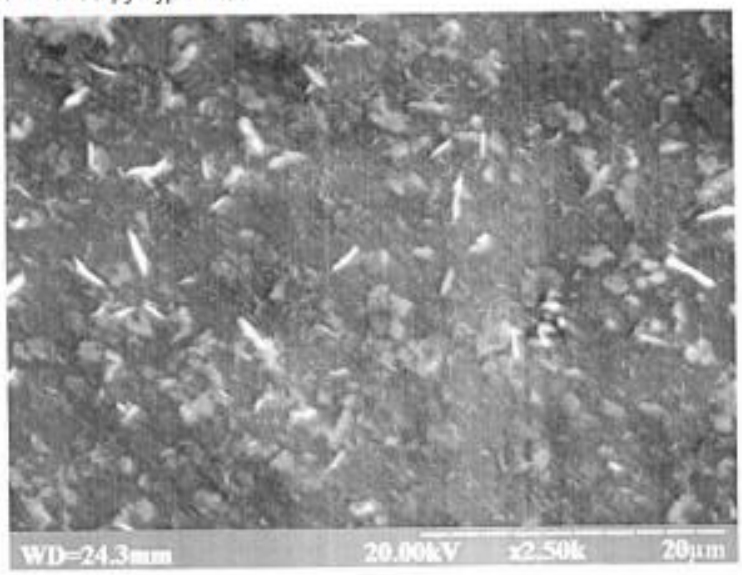
(73) Власник(и):
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)

(54) РЕЗИСТИВНИЙ СЕНСОР АМІАКУ

UA 111415 U

(57) Реферат:

Резистивний сенсор аміаку містить непровідну підкладку з двома електродами, на яку нанесений чутливий напівпровідниковий шар. Крім цього, як чутливий напівпровідниковий шар використовують наноструктури ZnO.



Фіг. 1

Додаток В

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

1. 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. — Vol. 56. — P. 71-74.
2. 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. — Vol. 8, No 2. — P. 02004 – 02008.
3. 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. — Vol. 13, No 2. — P.169–174.
4. 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, № 4. – С. 373–377.
5. 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. — Vol. 11, No. 9. — P. 1501–1504.
6. 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. — Vol. 1, No. 2. — P. 207–212.
7. 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.

8. 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 (постер).
9. 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 (усна доповідь).
10. Природа фотолюмінесценції наноструктур ZnO, отриманих методом електрохімічного осадження / Ю. В. Рудик, Б. І. Турко, В. П. Рудик, В.Б. Капустяник, Р. Я Серкиз., С. З. Малинич // Тези доп. Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання — 2015" з міжнародною участю, Київ, Україна, 1-3 квітня 2015 р., С. 45 (постер).
11. 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 (усна доповідь).
12. 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.B. Kapustianyk // Тези доп. Науково-технічної конференції "Фізика, електроніка, електротехніка", Суми, 18-22 квітня 2016, P. 88 (постер).

13. 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 “Лашкарьовські читання — 2016” з міжнародною участю, Київ, 6-8 квітня 2016 р., Україна, С. 35-36 (постер).
14. 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 (постер).
15. 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 (усна доповідь).