

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки

«На правах рукопису»

УДК 621.315.592:535.372:544.526.5

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

« ____ » _____ 2026 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 176 «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему: «Фотолюмінесцентні та фотокаталітичні властивості мікроструктур
ZnO:Cd, вирощених методом APMOCVD»

Виконав: студент II курсу, групи ДП-41мн

Леміш Анатолій Євгенійович _____

Науковий керівник: доц.каф.МЕ, к.ф.-м.н., доц.

Бовтун Віктор Петрович _____

Науковий консультант: зав. відділу ФТФММ ІПМ НАН України,

д.ф.-м.н., ст.дос.

Євтушенко Арсеній Іванович _____

Консультант з нормоконтролю: доц.каф.МЕ, к.ф.-м.н., с.н.с.

Свєчніков Георгій Сергійович _____

Консультант з інформаційних питань: доц.каф.МЕ, к.т.н., доц.

Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: _____₂

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2026 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 176 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-наукова програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___» _____ 2026 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Лемішу Анатолію Євгенійовичу

1. Тема дисертації «Фотолюмінесцентні та фотокаталітичні властивості мікроструктур ZnO:Cd, вирощених методом APMOCVD», науковий керівник дисертації Бовтун Віктор Петрович, к.ф.-м.н., доцент, затверджені наказом по університету від «___» _____ 2026 р. № _____
2. Термін подання студентом дисертації _____
3. Об'єкт дослідження мікроструктури ZnO:Cd, вирощені методом APMOCVD
4. Предмет дослідження фотолюмінесцентні та фотокаталітичні властивості мікроструктур ZnO:Cd, вирощених методом APMOCVD

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

- провести аналіз наукової літератури;
- провести дослідження структури зразків ZnO:Cd за допомогою раманівської спектроскопії;
- провести дослідження фотолюмінесценції зразків мікроструктур ZnO:Cd;
- провести дослідження фотокаталітичної активності зразків мікроструктур ZnO:Cd;
- проаналізувати отримані дані;
- зробити висновки.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу 2 табл., 47 рис.

7. Орієнтовний перелік публікацій

1. On the properties of Cd-doped ZnO microstructures grown by atmospheric pressure MOCVD / A. Lemish et al. *Book of Abstracts of Conference for Young Scientists in Semiconductor Physics "Lashkaryov Readings - 2025" with international participation*, Kyiv, 3–4 April 2025. P. 23–24.

2. Cd-doped ZnO microstructures for photocatalytic applications/ A. Lemish et al. *Book of abstracts : IXth International Materials Science Conference HighMatTech-2025*, Kyiv, 6–10 October 2025. P. 148.

3. Features of the properties of Cd-doped ZnO microstructures grown by atmospheric pressure MOCVD/ A. Lemish et al. *Book of Abstracts of Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface" dedicated to the 95th birthday of Academician Oleksii Chuiko*, Kyiv, 28-29 May 2025. P. 144.

4. Structure, optical, and photocatalytic properties of Cd-doped ZnO microstructures prepared by MOCVD at atmospheric pressure / V. A. Karpyna et al. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2025. Vol. 28, no. 04. P. 413–423. URL: <https://doi.org/10.15407/spqeo28.04.413>

8. Консультанти розділів дисертації (якщо є)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
2 Методологія	Євтушенко А.І., зав. відділу ФТФММ ІПМ НАНУ		
3 Результати дослідження	Євтушенко А.І., зав. відділу ФТФММ ІПМ НАНУ		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
	Літературний огляд статей	02.02.26 – 22.03.26	
	Аналіз результатів вимірювання	01.03.26 – 12.04.26	
	Оформлення дипломної роботи	13.04.26 – 07.05.26	

Студент _____ Анатолій ЛЕМІШ

Науковий керівник дисертації _____ Віктор БОВТУН

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 82 с., 3 ч., 2 табл., 47 рис., 49 джерел.

ЛЕГОВАНІЙ КАДМІЄМ ОКСИД ЦИНКУ, МІКРОСТРУКТУРИ, АРМОСVD, РАМАНІВСЬКЕ РОЗСІЮВАННЯ, ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, ФОТОКАТАЛІЗ.

Магістерська дисертація присвячена дослідженню фотолюмінесцентних та фотокаталітичних властивостей мікроструктур ZnO, легованих кадмієм (ZnO:Cd), вирощених методом металоорганічного хімічного осадження з газової фази при атмосферному тиску (АРМОСVD). Актуальність роботи зумовлена широким застосуванням оксиду цинку в оптоелектроніці та фотокатализі, а також необхідністю розширення його спектральної чутливості у видиму область за рахунок легування.

Об'єктом дослідження є мікроструктури ZnO:Cd, отримані методом АРМОСVD із використанням ацетилацетонатів цинку та кадмію. Предметом дослідження виступають їхні структурні, оптичні та фотокаталітичні характеристики. Основною метою роботи є встановлення впливу концентрації кадмію на властивості ZnO та оцінка перспективності використання даного матеріалу як фотокатализатора.

У роботі проведено комплексний аналіз літературних джерел, що охоплює питання раманівського розсіювання, фотолюмінесценції та фотокаталітичної активності ZnO і ZnO:Cd. Експериментальна частина включає дослідження структури зразків за допомогою раманівської спектроскопії, аналіз фотолюмінесцентних спектрів для оцінки зонної структури та дефектних станів, а також визначення фотокаталітичної активності шляхом деградації органічних барвників під дією світла.

Показано, що легування Cd призводить до зміни кристалічної структури та зсуву раманівських мод, що свідчить про вбудовування домішки у ґратку ZnO. Фотолюмінесцентні дослідження виявили зміщення краю випромінювання та зміну інтенсивності дефектних смуг, що пов'язано зі звуженням забороненої зони та варіацією концентрації дефектів. Встановлено, що введення кадмію сприяє підвищенню фотокаталітичної активності матеріалу завдяки покращенню поглинання у видимому діапазоні та ефективнішому розділенню носіїв заряду.

Отримані результати підтверджують перспективність використання ZnO:Cd мікроструктур, синтезованих методом АРМОСVD, у фотокатализі та оптоелектронних пристроях.

ABSTRACT

Master's thesis: 82 pp., 3 parts, 2 tables, 47 figures, 49 sources.

CADMIUM-DOPED ZINC OXIDE, MICROSTRUCTURES, APMOCVD, RAMAN SCATTERING, PHOTOLUMINESCENCE, PHOTOCATALYSIS.

The master's thesis is devoted to the study of the photoluminescent and photocatalytic properties of ZnO microstructures doped with cadmium (ZnO:Cd) grown by atmospheric-pressure metal-organic chemical vapour deposition (APMOCVD). The relevance of the work lies in the wide application of zinc oxide in optoelectronics and photocatalysis, as well as its ability to increase spectral sensitivity in the visible region through doping.

The object of research is ZnO:Cd microstructures obtained by the APMOCVD method using zinc and cadmium acetylacetonates. The subject of research is their structural, optical and photocatalytic characteristics. The main purpose of the work is to establish the influence of cadmium concentration on the properties of ZnO and to evaluate the prospects of using this material as a photocatalyst.

In this work, a comprehensive analysis of the literature on Raman scattering, photoluminescence, and the photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Cd is presented. The experimental part includes the study of sample structures using Raman spectroscopy, the analysis of photoluminescence spectra to assess the band structure and defect states, and the determination of photocatalytic activity by the degradation of organic dyes under light.

It is shown that Cd doping alters the crystal structure and shifts the Raman modes, thereby incorporating the impurity into the ZnO lattice. Separate photoluminescence studies showed changes in the emission edge and the intensity of the defect bands, associated with a narrowing of the band gap and a variation in defect concentration. It was established that the introduction of cadmium increases the photocatalytic activity of materials, improving absorption in the visible range and more efficient charge-carrier separation.

The obtained results confirm the promising use of the ZnO:Cd microstructure synthesized by the APMOCVD method in photocatalysis and optoelectronic devices.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	7
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	8
ВСТУП	9
1 Огляд літературних джерел	12
1.1 Раманівське розсіювання в мікро- та наноструктурах ZnO:Cd.....	12
1.2 Фотолюмінесценція мікро- та наноструктур ZnO:Cd	26
1.3 Фотокаталітична активність ZnO	47
2 Методологія	59
2.1 Експериментальне обладнання.....	59
2.2 Дослідження фотокаталітичної активності.....	61
3 Результати дослідження	63
3.1 Раманівське розсіювання.....	63
3.2 Фотолюмінесценція	65
3.3 Фотокаталіз.....	68
ВИСНОВКИ.....	74
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	77

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

APMOCVD – метал-органічне хімічне парове осадження при атмосферному тиску (Atmospheric Pressure Metal-Organic Chemical Vapour Deposition);

ФЛ – фотолюмінесценція;

СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія;

УФ – ультра-фіолетовий;

МО – метилоранж;

DE – ефективність деградації (Degradation Efficiency);

EDX – енерго-дисперсійний рентгенівський аналіз (Energy Dispersion X-Ray Analysis);

NBE – крайове випромінювання (Near-Band Emission);

ПЗЗ – прилад із зарядовим зв'язком;

ІЧ – інфрачервоний;

DLE – глибокорівнева люмінесценція (Deep-level Emission);

CZN – наноструктури ZnO, леговані Cd (Cd-doped ZnO nanostructures);

CDZ – ZnO, легований Cd (Cd-doped ZnO);

CZO – ZnO, легований Cd (Cd-doped ZnO);

PVA – полівініловий спирт;

PVP – полівінілпіролідон;

BT – біотин;

НЧ – наночастинки;

RhB – родамін-В;

МС – метиленовий синій;

ЕЛ – екстракт листя;

НК – нанокомпозит;

DLE – глибокорівнева емісія (Deep-level emission);

ECD – електрохімічне осадження (Electrochemical deposition);

FX – вільні екситони (free excitons);

MEE – метод вибухового випаровування (Method of explosive evaporation);

FWHM – повна ширина на напіввисоті (Full Width at Half Maximum).

ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) є полярною неорганічною кристалічною сполукою та прямозонним напівпровідником із широкою забороненою зоною $\sim 3,3$ eV за кімнатної температури й високою енергією зв'язку екситона (60 meV) [1]. Його застосовують як добавку в багатьох матеріалах і продуктах. Завдяки комбінації електричних та оптичних характеристик ZnO перспективний для напівпровідникової галузі, зокрема в електроніці, оптоелектроніці та фотовольтаїці – для сонячних елементів, УФ-світлодіодів і фотодетекторів. Властивості матеріалу легко модифікувати легуванням, наприклад, індієм (In), алюмінієм (Al) чи галієм (Ga), що дає прозорі провідні плівки з високою електропровідністю [2, 3].

Важливим аспектом сучасних досліджень у галузі напівпровідникових матеріалів є контроль над їх електронною структурою та дефектним станом. Саме дефекти кристалічної ґратки, такі як вакансії кисню, міжвузлові атоми та домішкові центри, суттєво впливають на оптичні та електричні властивості ZnO. Зокрема, вони визначають інтенсивність і спектральне положення фотолюмінесценції, а також ефективність процесів генерації та рекомбінації носіїв заряду. Таким чином, керування дефектною структурою є ключовим інструментом для оптимізації функціональних характеристик матеріалу.

ZnO привабливий для фотокаталізу, але обмежений поглинанням лише в УФ-діапазоні, що ускладнює використання в видимому світлі. Останні 20 років досліджують легування металами та неметалами, включно з рідкісноземельними елементами, для підвищення активності. Вивчають вплив структури, морфології та допінгу за допомогою рентгенівської дифракції, СЕМ, раманівської та УФ-Вид-спектроскопії. Кінетику деградації тестують на барвниках: метилоранжі, метиленовому синьому, родаміні В тощо [4].

Не менш важливим є вплив морфології та розмірів мікро- і наноструктур на їхні фізичні властивості. Зменшення розмірів частинок призводить до зростання питомої поверхні, що, у свою чергу, підсилює поверхневі явища та сприяє підвищенню фотокаталітичної активності. Крім того, зміна морфології (нанострижні, наноголки, плівки тощо) може суттєво впливати на механізми

поглинання світла, переносу заряду та взаємодії з навколишнім середовищем. Тому контроль умов синтезу є важливим фактором для отримання матеріалів із заданими властивостями.

Серед різних легуючих елементів кадмій (Cd) вважається одним із найперспективніших для зменшення ширини забороненої зони ZnO [5]. Інженерія забороненої зони є важливою для зміщення поглинання світла у видимий діапазон спектра. Оскільки Cd має таку саму кількість валентних електронів, як і Zn, він не створює додаткових донорних чи акцепторних рівнів у забороненій зоні. Водночас значна різниця в іонних радіусах Zn^{2+} і Cd^{2+} призводить до суттєвих змін електронної структури ZnO. Ширина зони в $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ варіюється від 3,3 до ~2,2 eV, що дозволяє регулювати оптичні властивості [6]. Легування Cd також підвищує стійкість ZnO до електронного та іонного опромінення.

Синтез ZnO проводять різними методами: золь-гель [7], піроліз розпилення [8], хімічне осадження з газової фази [9], гідротермальний синтез, електрохімічне осадження [10], імпульсне лазерне осадження [1] та магнетронне розпилення [11]. Усі ці методи добре досліджені та забезпечують отримання тонких плівок із високою відтворюваністю.

У цій роботі використано метод металоорганічного хімічного осадження з газової фази при атмосферному тиску (APMOCVD) для вирощування мікроструктур ZnO, легованих кадмієм. Метод APMOCVD, використаний у даній роботі, має низку суттєвих переваг порівняно з іншими методами осадження. Зокрема, він дозволяє отримувати однорідні покриття на великих площах, забезпечує високу швидкість росту та точний контроль складу матеріалу. Водночас, особливістю синтезу ZnO:Cd є складність введення кадмію у кристалічну ґратку через різницю фізико-хімічних властивостей прекурсорів, що робить дослідження процесів росту особливо актуальним. Важливою проблемою є суттєва різниця в тисках насиченої пари Cd і Zn, що може призводити до низького вмісту Cd у кристалічній решітці ZnO. На сьогодні відсутні дані щодо синтезу системи ZnO:Cd методом APMOCVD, і цей підхід може відкрити нові особливості росту та властивості матеріалу.

У роботі також досліджено фотолюмінесцентні та фотокаталітичні властивості отриманих мікроструктур із використанням прекурсорів – ацетилацетонату цинку та ацетилацетонату кадмію. Дослідження фотолюмінесценції дає змогу отримати глибше розуміння електронних процесів у матеріалі. Аналіз спектрів фотолюмінесценції дозволяє ідентифікувати різні типи дефектів, оцінити якість кристалічної структури та простежити вплив легування на зонну структуру. Це, у свою чергу, дає можливість встановити кореляцію між структурними характеристиками та функціональними властивостями матеріалу. Фотокаталіз на основі напівпровідників є перспективним напрямом для очищення води та повітря від органічних забруднювачів. Під дією випромінювання в матеріалі генеруються електрон-діркові пари, які беруть участь у окисно-відновних реакціях, що призводять до розкладання токсичних сполук. Однак ефективність цього процесу значною мірою обмежується швидкою рекомбінацією носіїв заряду та вузьким спектральним діапазоном поглинання ZnO.

Таким чином, дослідження спрямоване на оцінку можливості використання ацетилацетонатів цинку та кадмію для вирощування мікроструктур ZnO, легованих Cd, методом APMOCVD, а також на вивчення впливу різних концентрацій ацетилацетонату кадмію на властивості отриманих зразків.

1 Огляд літературних джерел

1.1 Раманівське розсіювання в мікро- та наноструктурах ZnO:Cd

Раманівська спектроскопія – це неруйнівний метод спектроскопії для фізико-хімічного аналізу різноманітних біомедичних сполук. Це надійний аналітичний засіб для низки застосувань у біологічних науках, який не потребує складної підготовки зразків. Він використовує видиме або ближнє інфрачервоне світло для вимірювання спектра коливальних зв'язків за лічені секунди. Цей метод підходить для спектроскопічної оцінки молекул, головним чином тих, що мають симетричні та неполярні групи. Він переважно базується на інтенсивності раманівського (комбінаційного) розсіювання, що демонструє молекулярну специфічність. У раманівському розсіюванні беруть участь як стоксове, так і антистоксове випромінювання. Це ефективний підхід для геологічних досліджень, напівпровідникової та полімерної науки, а також для вилучення біологічної інформації з хімічного складу заданого зразка. Його застосування варіюється від розробки ліків на основі молекул до оцінки якості готової продукції [12].

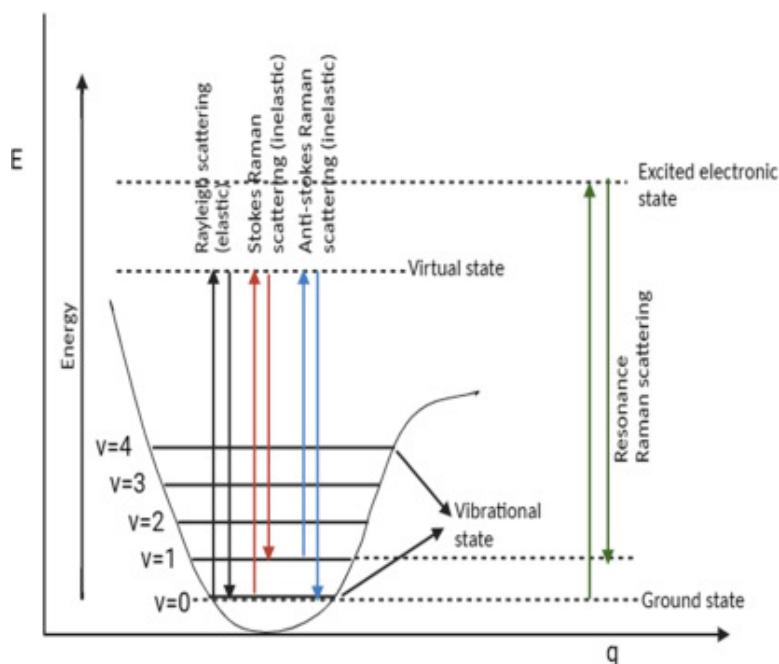


Рисунок 1.1 – Коливальні енергетичні стани молекул з їх основним та віртуальним станами [12]

Стоксове розсіювання називають позитивним комбінаційним зсувом з точки зору збудження, що призводить до переходу молекули з початкового коливального стану ($\nu = 0$) до стану збудження вищого рівня ($\nu = 1$, рис. 1.1). Воно існує, поки розсіяний фотон має коливальну енергію, яка на квант менша, ніж у вихідного фотона. Негативний комбінаційний зсув виникає через антистоксове розсіювання, яке залишає молекулу в основному стані ($\nu = 0$) зі збудженого стану ($\nu = 1$). Коли падаюче світло контактує з хімічною речовиною, більшість пружно розсіяних фотонів має таку ж енергію, як і вихідний фотон, що відомо як релеївське розсіювання. Резонансне комбінаційне розсіювання виникає, коли падаючий лазер наближається до електронного переходу, посилюючи сигнал ще в 10^2 - 10^6 разів разом зі збільшенням ймовірності непружного розсіювання. Резонансна раманівська спектроскопія особливо схильна до утворення флуоресценції, оскільки вона спирається на джерела з частотами, еквівалентними частотам електронного переносу молекули [12].

Коли світло взаємодіє зі зразком, воно збуджує електронні орбіти всередині молекул компонентів, що призводить до розсіювання випромінювання. Світло пружно розподілене при релеївському розсіюванні, при якому енергія розсіяного фотона та падаючих фотонів дорівнює. Раманівське розсіювання – це непружне розсіювання світла матеріалом, де енергія розсіяного фотона відрізнятиметься від енергії вхідних фотонів. Фотон стимулює молекулу з її основного стану до вищого енергетичного рівня за допомогою раманівського розсіювання. Молекула швидко релаксує та випромінює фотони, повертаючись до своїх початкових електричних або коливальних станів. В результаті цих змін довжина хвилі випромінюваного фотона змінюється, що призводить до розсіювання світла. Якщо світло, що розсіюється, має нижчу енергію (більшу довжину хвилі), ніж випромінюване світло, воно викликає стоксівсько-раманівський зсув; інакше це називається антистоксівсько-раманівським зсувом (рис. 1.2) [12].

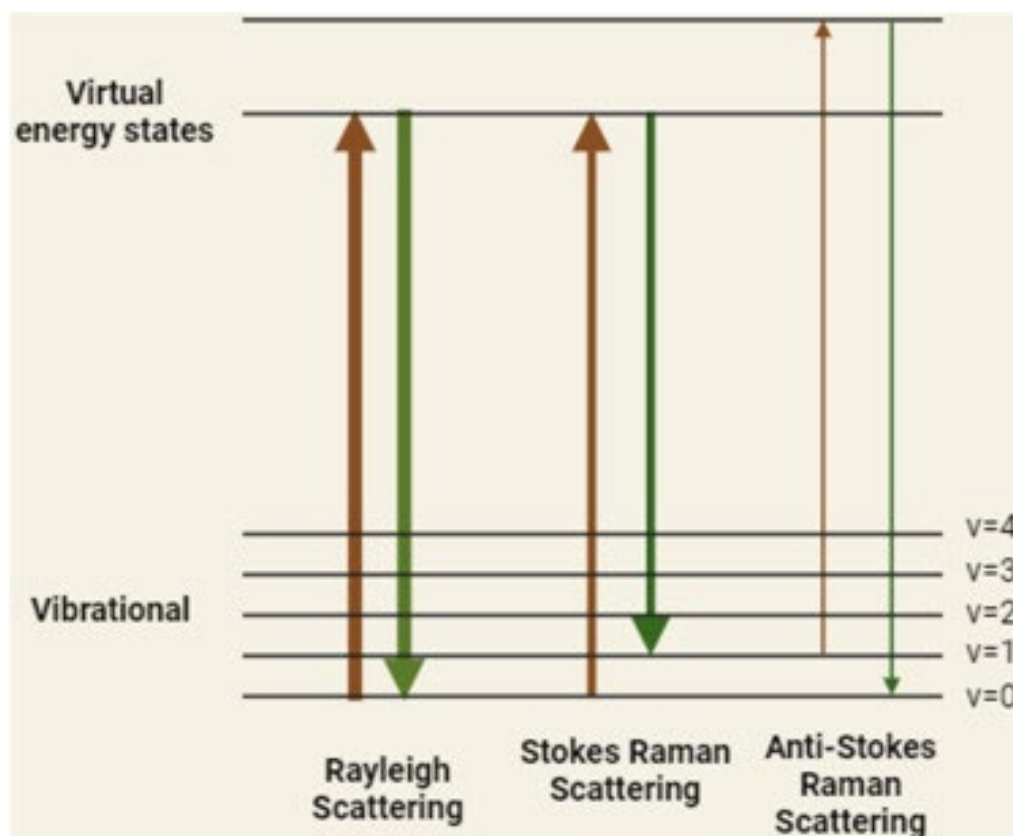


Рисунок 1.2 – Основні феноменальні концепції раманівського розсіювання [12]

Раманівська спектроскопія наразі є добре зарекомендованим методом характеристики двовимірних матеріалів (таких як графен та дихалькогеніди перехідних металів) та фононних мод у кристалах. Вона може визначати такі властивості, як кількість моношарів, анізотропія в площині, міжшарове дихання та зсувні моди, теплопровідність, легування, деформація, безлад та фононні моди. Оскільки кількість енергетичних станів регулюється тепловою статистикою, сигнал Стокса-Рамана для молекул сильніший за антистоксів сигнал. Згідно з традиційною точкою зору, наявність ефекту Рамана пов'язана зі зміною поляризованості (для молекулярних коливань) або діелектричної чутливості (для коливань кристалічної решітки) через ритмічний характер їх міжатомного зміщення [12].

Наприклад, у роботі [13] нанокompозити з нелегованого та легovanого кадмієм оксиду цинку синтезовано з концентраціями легуючого елемента 0, 1, 3, 5 та 10 мас.% методом золь-гель. Для характеристики синтезованих нанокompозитів

проведено рентгенівську дифракцію (XRD), УФ-видиму спектроскопію, раманівську та скануючу електронну мікроскопію (SEM). Спектри комбінаційного розсіювання синтезованих зразків були записані в діапазоні хвильових чисел від 200 до 800 cm^{-1} . Примітно, що спостерігається значний пік комбінаційного розсіювання при 437 cm^{-1} , характерний для фази вюрциту ZnO (E_2^{high}) (рис. 1.3). Цей пік демонструє незначне зміщення зі зміною вмісту Cd та звуження зі збільшенням вмісту Cd, що призводить до помітних відмінностей в інтенсивності піків порівняно з нелегованим ZnO. Додаткові піки комбінаційного розсіювання при 581 cm^{-1} та 673 cm^{-1} пояснюються дефектами, такими як кисневі вакансії та цинкові міжвузлові сполуки, у зразках ZnO.

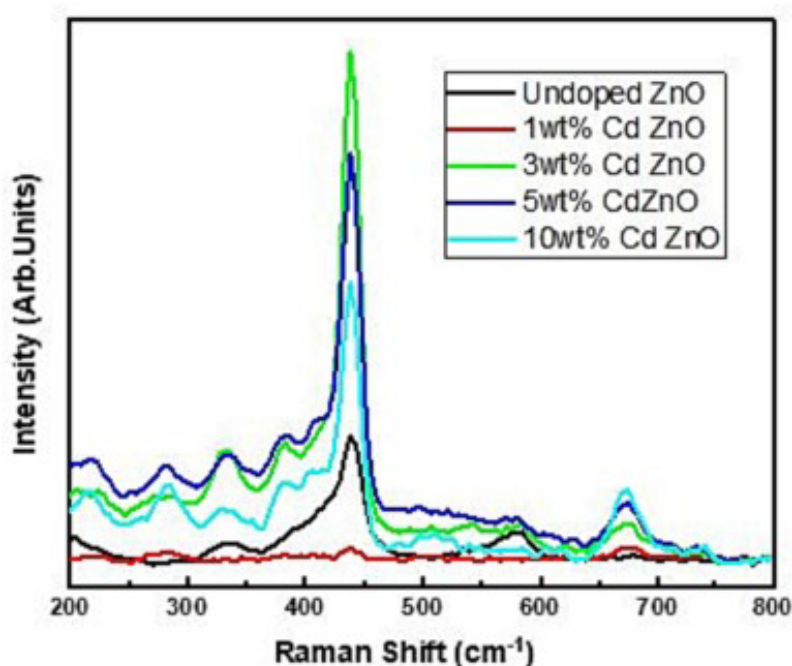


Рисунок 1.3 – Спектри раманівського розсіювання зразків ZnO, легованих Cd у концентраціях від 0 мас.% до 10 мас.% [13]

Ці дефекти сприяють спостережуваним структурним особливостям у спектрах комбінаційного розсіювання та узгоджуються з результатами рентгенівського дифракційного аналізу. Загальна узгодженість картин комбінаційного розсіювання підкреслює успішну заміну Zn^{2+} на Cd^{2+} у ґратці ZnO без зміни фундаментальної структури вюрциту. Зокрема, помітний пік

комбінаційного розсіювання при 437 cm^{-1} , що представляє E_2^{high} вюрцитового ZnO, зазнає незначного зсуву зі збільшенням вмісту Cd в ZnO. Цей зсув пояснюється заміщенням іонів Zn іонами Cd в елементарних комірках ZnO. Крім того, ширший пік комбінаційного розсіювання при 332 cm^{-1} пояснюється процесом багатофононного розсіювання $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$. Виявлення полярної моди E_1 , що розщеплюється на поздовжні оптичні фонони (E_1^{low}) приблизно при 578 cm^{-1} , пов'язане з дефектами, такими як вакансії кисню та міжвузлові цинкові сполуки, присутні у зразку ZnO. Крім того, наявність помітних мод, пов'язаних з Cd, приблизно при 578 cm^{-1} є додатковим підтвердженням успішного заміщення Zn на Cd у ґратці ZnO [13].

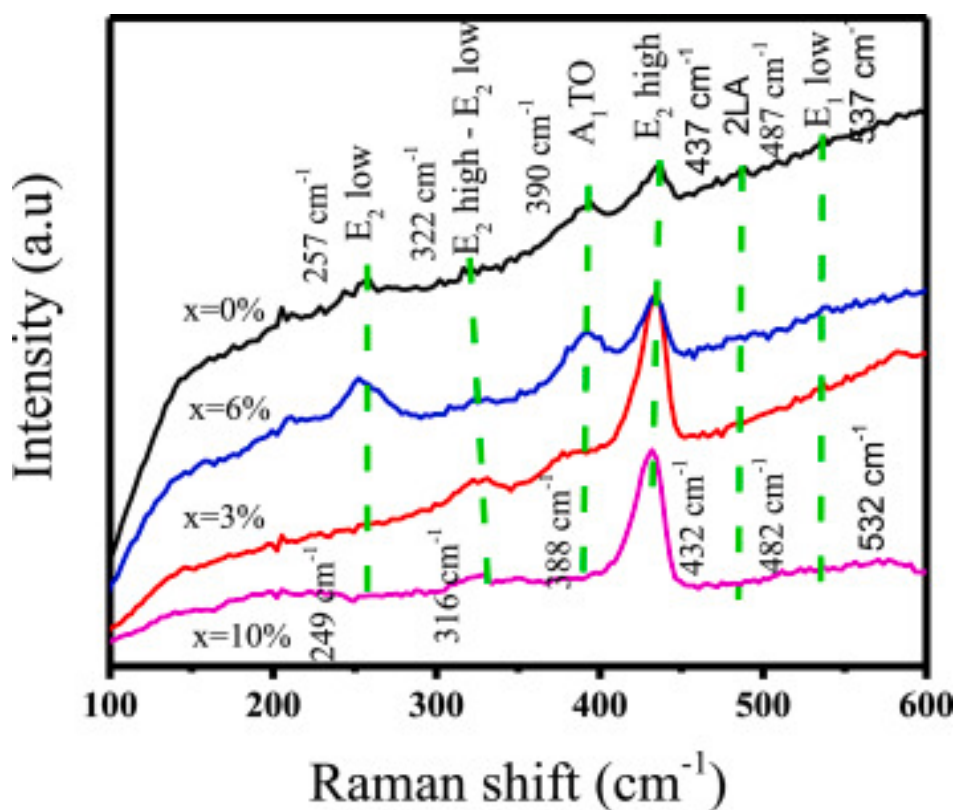


Рисунок 1.4 – Спектри раманівського розсіювання, записані за кімнатної температури для наноструктур ZnO з концентрацією домішки Cd 0%, 3%, 6% та 10% [14]

У роботі [14] наноструктури ZnO, леговані Cd, зі складом $x = 0\%, 3\%, 6\%$ та 10% , були синтезовані методом співосадження. Їхні структурні та морфологічні

властивості досліджували за допомогою рентгенівської дифракції (XRD) та сканувальної електронної мікроскопії (SEM). У даній роботі раманівські дослідження були проведені для нелегованих та Cd-легованих наноструктур ZnO з метою аналізу структурних змін, зумовлених введенням кадмію. Для підтвердження результатів XRD додатково досліджено раманівські спектри наноструктур ZnO з концентраціями Cd $x = 0\%$, 3% , 6% та 10% (рис. 1.4), оскільки раманівська спектроскопія є ефективним методом для виявлення включень домішок, дефектів та структурного безладу в кристалічній ґратці матеріалу. ZnO належить до класу гексагональних вюрцитових структур із просторовою групою $P6_3mc$. Згідно з теорією груп, у точці Γ ($k = 0$) зони Бріллюєна оптичні фононні моди для структури вюрциту класифікуються відповідним чином. Моди A_1 та E_1 є полярними і активними як у раманівському, так і в інфрачервоному спектрах, тоді як моди E_2 є неполярними і активними лише в раманівському спектрі, а мода B_1 є неактивною. Полярні моди поділяються на поздовжні (LO) та поперечні (TO) оптичні моди. Неполярні моди E_2 спостерігаються в області низьких і високих частот, де домінують коливання атомів Zn і O відповідно [14].

Для нелегованого зразка ($x = 0$) інтенсивний пік поблизу 436 cm^{-1} відповідає моді E_2^{high} . Зі збільшенням концентрації Cd спостерігається поступове зміщення цієї моди в бік менших частот: з 437 cm^{-1} ($x = 0$) до 435 cm^{-1} ($x = 3\%$), 434 cm^{-1} ($x = 6\%$) та 432 cm^{-1} ($x = 10\%$). Аналогічне незначне зміщення від 257 до 249 cm^{-1} і від 437 до 432 cm^{-1} пов'язане з модами E_2^{low} та E_2^{high} . Крім того, інтенсивність моди E_2^{high} зростає зі збільшенням вмісту Cd, що свідчить про покращення кристалічності, узгоджуючись із результатами XRD щодо збільшення розміру кристалітів. Мода E_2^{high} також пов'язана з коливаннями, зумовленими дефектами, пов'язаними з киснем [14].

Смуги в діапазоні $393\text{-}386 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до моди $A_1(\text{TO})$, тоді як слабкі піки в області $322\text{-}316 \text{ cm}^{-1}$ відповідають модам другого порядку $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$. Поведінка цих мод свідчить про спотворення кристалічної ґратки, спричинене введенням Cd. Додаткові піки в області $487\text{-}482 \text{ cm}^{-1}$ пов'язані з модами другого

порядку поздовжніх акустичних коливань (2LA). Піки в діапазоні $537\text{--}532\text{ cm}^{-1}$ відповідають моді E_1^{LO} , яка асоціюється з локальними коливальними дефектами [14].

В роботі [15] показано раманівські спектри тонких плівок ZnO з різною концентрацією Cd (0, 2 та 10 мас.%, рис. 1.5). Пік біля 98 cm^{-1} відповідає низькочастотній фононній моді E_2 вюрцитової структури ZnO, тоді як пік при 437 cm^{-1} пов'язаний із високочастотною модою E_2 цієї ж структури. Смуга поблизу 560 cm^{-1} обумовлена впливом скляної підкладки.

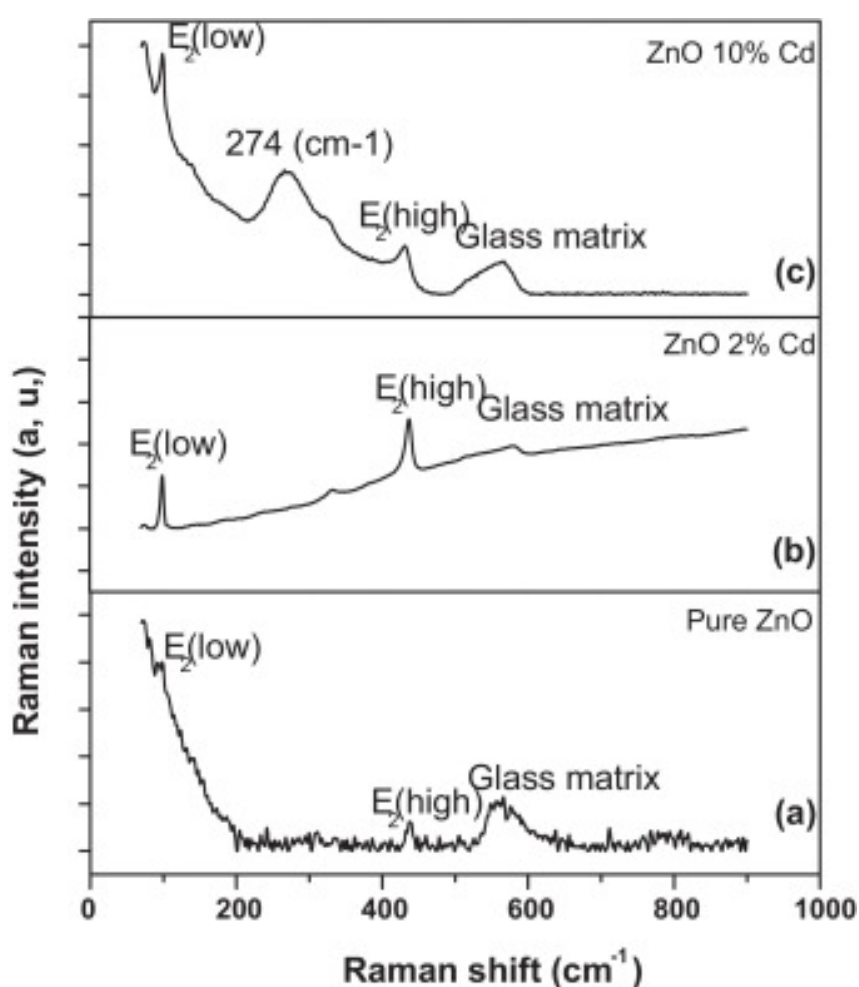


Рисунок 1.5 – Спектри раманівського розсіювання: (a) нелегованого ZnO, (b) легovanого ZnO 2 мас.% Cd та (c) легovanого ZnO 10 мас.% Cd, тонкі плівки [15]

Спектр ZnO, легovanого 10 мас.% Cd, який утворює нанокompозит ZnO/CdO, помітно відрізняється від спектрів чистого ZnO та зразків із меншим вмістом

кадмію. Зокрема, з'являється додатковий пік при 274 cm^{-1} . Ця особливість відповідає «німій» моді вюрцитного ZnO, яка виникає через порушення періодичності кристалічної ґратки, спричинене дефектами та домішками. Невелике зміщення спектральних ліній на $2\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ у бік нижчих частот відносно чистого ZnO пояснюється деформаціями ґратки, що виникають внаслідок співіснування фаз CdO та ZnO в тонкій плівці. Оскільки чистий CdO не проявляє раманівської активності, відповідні піки у спектрі нанокмполиту ZnO/CdO відсутні [15].

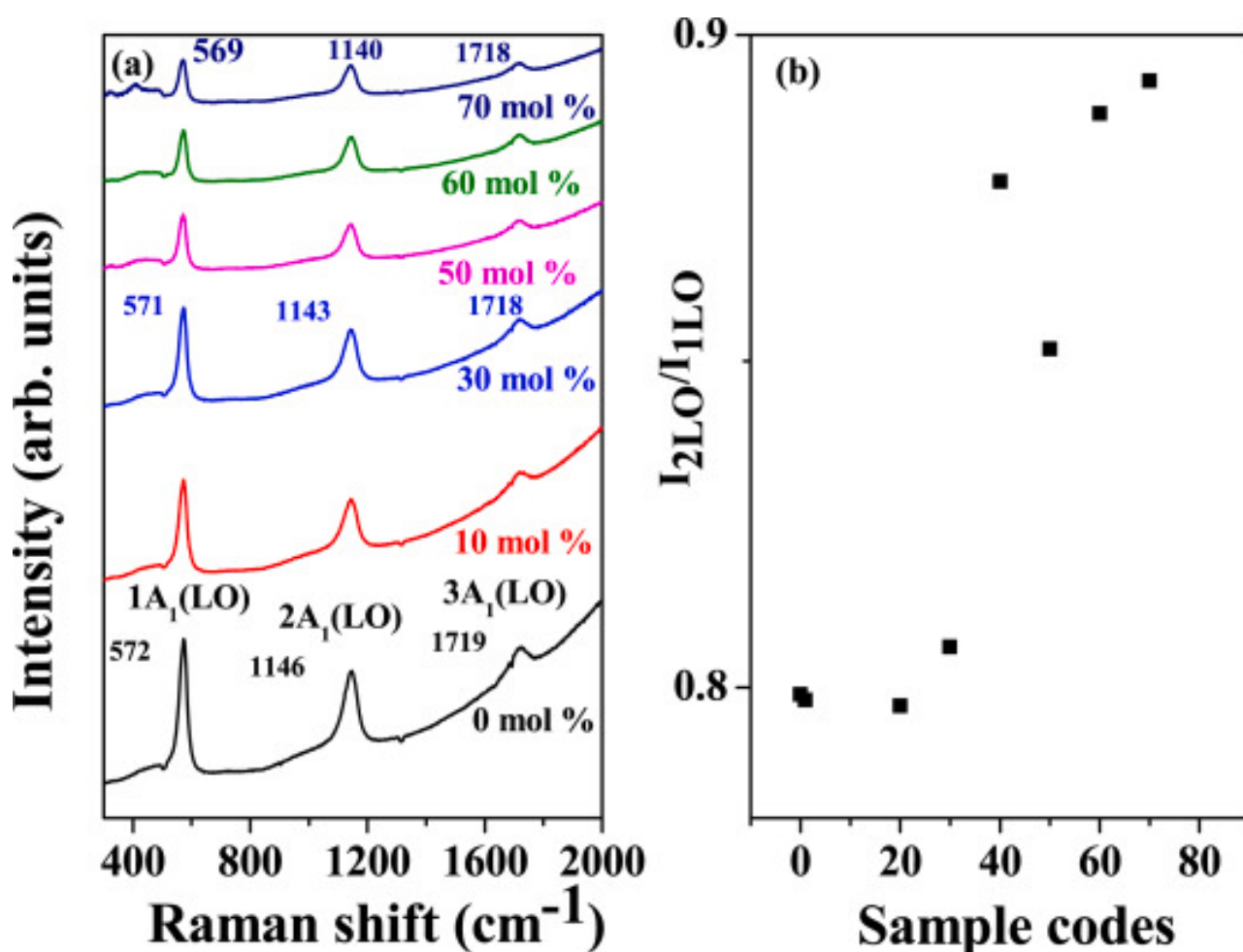


Рисунок 1.6 – (а) резонансні спектри раманівського розсіювання масиву наностержнів CdZnO, (b) співвідношення інтенсивностей ($I_{2\text{LO}}/I_{1\text{LO}}$) [16]

УФ-раманівський спектр недопованого ZnO, збудженого He-Cd лазером з довжиною хвилі 325 нм (рис. 1.7а), демонструє поздовжні оптичні (LO) фононні моди, пов'язані з дефектами/домішками, а також їх вищі гармоніки (овертони) при

572 cm^{-1} (порівняно з 585 cm^{-1} для об'ємного ZnO, 578 cm^{-1} для нанодроту ZnO та 573-578 cm^{-1} для легованого ZnO нанодротів), а також смуги при 1146 cm^{-1} і 1719 cm^{-1} , що відповідають модам 1LO, 2LO і 3LO відповідно [16]. Хоча в попередніх роботах автори інтерпретували ці LO-фонони в ZnO як моди симетрії $A_1(\text{LO})$, а також розкладали смугу $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ на внески $A_1(\text{LO})$ та $E_1(\text{LO})$, переконливих експериментальних доказів такої роздільної інтерпретації немає, тому в цій статті використовується стандартне позначення LO-мод [16].

У даному спектрі спостерігаються лише три LO-фононні піки разом із широким «хвостом», тоді як у попередніх дослідженнях фіксували $\sim 6-9$ LO-мод. Така послідовна багатофононна емісія пояснюється релаксацією екситону в нижчі енергетичні стани після поглинання фотона відповідно до моделі «каскадної теорії непружного розсіяння світла». Інтенсивність 1LO-моди зменшується зі збільшенням концентрації Cd, що вказує на зниження кількості дефектів кристалічної ґратки, а отже – на зменшення екситон-зв'язаних домішкових станів і відповідного домішкового раманівського розсіяння [16].

Спостерігається незначний червоний зсув LO-фононного піка від 572 cm^{-1} (недопований ZnO) до 571 cm^{-1} (30 мол.% Cd) і 569 cm^{-1} (70 мол.% Cd), причини якого наразі остаточно не з'ясовані. Серед можливих пояснень розглядаються локальний нагрів під дією УФ-лазера та зміни теплопровідності в наноструктурах ZnO [16].

Сила електрон-фононної взаємодії, оцінена через відношення інтенсивностей другого та першого порядків Раман-розсіяння ($I_{2\text{LO}}/I_{1\text{LO}}$), спочатку незначно зменшується до 20 мол.% Cd, а потім зростає при подальшому збільшенні концентрації Cd. Така тенденція підтверджена також на зразках, вирощених на скляних підкладках. Оскільки реальний вміст Cd у зразках є дуже низьким (XPS: 0,6 ат.%, EDS: 0,26 ат.%), тоді як діаметр нанодротів значно зростає від ~ 60 нм (0 мол.% Cd) до ~ 200 нм (70 мол.% Cd), початкове зниження електрон-фононної взаємодії (до 20 мол.% Cd) пояснюється флуктуаціями аloyного потенціалу через збільшення концентрації домішок Cd, подібно до випадку Mn-легованих нанодротів ZnO [16].

При високих концентраціях Cd, попри незначне збільшення реального вмісту домішки, домінуючим фактором стає суттєве зростання діаметра нанодротів, що підсилює електрон-фононну взаємодію, яка сильно залежить від розмірів наноматеріалів. В об'ємних напівпровідниках збуджені електрони вільно рухаються в кристалі та взаємодіють з ґратковими коливаннями через фрьоліхівську взаємодію, що посилює електрон-фононне зв'язування. Натомість зі зменшенням розмірів відбувається просторове обмеження електронів і дірок, що зменшує їх перекриття з фононами і послаблює взаємодію [16].

Крім того, зменшення аспектного відношення та відношення поверхні до об'єму вказує на те, що внесок поверхневих і приповерхневих станів є значним у недопованому ZnO (діаметр 60-75 нм) і зменшується зі збільшенням розміру нанодротів (~220 нм при 80 мол.% Cd), що сприяє покращенню кристалічної якості та зміні електрон-фононної взаємодії. Подібне зростання I_2LO/I_1LO зі збільшенням розміру спостерігалось також у квантових точках ZnO та у відпалених плівках ZnO (недопованих або легованих Mn-Co). Загалом ці результати показують, що фононні моди, які описують електрон-фононну взаємодію, залежать не лише від структури та кристалічної якості ZnO, але й від типу та концентрації домішок [16].

Раманівські спектри чистого та Cd-легованого нанокмполітів ZnO [17] (рис. 1.7) демонструють основні піки при 240, 413 і 521 cm^{-1} , що відповідають багатофононному процесу $E_2^H-E_2^L$, моді A_1^{TO} та моді E_2 (високочастотній). У зразках із домішкою Cd також спостерігаються додаткові піки при 521 і 645 cm^{-1} , тоді як смуга при 1118 cm^{-1} зумовлена процесами другого порядку.

Пік при 521 cm^{-1} , пов'язаний із модою E_1^L , свідчить про наявність дефектів ґратки та підтверджує ефективне включення Cd у структуру ZnO. У таких нанокмполітах раманівські характеристики значною мірою залежать від розміру зерен, кисневих вакансій і локального безладу. Ці дефекти разом із іонами Cd спричиняють деформацію ґратки, порушення її симетрії та появу нових коливальних мод.

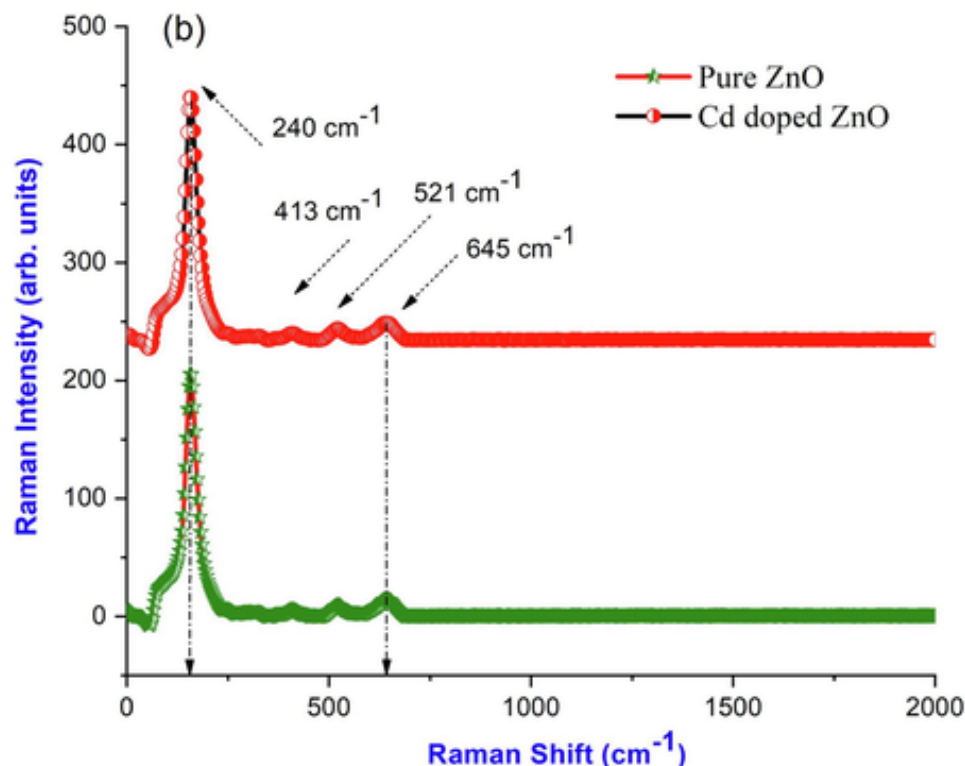


Рисунок 1.7 – Раманівський аналіз чистого ZnO та нанокompозитів ZnO, легованих Cd [17]

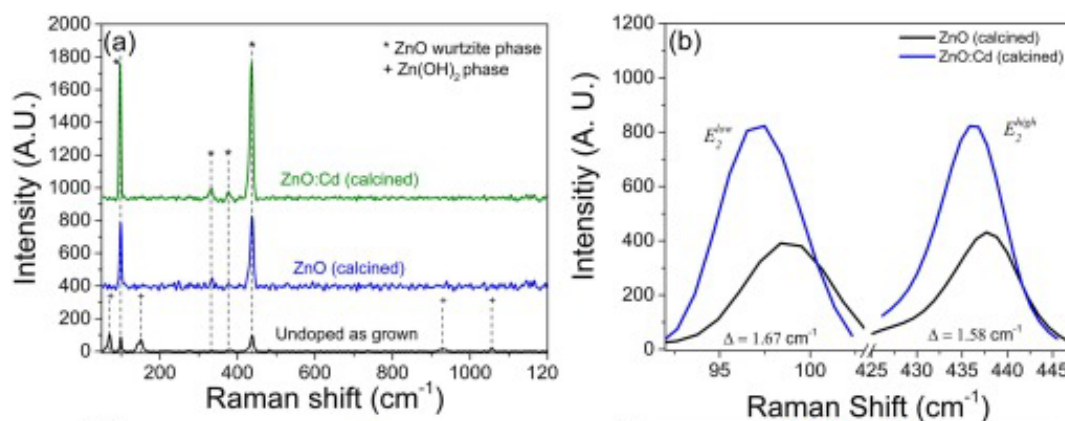


Рисунок 1.8 – Результати спектроскопії кальцинованих зразків: (a) спектри раманівського розсіювання порівняно з вирощеним нелегованим зразком; (b) неполярні E_2 -моди [18]

Раманівські спектри (рис. 1.8a) показують, що зміни морфології після кальцинації пов'язані з перетворенням $\text{Zn}(\text{OH})_2$ у ZnO [18]. Аналіз наноструктури поверхні свідчить, що це перетворення відбувається переважно на поверхні гексагональних частинок, які, ймовірно, мають ядро з ZnO та поверхневий шар

$\text{Zn}(\text{OH})_2$. На рис. 1.8b видно, що легування Cd^{2+} спричиняє зміщення обох мод E_2 у раманівських спектрах у бік нижчих хвильових чисел. З огляду на залежність частоти коливань від маси та жорсткості зв'язку, це означає, що іони Cd^{2+} ефективно заміщують Zn^{2+} у кристалічній ґратці. Через більшу атомну масу Cd зростає ефективна маса осцилятора, що призводить до зменшення його власної частоти коливань [18].

Раманівські спектри були використані для завершення структурної характеристики синтезованих зразків у статті [19]. На рис. 1.9 показано спектри Cd@ZnO нанокompatитів ($x = 0, 5, 15$ мл) при кімнатній температурі в діапазоні $100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Для анатазної фази спостерігаються активні моди E_g^{low} (~ 133 і $\sim 210\text{ cm}^{-1}$) та E_g^{high} ($\sim 497\text{ cm}^{-1}$).

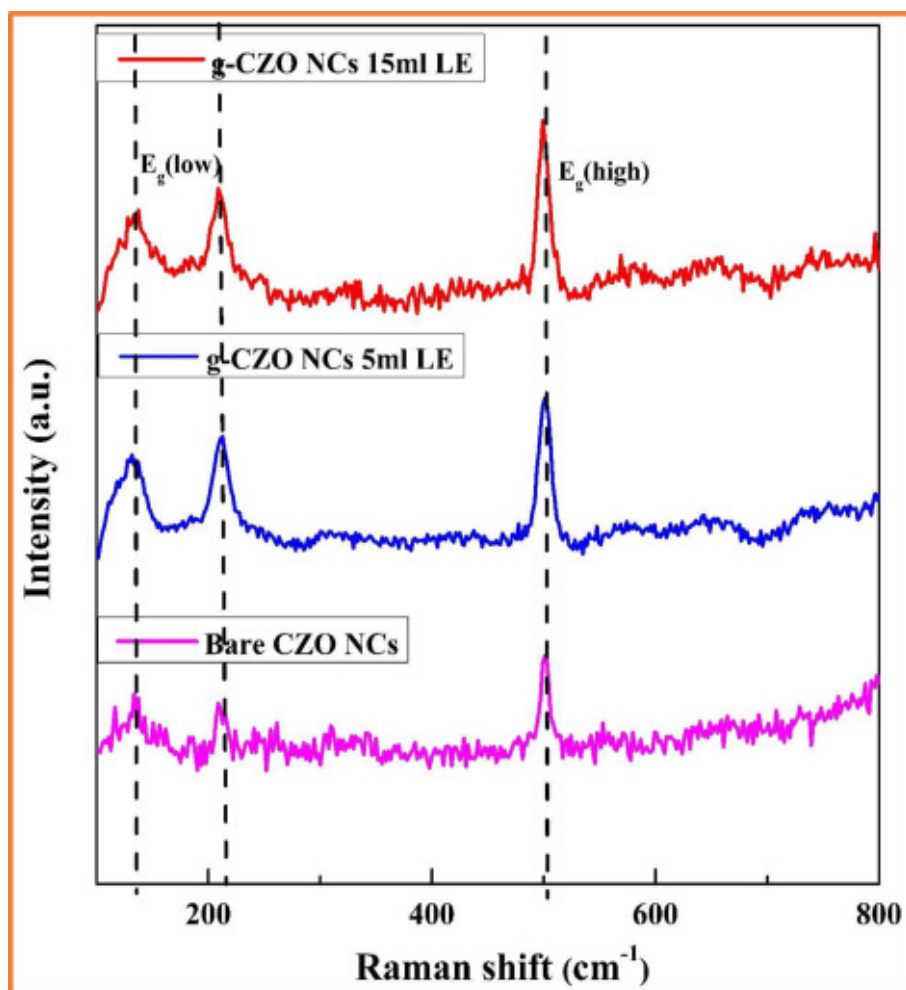


Рисунок 1.9 – Раманівські спектри наночастинок CZO ($x = 0, 5, 15$ мл) [19]

У всіх зразках присутній інтенсивний пік при 497 см^{-1} , що відповідає моді E_g^{high} і є характерним для вюрцитової гексагональної структури ZnO. Широкий фон у діапазоні $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ пов'язаний із розсіюванням у всій зоні Бріллюена та відповідає густині фононних станів, посилюючись зі збільшенням ступеня іонного легування через зростання структурного безладу. Зміщення моди E_g^{low} вказує на наявність дефектів, зокрема кисневих вакансій, у кристалічній ґратці Cd@ZnO. Загалом, результати раманівського аналізу показують, що збільшення концентрації домішки призводить до погіршення кристалічної якості структури CZO [19].

Дослідження комбінаційного розсіяння (Рамана) є дуже чутливими до визначення досконалості кристалічної структури та наявності дефектів. На рисунку 1.10 [11] наведено спектр Рамана лише для ZnO наноголок, що зумовлено їх однорідним щільним розташуванням на поверхні кремнієвої підкладки та конфокальним характером вимірювань. Для рівномірно вирощених гексагональних структур ZnO та сферичних частинок отримати раманівські сигнали не вдалося через їх малий об'єм, а також через наявність вуглецю на поверхні наноструктур [11].

У раманівських спектрах ZnO наноголок (рис. 1.10) спостерігаються добре відомі інтенсивні фононні смуги: E_2^{low} при $98,9\text{ см}^{-1}$ ($\text{FWHM} \approx 5,3\text{ см}^{-1}$) та E_2^{high} при 437 см^{-1} ($\text{FWHM} \approx 9,5\text{ см}^{-1}$), які пов'язані відповідно з коливаннями підґраток Zn та O. Невеликі значення ширини напіввисоти (FWHM) для цих мод підтверджують формування структури вюрциту ZnO у наноголках, осаджених методом MEE з використанням концентрованого сонячного випромінювання. Положення смуги E_2^{high} на 437 см^{-1} відповідає фононам об'ємного кристала ZnO, що свідчить про відсутність механічних напружень у наноголках [11].

Слабка смуга при 331 см^{-1} відноситься до моди $E_2^{\text{high}}\text{--}E_2^{\text{low}}$, яка є модою другого порядку і виникає внаслідок багатофононних процесів. Широка фононна смуга близько 578 см^{-1} пов'язана з квазі- $A_1^{\text{LO}}(E_1^{\text{LO}})$ модою і відображає випадкову орієнтацію наноголок ZnO. Наявність цієї моди зазвичай пов'язують із домішками, дефектами або вільними носіями заряду [11].

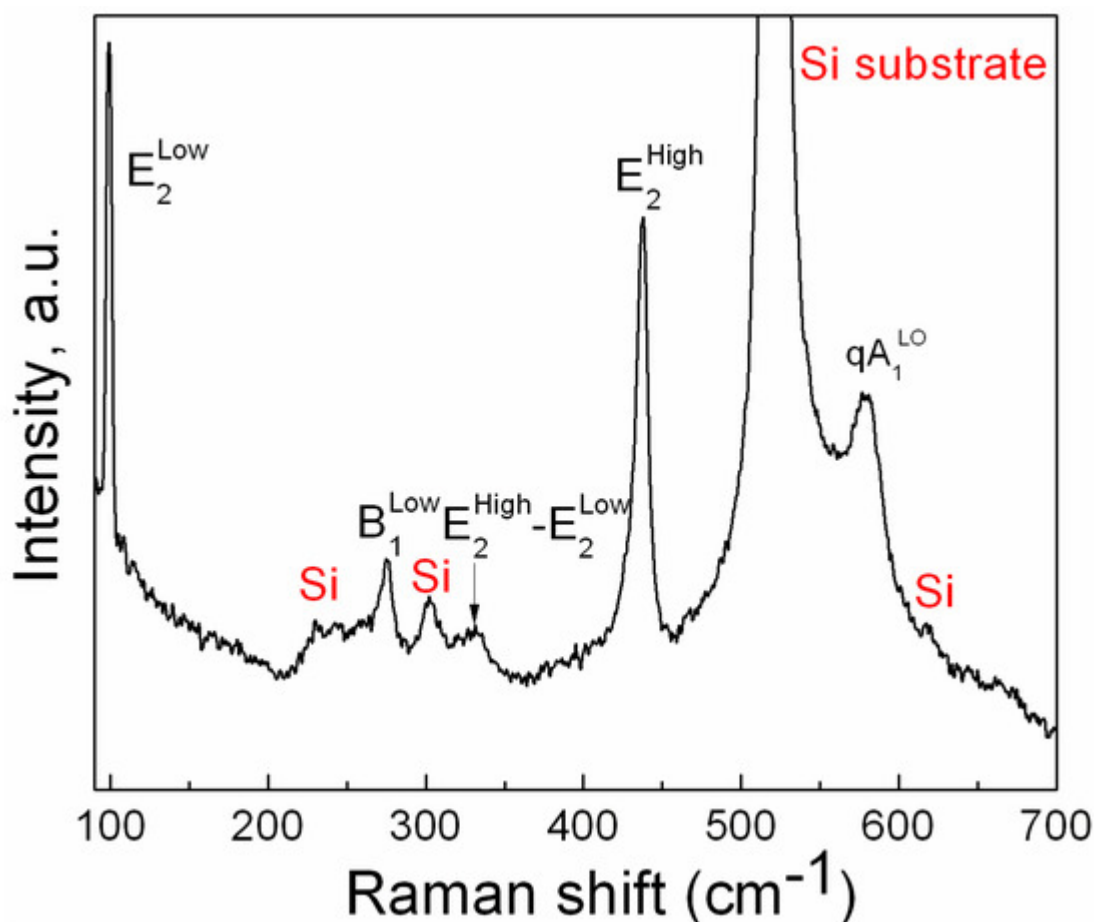


Рисунок 1.10 – Спектри раманівського розсіювання наноголок ZnO, вирощених на кремнієвій підкладці, за кімнатної температури [11]

Цікавим є також виявлення додаткової моди при 275 cm^{-1} у раманівських спектрах, природа якої досі остаточно не з'ясована. Подібну моду спостерігали у спектрах легованого ZnO (зокрема азотом, Al-N, а також Fe, Sb, Al, Ga та Li), а також у нелегованих плівках ZnO. Згідно з іншими дослідженнями, ця мода при 275 cm^{-1} відповідає «мовчазній» моді B_1^{low} структури вюрциту ZnO, яка стає дозволеною через порушення трансляційної симетрії кристала, викликане дефектами або домішками. Оскільки аналіз EDX для ZnO наноголок не виявив присутності азоту чи інших зазначених домішок, можна зробити висновок, що мода при 275 cm^{-1} пов'язана саме з дефектами в кристалічній ґратці ZnO [11].

1.2 Фотолюмінесценція мікро- та наноструктур ZnO:Cd

Емісійна спектроскопія є аналітичним методом, який досліджує довжини хвиль фотонів, що випромінюються атомами або молекулами під час переходу зі збудженого стану на нижчий енергетичний рівень. Фотолюмінесценція (ФЛ) є одним із різновидів емісійної спектроскопії. Вона надає важливу інформацію про зонну структуру, екситонну динаміку та механізми рекомбінації носіїв заряду. Цей метод широко застосовується в хімії, матеріалознавстві, біології та при розробці оптоелектронних пристроїв, зокрема світлодіодів (LED) і сонячних елементів, для дослідження оптичних властивостей і взаємодії світла з речовиною. Метод фотолюмінесценції має низку переваг, зокрема високу чутливість, хороший світловий відгук, можливість багаторазового використання та простоту експлуатації. Водночас існують певні обмеження, які потребують подальшого вдосконалення [20].

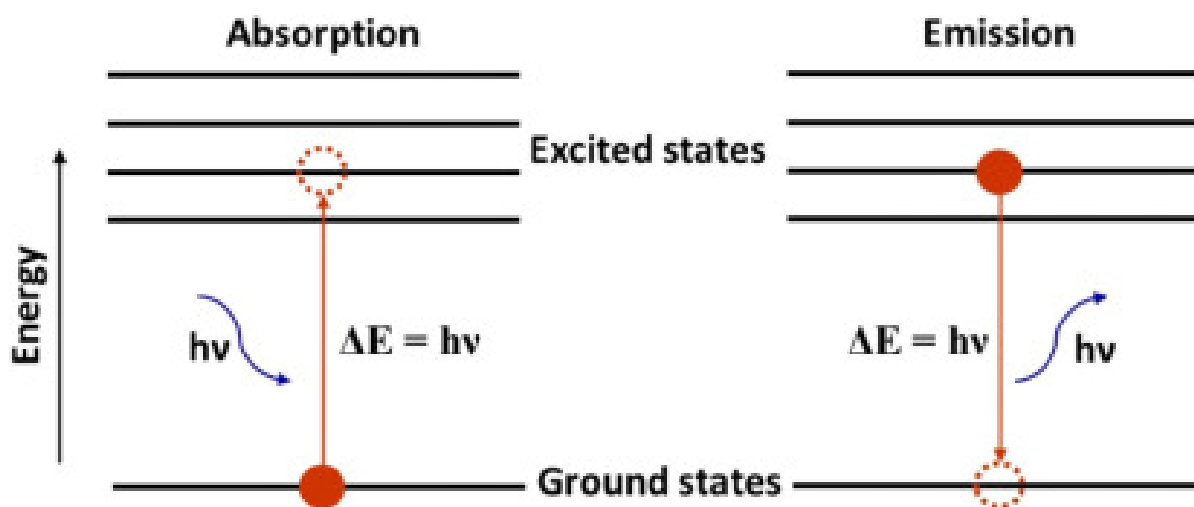


Рисунок 1.11 – Енергетична діаграма, що показує поглинання та випромінювання фотона [20]

Фотолюмінесценція називається спектроскопією, коли світлова енергія, або фотони, сприяють випромінюванню фотона з будь-якої речовини. Цей метод вважається безконтактним, неруйнівним способом зондування матеріалів. В принципі, світло фокусується на зразку, де воно поглинається, і може відбуватися

процес, відомий як фотозбудження. Фотозбудження змушує матеріал підніматися до вищого електронного стану, а потім вивільняти енергію у вигляді фотонів, коли він релаксує та повертається на нижчий енергетичний рівень. В результаті цього процесу випромінювання світла або люмінесценція визначається як фотолюмінесценція (рис. 1.11). Випромінюване світло, відоме як спектр випромінювання ФЛ, дає цінну інформацію про дефектні стани матеріалів, зонну структуру та динаміку носіїв заряду. Регулюючи довжину хвилі збудження та температуру, можна досліджувати різні електронні переходи та властивості матеріалів [20].

Автори статті [21] демонструють властивості чутливості до газу NH_3 за кімнатної температури (25 °C) легованих кадмієм наностержнів ZnO, синтезованих низькотемпературним (90 °C) гідротермальним методом. Хоча концентрація Cd у розчині для вирощування змінювалася в широкому діапазоні від 0 до 80 мол.%, максимальна розрахункова концентрація легування Cd в наностержнях ZnO становила 0,5 ат. % (80 мол. %) [21].

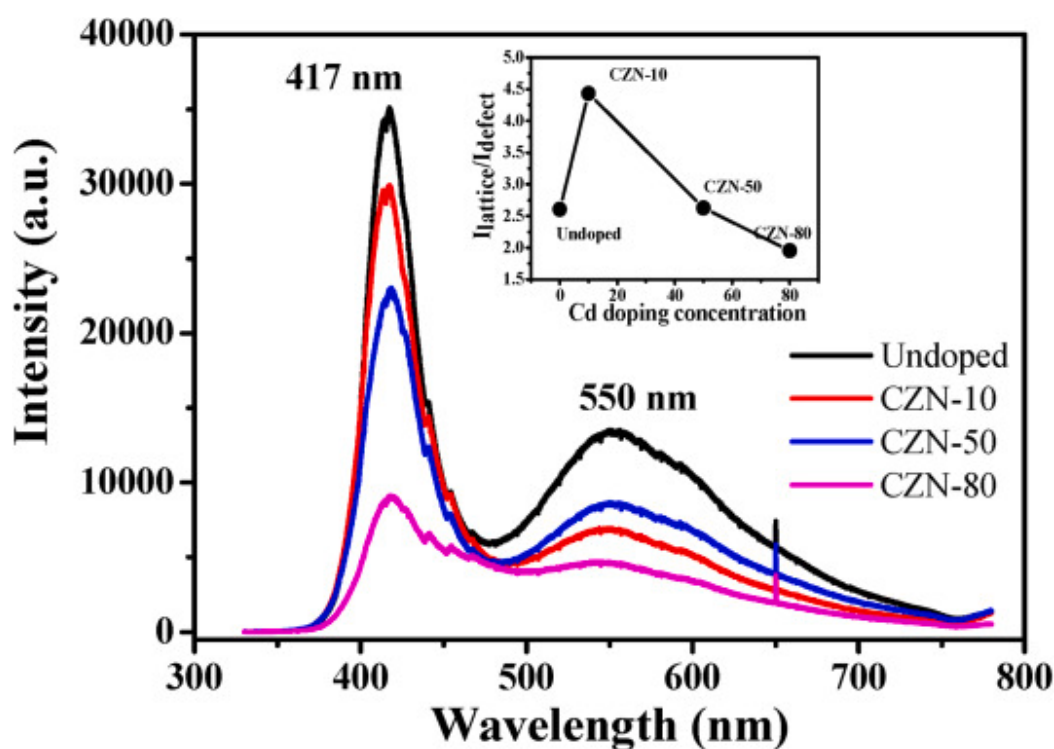


Рисунок 1.12 – Спектри фотолюмінесценції різних порошків наноструктур CZN [21]

Структурний аналіз підтвердив успішне легування Cd в ZnO, а дослідження мікроструктури виявило наявність окремих наностержнів та квітоподібних наностержнів в одному ансамблі, розміри яких зменшувалися зі збільшенням концентрації легування Cd. Аналіз фотолюмінесценції (рис. 1.12) та спектрів раманівського розсіювання підтвердив збільшення концентрації дефектів у наностержнях ZnO шляхом легування Cd, тим самим покращуючи загальну чутливість до газу. У відповідь на NH_3 , наноструктурні сенсори демонстрували поступове збільшення чутливості зі збільшенням концентрації легування Cd, де 0,5 ат.% Cd-леговані ZnO-нанокристалічні наностержні показали найвищу чутливість зі збільшенням приблизно на 9% (при 60 ppm NH_3) порівняно з нелегованим ZnO. Чутливість продовжувала зростати зі збільшенням температури від 110% (25 °C), 120% (50 °C), 170% (75 °C) до 243% (100 °C), що вказує на гігантське збільшення приблизно на 133% при 100 °C порівняно з 25 °C. Леговані Cd-наностержні ZnO також показали вищу специфічність виявлення NH_3 порівняно з NO_2 та H_2S навіть за кімнатної температури [21].

У статті [22] представлено синтез за кімнатної температури прямокутних наноструктур ZnO, легованих кадмієм, мокрим хімічним методом з використанням модифікації поверхні поверхнево-активними речовинами полівінілпіролідом, полівініловим спиртом та біотином. На рис. 1.13 показано спектри фотолюмінесценції (ФЛ) наночастинок CDZ з покриттям PVA, PVP та BT. Кожен із зразків демонструє смуги випромінювання як у ультрафіолетовому (УФ), так і у видимому діапазоні спектрів. Вузька смуга випромінювання, виявлена в УФ-діапазоні, часто пов'язана з вільною екситонною рекомбінацією, що збігається з найближчою смугою випромінювання на краю зони в ZnO, що є характерною особливістю ZnO та часто використовується як показник його високої кристалічної якості та оптичних властивостей [22].

Помітний зсув у бік довших хвиль у положенні цієї УФ-смуги спостерігається після включення іонів Cd. Зсув, що спостерігається в УФ-смугі після включення іонів Cd, ймовірно, є результатом різних факторів, включаючи

різні розміри утворених наночастинок, вплив поверхнево-активних речовин та зсув краю зони до нижчих енергетичних рівнів. Додатковим можливим обґрунтуванням розбіжностей у положенні випромінювання краю зони в легованих наноструктурах ZnO можна пояснити різницею в концентраціях природних дефектів. Автори твердо переконані, що ефективно широке видиме випромінювання пояснюється домішками Cd, що містяться в нанокристалах, на додаток до випромінювання, пов'язаного з різними точковими дефектами [22].

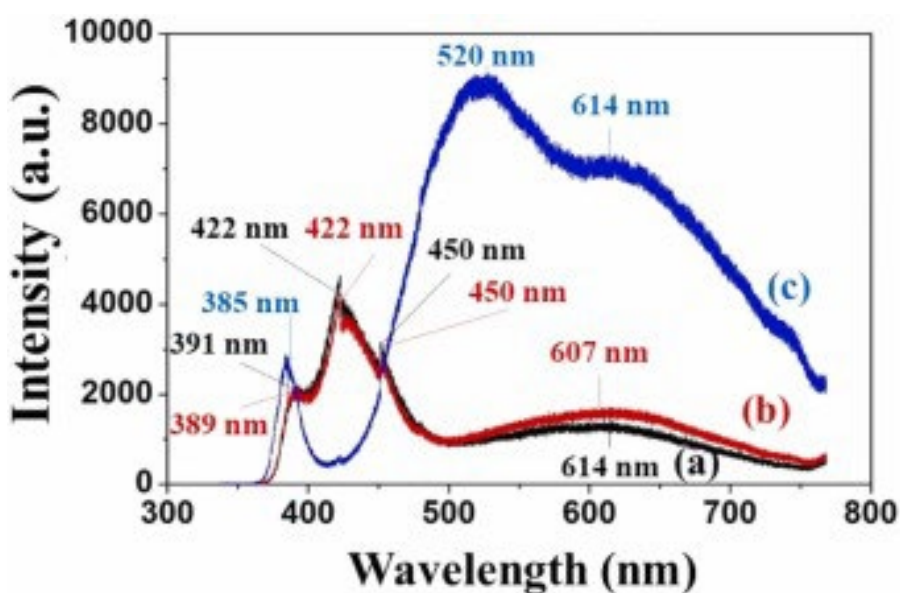


Рисунок 1.13 – Спектри фотолюмінесценції CDZ НЧ, покритих: (a) PVA; (b) PVP; (c) BT [22]

Спектри фотолюмінесценції [23] нелегованих і легованих Cd наноструктур ZnO, збуджені при довжині хвилі 280 нм, наведені на рис. 1.14. Сіра крива з максимумом випромінювання близько 494 нм і чорна крива з максимумом біля 505 нм відповідають зразкам нелегованого ZnO та легованих кадмієм нанокompatитів відповідно. Зелена смуга випромінювання в області ~500 нм зумовлена рекомбінацією дірок з електронами, локалізованими на одноразово іонізованих кисневих вакансіях.

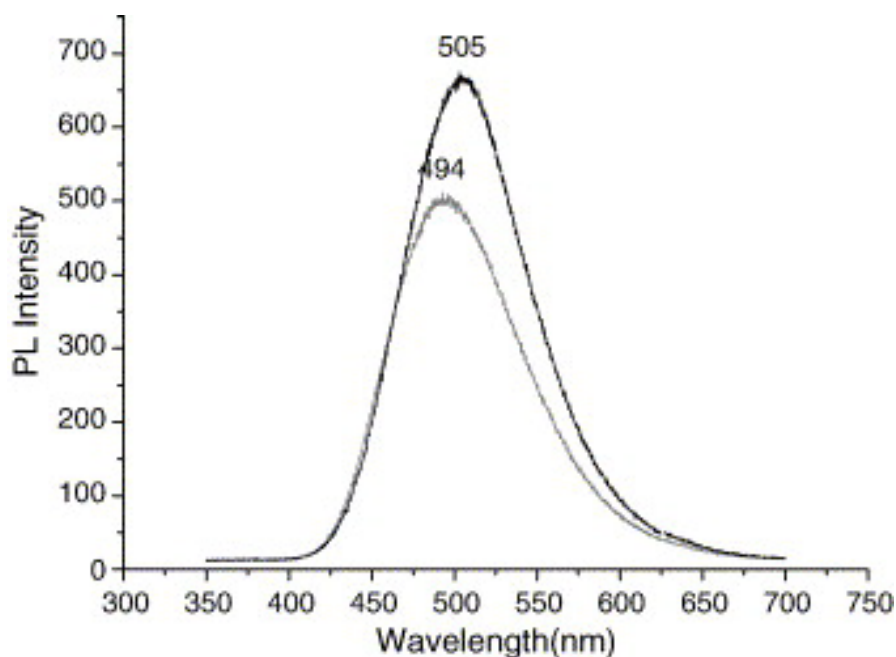


Рисунок 1.14 – Спектри фотолюмінесценції нелегованих (сірий) та легованих Cd (чорний) наноструктур ZnO [23]

Порівняно з нелегованим зразком, у Cd-легованих наноструктурах ZnO спостерігається червоне зміщення максимуму випромінювання. Випромінювання поблизу 375 нм, пов'язане з рекомбінацією вільних екситонів, не виявлено, що, ймовірно, зумовлено високою концентрацією кисневих вакансій [23].

В уже згаданій роботі [16] ФЛ-спектри CZNA (рис. 1.15) показують поступове зростання інтенсивності крайового УФ-випромінювання (до $\sim 9,3$ разів при 80 мол.% Cd) і невелике зміщення в довгохвильову область, що свідчить про звуження забороненої зони. Спостерігається сильне УФ-випромінювання ($\sim 3,31$ еВ, 374 нм) і слабке видиме (~ 557 нм), пов'язане з дефектами.

Зі збільшенням вмісту Cd інтенсивність УФ-випромінювання зростає, а ширина забороненої зони трохи зменшується, що вказує на покращення кристалічної якості та вбудовування Cd у ґратку ZnO. Збільшення діаметра нанострижнів зменшує внесок поверхневих дефектів і підсилює крайове випромінювання [16].

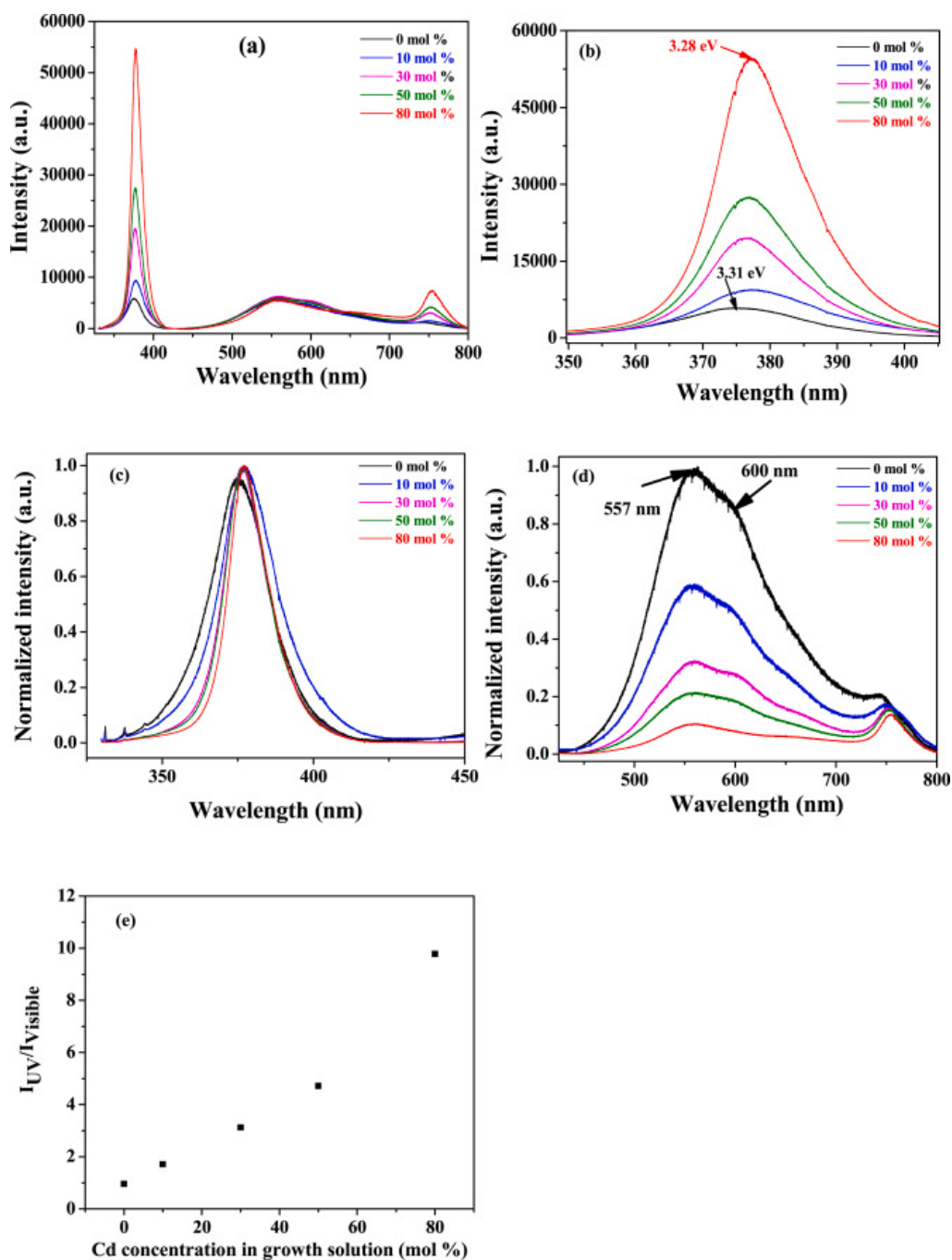


Рисунок 1.15 – Спектри фотолюмінесценції масиву наностержнів CdZnO: (a) повні спектри фотолюмінесценції; (b) УФ-частина; (c) УФ-частина (нормована інтенсивність); (d) видима частина (нормована інтенсивність); (e) співвідношення інтенсивностей [16]

Видиме випромінювання (дефектні рівні) зменшується, а співвідношення $I_{UV}/I_{visible}$ зростає, що підтверджує зниження дефектності. Звуження забороненої зони пояснюється внеском Cd та його меншою шириною ЗЗ порівняно з ZnO.

Загалом, Cd пригнічує утворення дефектів і покращує оптичні властивості ZnO [16].

А в статті [17] фотолюмінесценція виникає внаслідок рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду. Для реєстрації спектрів ФЛ, рис. 1.16, використовували збудження з довжиною хвилі 361 нм. У спектрах виявлено піки при 377, 410, 436 та 489 нм. Випромінювання при 436 нм пов'язане з дефектними переходами в зонній структурі. Піки при 436 і 489 нм зумовлені рекомбінацією електронів із кисневими вакансіями. Також спостерігається ультрафіолетове випромінювання при 3,37 еВ та широка видима смуга, пов'язана з дефектами, у діапазоні приблизно 2,3–1,7 еВ [17].

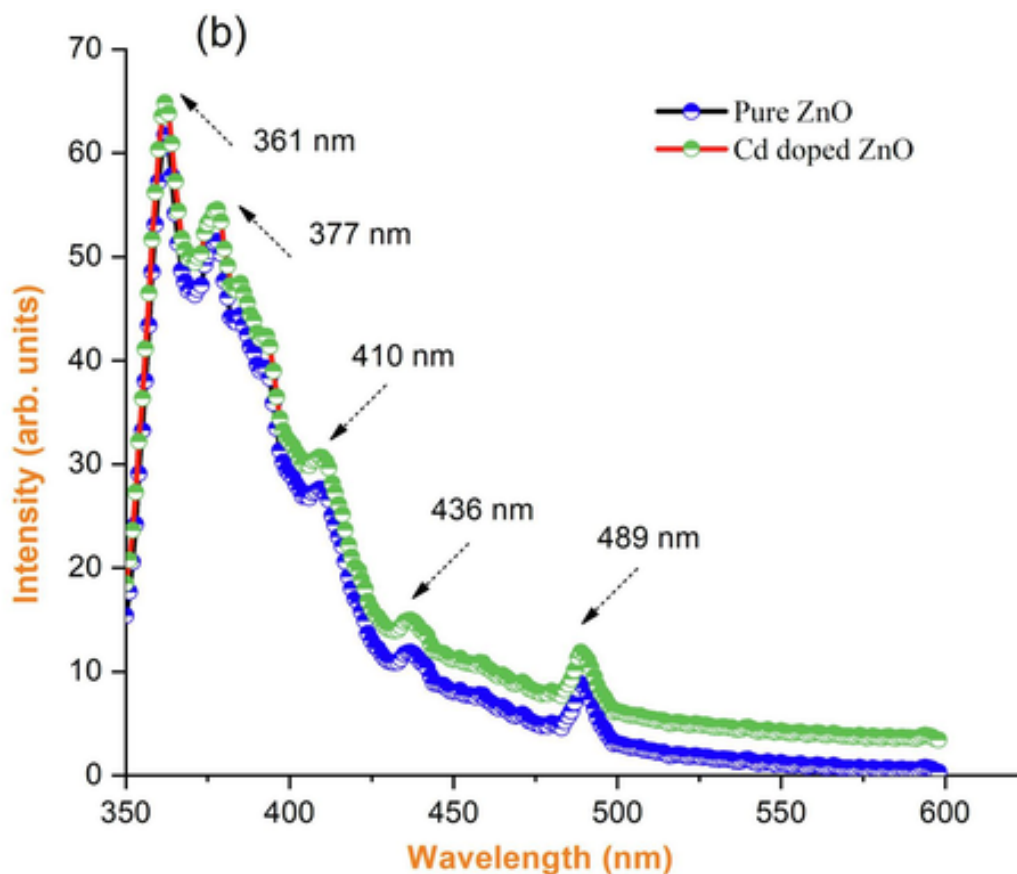


Рисунок 1.16 – Спектр фотолюмінесценції чистого ZnO та нанокompatитів ZnO, легованих Cd [17]

Фотолюмінесцентні спектри вихідних зразків [18] на рис. 1.17 характеризуються типовим для ZnO крайовим УФ-випромінюванням та широкою

жовтою смугою, що пов'язана з дефектними станами в ZnO і присутністю вторинної фази $\text{Zn}(\text{OH})_2$. На рис. 1.18(a, b) показано вплив легування Cd на спектри кальцинованих зразків. Разом із незначним посиленням дефектного випромінювання введення Cd^{2+} змінює форму УФ-смуги. Її аналіз методом псевдо-Фойгтового розкладу показав, що для чистого ZnO достатньо двох компонентів, тоді як для $\text{ZnO}:\text{Cd}$ необхідно враховувати додаткову фіолетову складову приблизно при 403,7 нм (3,07 еВ). Заміщення іонів Zn^{2+} іонами Cd^{2+} спричиняє зсув УФ-випромінювання в бік довших хвиль, що пов'язано зі звуженням забороненої зони. Також передбачається утворення дефектного комплексу CdZn-VO , який може виступати як мілкий донор і брати участь у переходах, відповідальних за фіолетове випромінювання в легованих зразках [18].

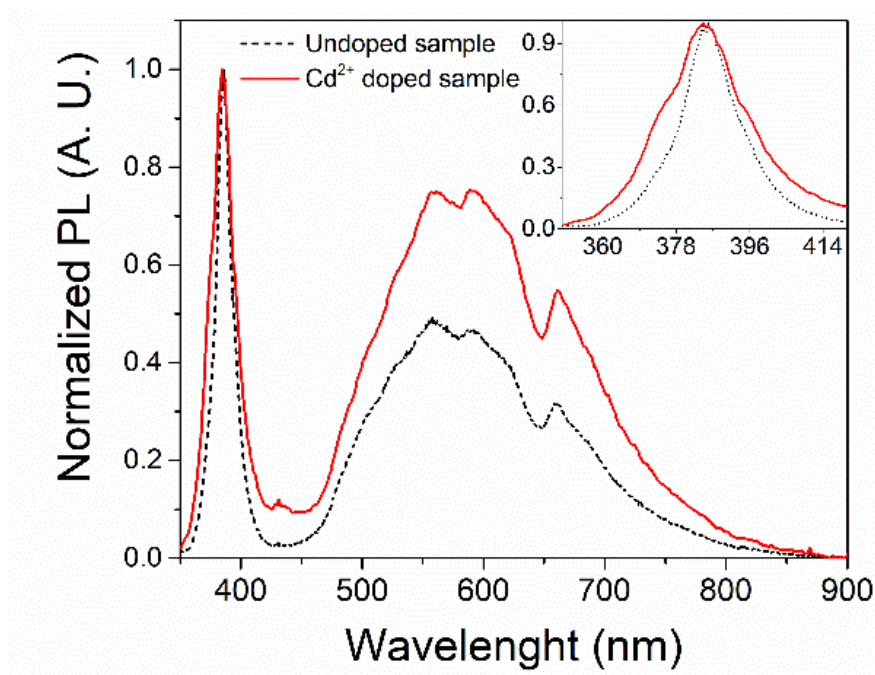


Рисунок 1.17 – Спектри фотолюмінесценції вирощених зразків [18]

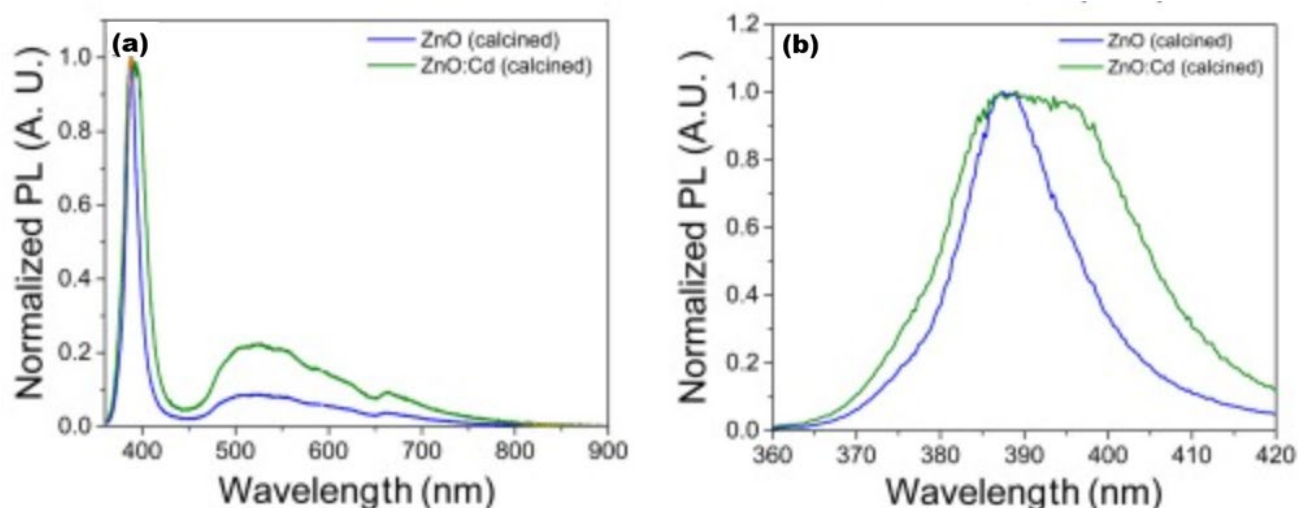


Рисунок 1.18 – Результати спектроскопії кальцинованих зразків: (а) спектри фотолюмінесценції; (б) УФ-випромінювання [18]

Рис. 1.19 [19] показує, що при кімнатній температурі фотолюмінесцентні спектри зразків Cd@ZnO ($x = 0, 5, 15$ мл) містять широкі сині смуги випромінювання в діапазоні приблизно 374-395 нм та зелені смуги близько 450-467 нм. Синє випромінювання пояснюється рекомбінацією електронів поблизу зони провідності з одноразово іонізованими кисневими вакансіями на поверхні матеріалу. У випадку зразка g-CZO ($x = 15$) такі вакансії суттєво впливаються морфологією нанокompозиту з великою питомою поверхнею. Це означає, що зразок g-CZO має більший відношення поверхні до об'єму, що призводить до більшої кількості іонізованих кисневих вакансій і, відповідно, до підвищеної інтенсивності фотолюмінесценції [19].

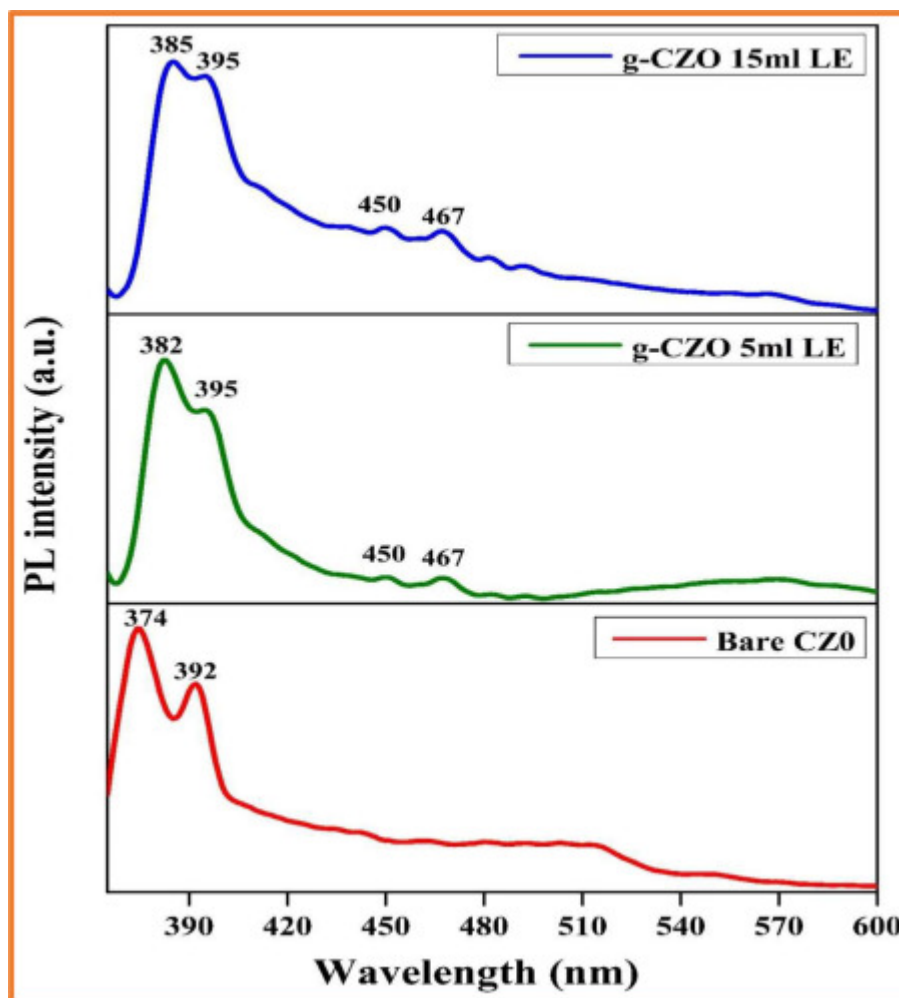


Рисунок 1.19 – Спектри фотолюмінесценції випромінювання наночастинок CZO ($x = 0, 5, 15$ мл) [19]

Рис. 1.20 демонструє спектри фотолюмінесценції чистого ZnO та ZnO, легованого Cd, збуджених лазером з довжиною хвилі 325 нм при кімнатній температурі [24]. У спектрі нелегованого ZnO спостерігається інтенсивна ультрафіолетова (УФ) смуга з максимумом при 387 нм. Окрім цього, присутня відносно широка та сильна зелена смуга, центрована приблизно на 512 нм [24].

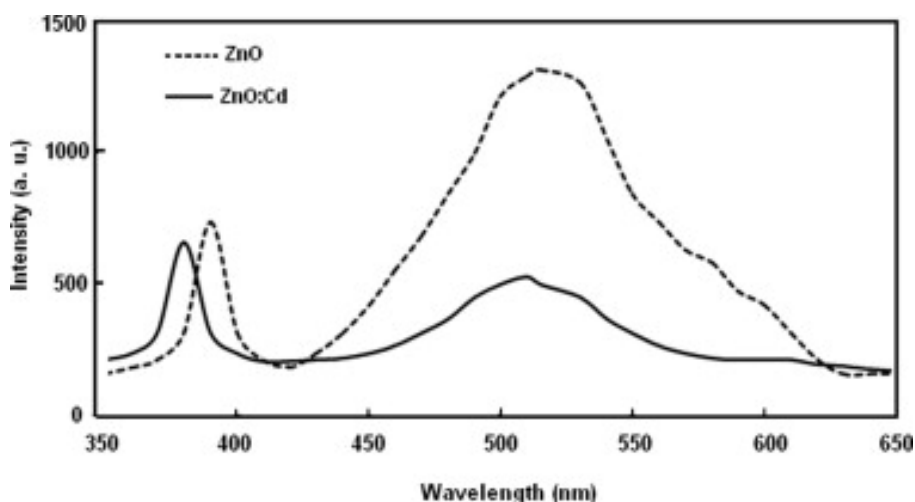


Рисунок 1.20 – Фотолюмінесценція чистого ZnO та легованого Cd ZnO розетоподібної структури за кімнатної температури [24]

УФ-випромінювання пов'язане з екситонною рекомбінацією, тобто випромінюванням поблизу краю забороненої зони ZnO. Натомість зелена смуга виникає внаслідок випромінювання з глибоких рівнів або пасткових станів. Існують різні моделі, що пояснюють видиме випромінювання ZnO. Зокрема, кисневі вакансії можуть існувати у трьох зарядових станах: нейтральному, однократно та двократно іонізованому. Відомо також, що саме однократно іонізовані кисневі вакансії є основним джерелом зеленого люмінесцентного випромінювання в ZnO [24].

У порівнянні з чистим ZnO, у Cd-легованих зразках спостерігається синій зсув піка УФ-випромінювання, тоді як інтенсивність зеленої смуги суттєво зменшується. У випадку легування Cd додаткові електрони, внесені домішкою, займають енергетичні рівні поблизу дна зони провідності. При збудженні лазером 325 нм екситони переходять на вищі енергетичні рівні поблизу дна зони провідності, а їх радіаційна рекомбінація призводить до синього зсуву та розширення УФ-піка [24].

Деякий вплив на зсув забороненої зони може також мати деформація кристалічної ґратки, однак через її незначну величину вона не є основним фактором. Зменшення інтенсивності УФ-випромінювання пов'язують зі

збільшенням кількості нерозвинених (некристалічних) дефектів та зменшенням розмірів наноструктур ZnO [24].

Синій зсув краю смуги, виявлений у ФЛ-спектрах, свідчить про часткове включення іонів Cd у кристалічну ґратку, що узгоджується з результатами рентгенівських досліджень. Після вбудовування Cd у структуру ZnO як донорної домішки формуються кілька типів центрів випромінювання, зокрема випромінювання електрон-діркової плазми, переходи донор–валентна зона та внутрішні переходи іонів Cd^{2+} . Через це зелена смуга у Cd-легованих наноструктурах є ширшою порівняно з нелегованими зразками [24].

Відношення інтегральних інтенсивностей УФ та зеленої смуг ($I_{\text{УФ}}/I_{\text{DLE}}$) становить 0,87 для ZnO та 1,66 для Cd-легованого ZnO. Загалом, це відношення використовується як індикатор кристалічної якості ZnO: висока інтенсивність УФ та низька зелена складова свідчать про добру кристалічну якість поверхні. Збільшення цього показника для Cd-легованих нанопластинок вказує на покращення їх кристалічності [24].

Отримані результати демонструють перспективність Cd-легованих наноструктур ZnO для застосувань в оптоелектронних пристроях [24].

На рисунку 1.21 показано спектри фотолюмінесценції тонких плівок ZnO та ZnO:Cd при кімнатній температурі [25]. Між ними спостерігаються суттєві відмінності у вигляді та інтенсивності смуг випромінювання.

У спектрі нелегованої плівки ZnO присутні дві основні смуги: інтенсивний ультрафіолетовий (УФ) пік приблизно при 380 нм (3,26 еВ) та широка смуга в інфрачервоній області близько 760 нм (1,63 еВ). УФ-випромінювання пов'язане з екситонною рекомбінацією поблизу краю забороненої зони (near-band-edge emission). Натомість смуга при 760 нм, імовірно, пов'язана з кисневими вакансіями (V_{O}), оскільки її інтенсивність занадто велика, щоб пояснюватися лише другорядною дифракцією УФ-випромінювання. Теоретичні розрахунки енергетичних рівнів власних дефектів у ZnO показують, що рівень кисневої вакансії знаходиться приблизно на 1,62 еВ нижче зони провідності, що добре узгоджується з експериментально спостережуваною смугою при 760 нм [25].

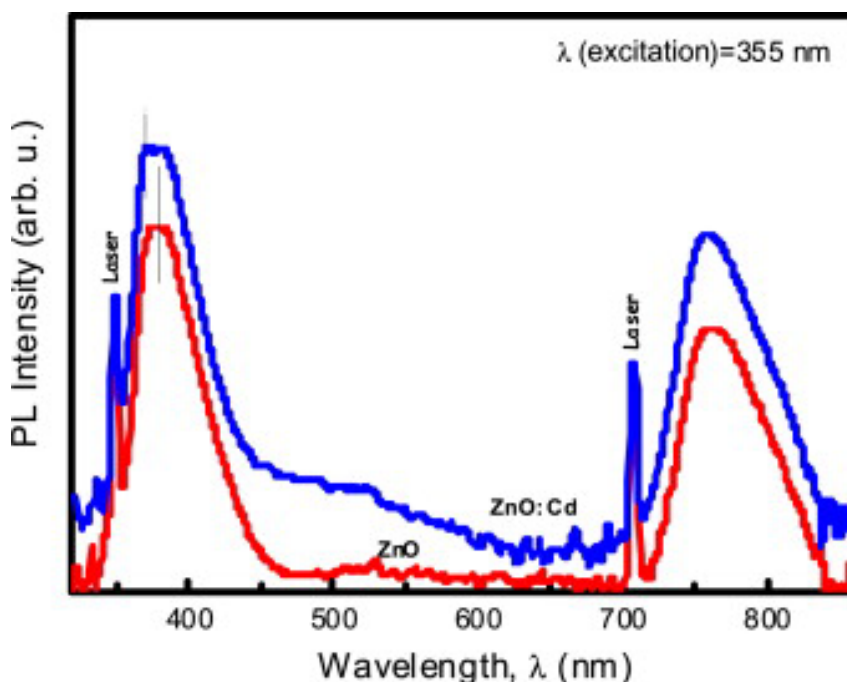


Рисунок 1.21 – Спектри фотолюмінесценції нелегованих та легованих Cd тонких плівок ZnO [25]

Після введення іонів Cd у спектрах фотолюмінесценції спостерігається синій зсув УФ-піка (крайової емісії) у бік вищих енергій порівняно з нелегованим ZnO. Цей зсув пояснюється ефектом Бурштейна–Мосса, що виникає внаслідок легування. У досліджуваній системі Cd-легований ZnO має *n*-тип провідності з концентрацією носіїв $1,29 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (питомий опір $0,28 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, рухливість $20 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), тоді як для недопованого ZnO ці параметри становлять $5,55 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $0,14 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ та $8 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ відповідно [25]. Додаткові електрони, внесені домішкою Cd, заповнюють нижні рівні зони провідності, що призводить до зміни умов оптичного переходу. Важливо зазначити, що концентрація носіїв зменшується приблизно на порядок при переході від недопованого до Cd-легованого ZnO. При збудженні екситони займають більш високі енергетичні рівні поблизу дна зони провідності, а їх радіаційна рекомбінація спричиняє синій зсув УФ-випромінювання [25].

Подібний синій зсув краю смуги також спостерігався у ZnO плівках, легованих 0,4 % Cd, отриманих методом магнетронного розпилення. Крім того, у

таких зразках відзначається підвищення інтенсивності люмінесценції, що пов'язують зі збільшенням імовірності радіаційної рекомбінації. Це може бути пов'язано з тим, що ізоелектронний атом кадмію здатний зв'язувати екситон [25].

Окрім крайового УФ-випромінювання, у Cd-легованих плівках також спостерігається смуга близько 540 нм (2,6 еВ), яка, ймовірно, зумовлена електронними дефектами та домішками [25].

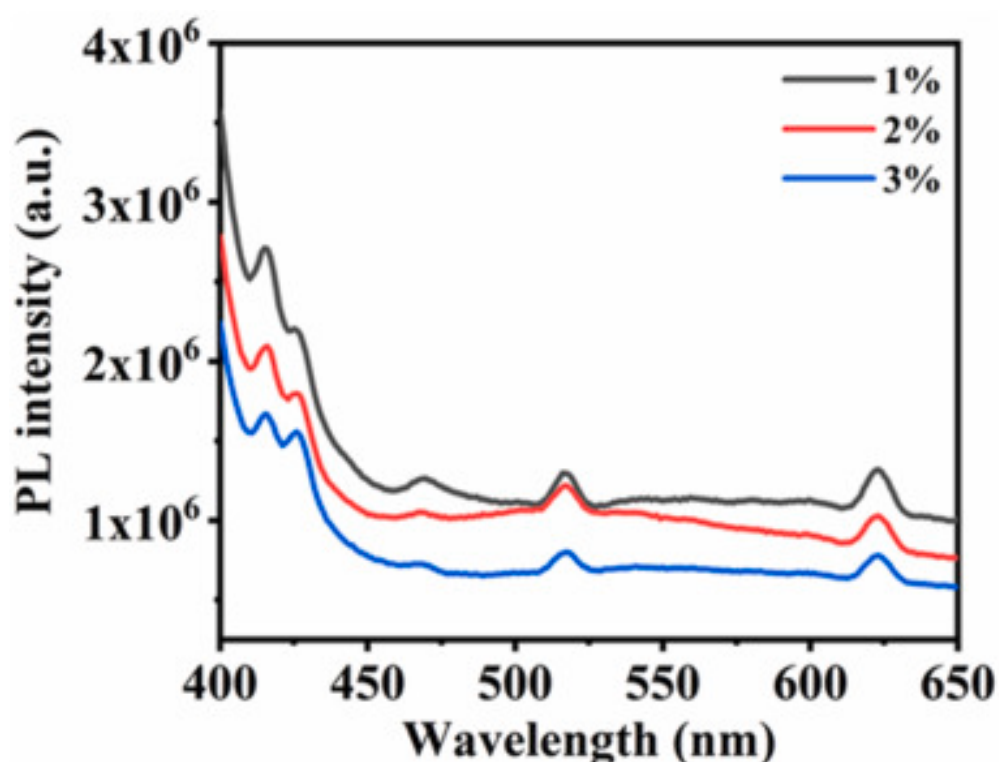


Рисунок 1.22 – Спектри фотолюмінесценції шарів CZO, нанесених на скло [26]

У роботі [26] в спектрах фотолюмінесценції зразків CZO спостерігається п'ять піків, як показано на рис. 1.22. Два піки виявлені в УФ-області, по одному піку в синій, зеленій та червоній областях. Значення положення піків наведено в таблиці 1.1. Видно, що положення піків зміщуються в червону смугу зі збільшенням легування Cd у всіх областях. Кисневі вакансії (V_O) та міжвузлові атоми цинку (Zn_i) відповідають за випромінювання фотолюмінесценції у видимій області.

Таблиця 1.1 – Положення піків випромінювання для зразків CZO [26]

Область випромінювання/зразок	Положення піку, еВ		
	CZO1	CZO2	CZO3
Фіолетова	415,2	415,6	415,9
	424,8	425,8	426,1
Синя	468,7	468,8	468,8
Зелена	516,7	517,0	517,3
Червона	622,6	622,8	622,9

Дослідження фотолюмінесценції, представлене в статті [5], зосереджене на вивченні механізмів оптичного випромінювання та дефектних процесів у тонких плівках $Zn_{0,9}Cd_{0,1}O$, вирощених за різних співвідношень газів Ar/O_2 . Низькотемпературні вимірювання ФЛ (при 4,2 К і 77 К) показують, що плівки, отримані при більшому співвідношенні газів (4:1), демонструють чітко виражені ультрафіолетові піки випромінювання приблизно при 3,359 еВ та 3,305 еВ (рис. 1.23). Ці піки пов'язують із рекомбінацією зв'язаних екситонів і переходами типу донор-акцептор, що свідчить про відносно високу кристалічну якість матеріалу та наявність домішкових станів. Зникнення цих піків при підвищенні температури до 77 К пояснюється термічним розпадом екситонів, що підтверджує їх зв'язаний характер.

Результати ФЛ також демонструють, що оптичні властивості плівок значною мірою визначаються композиційною неоднорідністю, зокрема флуктуаціями вмісту кадмію. Наявність кількох смуг випромінювання, включаючи низькоенергетичні піки близько 3,04 еВ і 2,94 еВ, свідчить про співіснування областей, збагачених і збіднених кадмієм. Такі флуктуації складу призводять до локалізації екситонів і спричиняють розширення та зсув спектрів випромінювання. Цю неоднорідність також підтверджують результати СЕМ та EDX-аналізу, які виявляють просторові варіації елементного складу плівки [5].

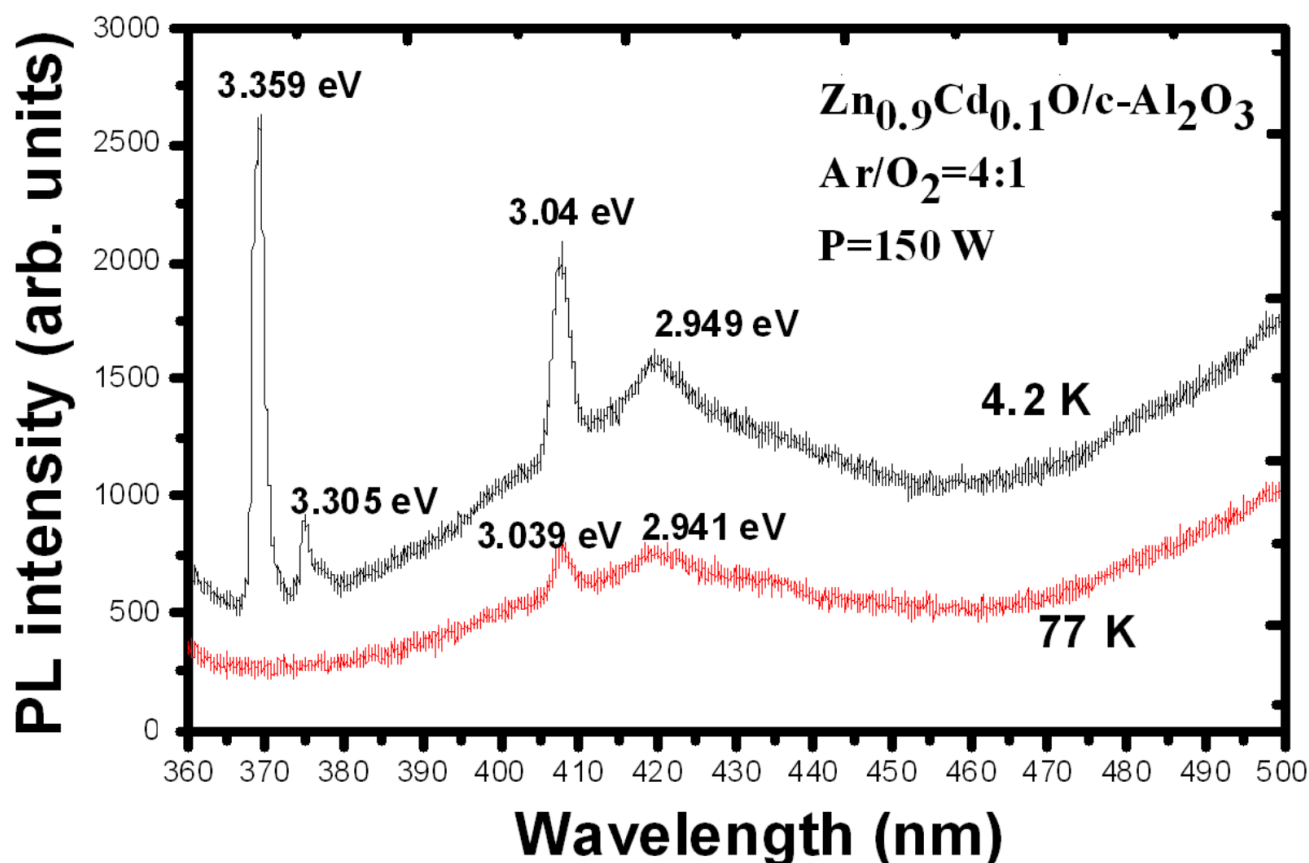


Рисунок 1.23 – Низькотемпературні спектри фотолюмінесценції для потрійних сплавів ZnCdO, осаджених при співвідношенні газів Ar/O₂ 4:1 та потужності магнетрона 150 Вт [5]

Для плівок, вирощених при меншому співвідношенні Ar/O₂ (2:1), спектри ФЛ стають значно ширшими та менш структурованими, з широкою смугою випромінювання в діапазоні 400-450 нм (рис. 1.24). Таке розширення пов'язане зі зниженням структурної якості та посиленням флуктуацій складу, що призводить до перекривання екситонних переходів. Крім того, спостерігається температурно-залежний червоний зсув максимумів ФЛ, який пояснюється делокалізацією екситонів і переносом енергії від мілких до глибших локалізованих станів. Загалом, дослідження фотолюмінесценції підкреслює вирішальну роль умов росту у формуванні оптичних властивостей, дефектної структури та екситонної поведінки плівок ZnCdO [5].

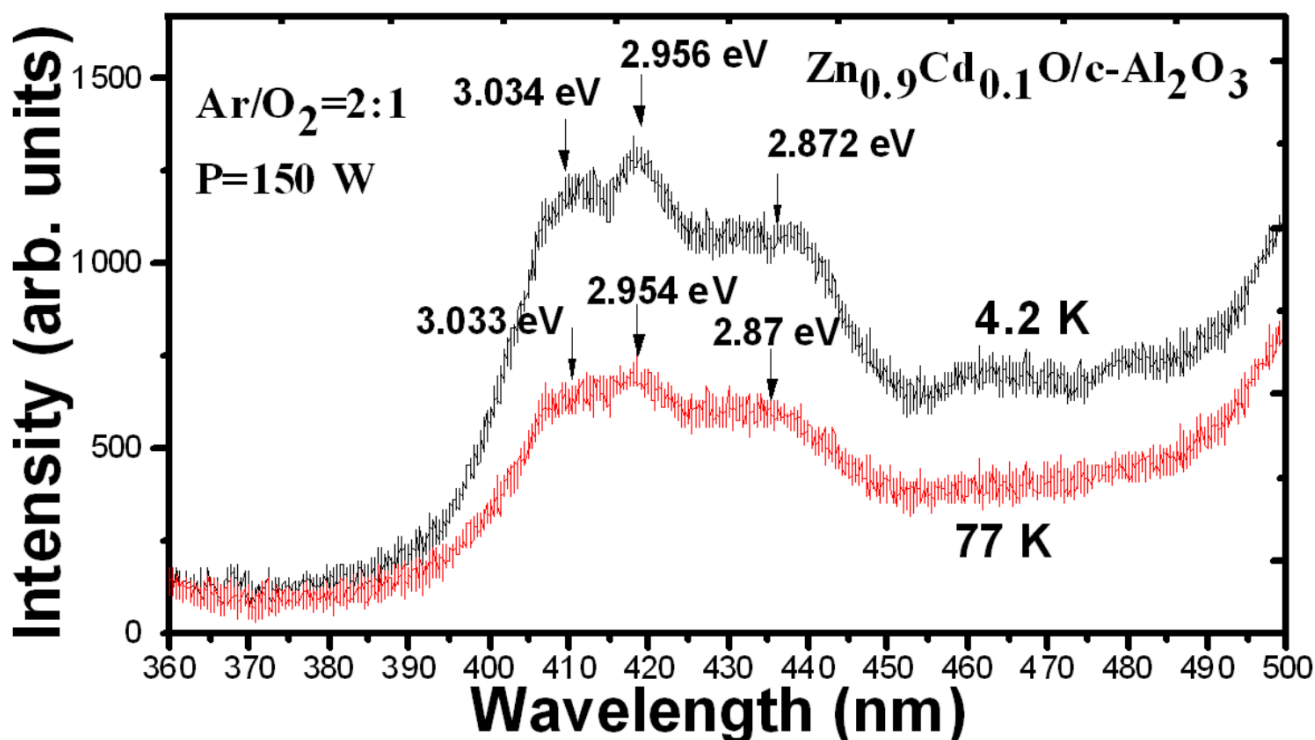


Рисунок 1.24 – Низькотемпературні спектри фотолюмінесценції для потрійного сплаву $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{O}$, осадженого при співвідношенні газів Ar/O_2 2:1 та потужності магнетрона 150 Вт [5]

На рисунку 1.25 наведено порівняння спектрів фотолюмінесценції двох зразків ZnO , отриманих різними методами [10]: зразка №1, синтезованого гідротермальним способом, та зразка №2, вирощеного методом електрохімічного осадження (ECD) в електроліті, насиченому киснем і такому, що містить ZnCl_2 та KCl . Обидва зразки були осаджені на підкладках p -типу GaN і відпалені в повітрі при температурі $300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 20 хвилин. Інтенсивність ультрафіолетового випромінювання поблизу краю забороненої зони є подібною для обох зразків, однак їхнє випромінювання у видимій області суттєво відрізняється. Для зразка №2 спостерігається слабка смуга випромінювання з максимумом близько 2,1 еВ, яку пов'язують із міжвузловими атомами кисню, що узгоджується з умовами росту в кисневмісному середовищі. Натомість для гідротермального зразка №1 характерна значно інтенсивніша червона смуга при 1,85 еВ, яку приписують глибокому

акцепторному рівню, розташованому поблизу середини забороненої зони, хоча його мікроскопічна природа поки що не встановлена [10].

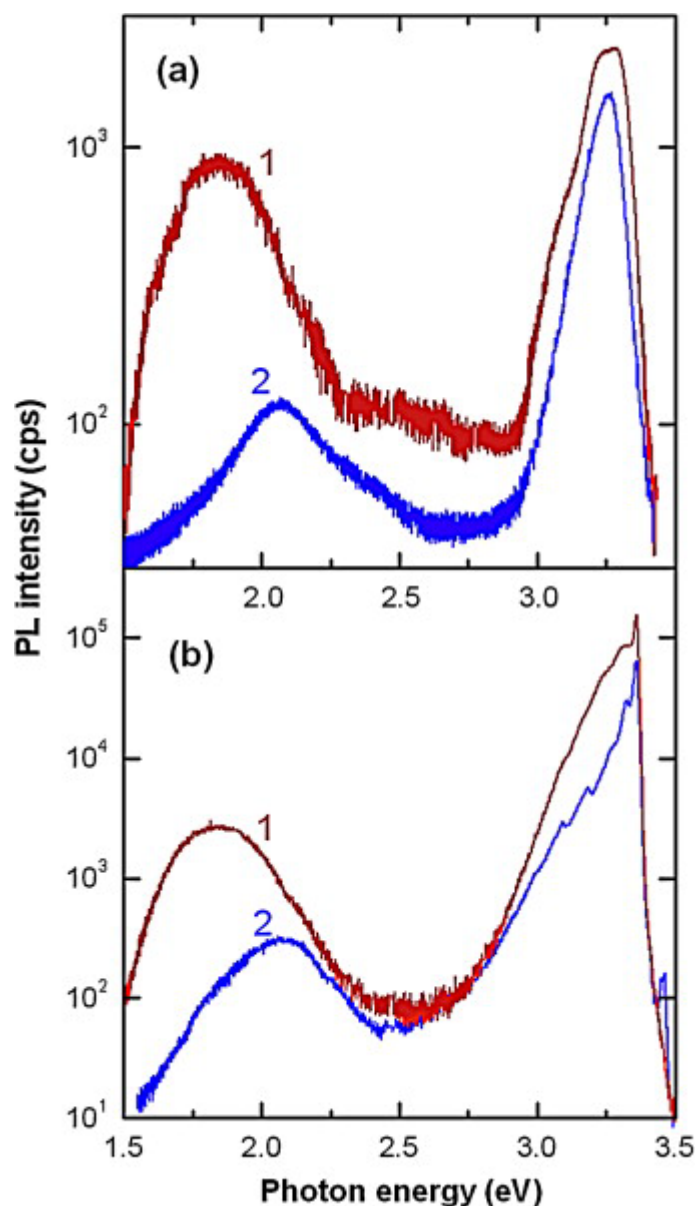


Рисунок 1.25 – Спектри фотолюмінесценції зразка №1, вирощеного гідротермально (крива 1), та зразка, вирощеного електрохімічним методом (№2, крива 2), виміряні при: (a) $T = 300\text{ K}$; та (b) $T = 10\text{ K}$ [10]

Більш детальний аналіз випромінювання поблизу краю забороненої зони (рис. 1.26) показує, що при низьких температурах обидва зразки характеризуються домінуванням випромінювання зв'язаних донорних екситонів (D^0X) при 3,360 eV, а також смугою рекомбінації донор-акцепторних пар (ДАП) із репліками

поздовжніх оптичних (LO) фононів [10]. Максимуми ДАП-смуг розташовані при 3,319 еВ для зразка №1 та 3,324 еВ для зразка №2, що вказує на участь мілких донорів і глибших акцепторів. Як можливі акцепторні центри розглядаються вакансії цинку, для яких теоретичні розрахунки дають положення акцепторного рівня приблизно на 0,1-0,2 еВ вище максимуму валентної зони. Відмінності у положенні максимумів свідчать про участь донорів із різними енергіями активації. При кімнатній температурі у зразку, отриманому методом ECD, спостерігається смуга випромінювання при 3,26 еВ, яку пов'язують із переходами типу «вільний носій – зв'язаний центр» (free-to-bound), тоді як донори іонізуються через малу енергію активації [10].

На відміну від цього, для гідротермального зразка №1 при кімнатній температурі спостерігається структурована смуга поблизу краю забороненої зони, що є результатом накладання випромінювання вільних екситонів (FX) з максимумом близько 3,30 еВ та їх LO-фононних реплік [10]. Крім того, у низькотемпературному спектрі ФЛ зразка №2 фіксуються кілька смуг випромінювання, що походять від підкладки GaN: слабка лінія при 3,456 еВ (зв'язані з акцептором екситони), смуга при 3,277 еВ (безфононна лінія ДАП-рекомбінації), а також лінії при 3,185 еВ і 3,093 еВ, які є фононними репліками з енергією LO-фонона 92 меВ, характерною для вюрцитної структури GaN. При кімнатній температурі ці випромінювання зникають. Водночас для зразка №1 навіть при низьких температурах не спостерігається випромінювання від підкладки GaN, що пояснюється більшою густиною нанодотів ZnO, які ефективно екранують внесок підкладки [10].

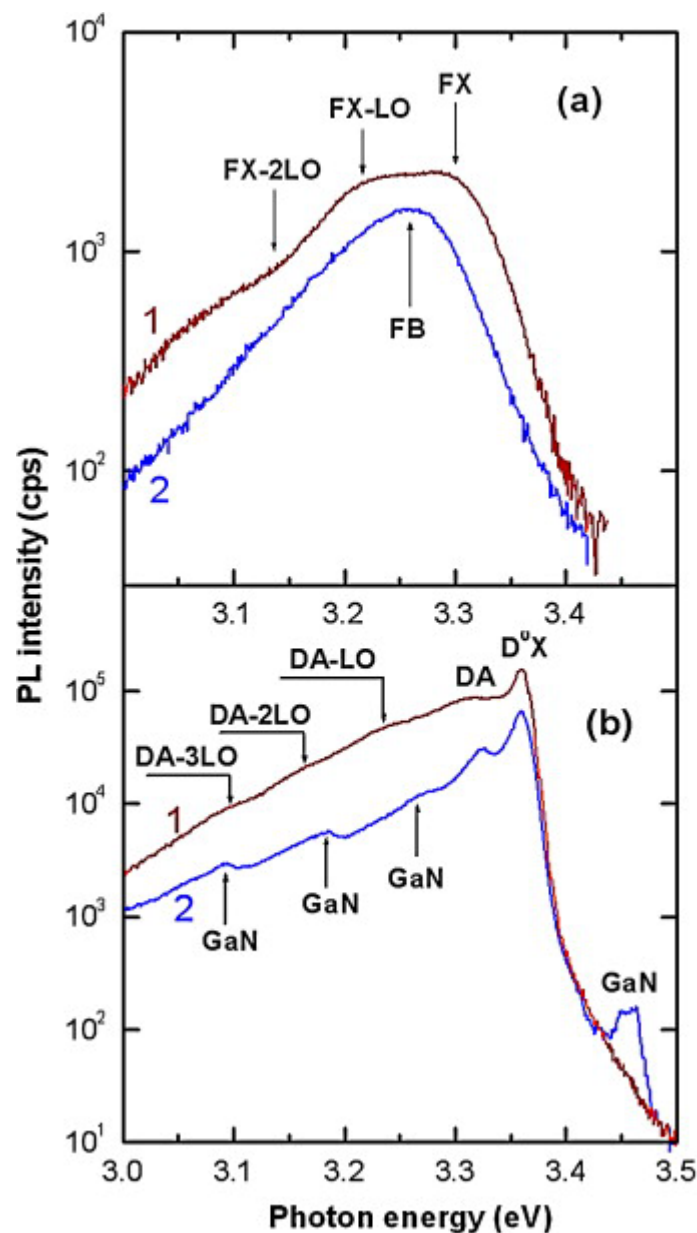


Рисунок 1.26 – Спектри фотолюмінесценції в ближній забороненій зоні зразка №1, вирощеного гідротермальним методом (крива 1), та зразка, вирощеного електрохімічним методом (крива 2), виміряні при: (a) $T = 300\text{ K}$; та (b) $T = 10\text{ K}$ [10]

Фотолюмінесцентні дослідження при кімнатній температурі були проведені для оцінки оптичної якості та наявності дефектів у наноструктурах ZnO, отриманих методом МЕЕ [11]. ФЛ-спектри різних типів наноструктур ZnO (рис. 1.27) демонструють дві характерні області: крайову екситонну емісію поблизу ширини забороненої зони (NBE) та широку емісію у видимому діапазоні, пов'язану з

глибокими рівнями дефектів (DLE). Для якісного порівняння інтенсивності ФЛ спектри були представлені у логарифмічному масштабі [11].

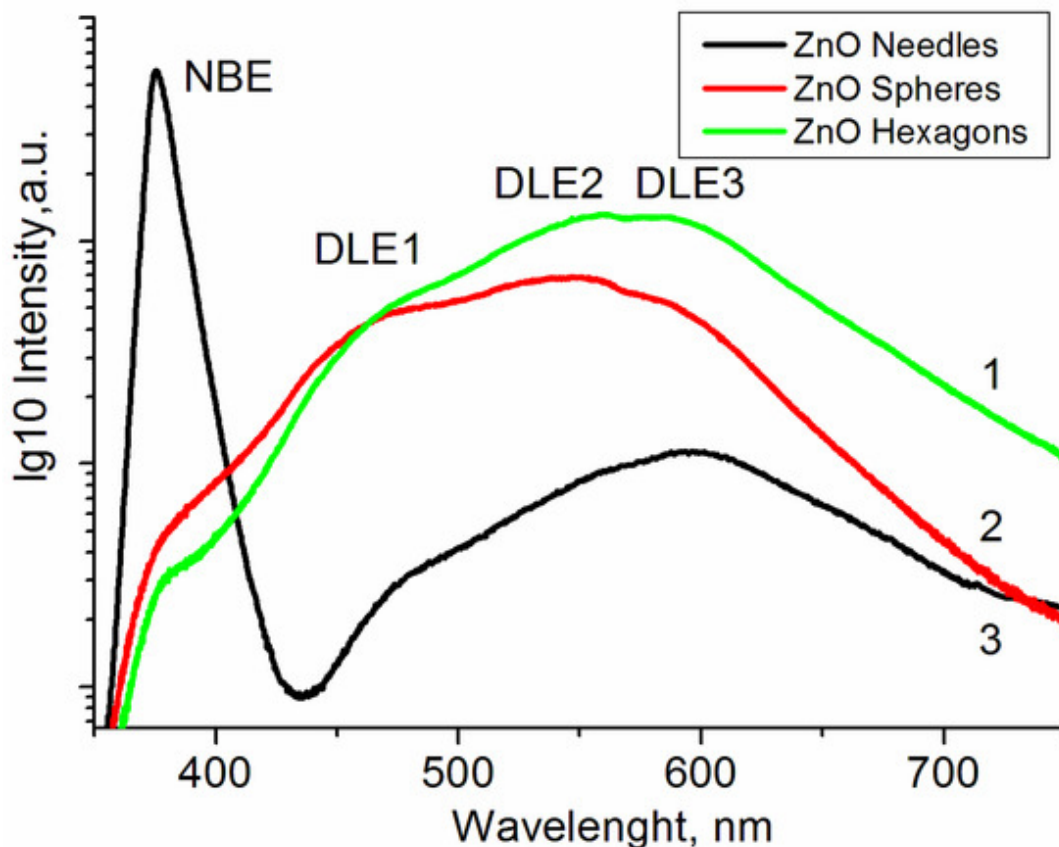


Рисунок 1.27 – Фотолюмінесценція за кімнатної температури гексагонів ZnO (1), сфер (2) та голок (3), нанесених методом MEE на підкладки Au/Si, Ag/Si та неpolіровані Si відповідно [11]

Наноголки ZnO характеризуються інтенсивною NBE-емісією при 3,29 eV з шириною на піввисоті (FWHM) близько 86 meV та дуже слабкою DLE у видимому діапазоні з максимумом приблизно 2,1 eV. Натомість у нано-гексагонів і наносфер ZnO інтенсивність DLE перевищує їхню NBE-емісію. Для кількісної оцінки оптичної якості було визначено відношення інтегральних інтенсивностей смуг NBE та DLE. Це відношення становить 10,14 для наноголок, 0,03 для наносфер і 0,01 для нано-гексагонів, що свідчить про найкращу оптичну якість саме у наноголок ZnO [11].

Розклад смуги DLE на окремі компоненти за допомогою лоренцівської апроксимації дозволяє оцінити типи дефектів, присутніх у наноструктурах ZnO. Як показано на рис. 1.27, у видимому діапазоні спостерігаються три піки при 2,59 еВ (DLE1), 2,3 еВ (DLE2) та 2,1 еВ (DLE3). Вважається, що природа цих дефектів відповідає описаній у попередніх дослідженнях, оскільки наноструктури були отримані за подібних умов [11]. Зокрема, смуга DLE1 при 2,59 еВ пов'язана з вакансіями кисню (V_O) та міжвузловими атомами цинку (Zn_i). Смуга DLE2 при 2,3 еВ зумовлена переходами електронів поблизу зони провідності до дірок, захоплених на двічі іонізованих вакансіях кисню (V_O^{**}) в об'ємі частинки, причому першим етапом є захоплення фотогенерованої дірки на поверхні. Смуга DLE3 при 2,1 еВ приписується таким точковим дефектам, як міжвузлові атоми кисню (O_i) [11].

Усі три дефектні смуги (DLE1, DLE2 і DLE3) спостерігаються в ФЛ-спектрах усіх наноструктур ZnO. Проте наноголки ZnO характеризуються меншою концентрацією дефектів порівняно з іншими типами наноструктур [11].

1.3 Фотокаталітична активність ZnO

Фотокаталіз має цінні та потенційні застосування в довкіллі, енергетиці, фотосинтезі, медицині та охороні здоров'я [27]. Природа фотокаталізу полягає у штучному фотосинтезі, який використовується в різних сферах його застосування для синтезу та екстракції нових матеріалів та виробництва ліків, а також для перетворення вуглекислого газу (CO_2). Як екологічно чистий процес, фотокаталіз забезпечує умови для економічно ефективної роботи з фотонною активацією за м'якших умов освітлення, ніж у традиційних процесах [27].

Фотокаталіз – це процес, ініційований світлом, у якому речовина, що називається фотокаталізатором, прискорює хімічну реакцію, не витрачаючись у її ході. У фотокаталітичних системах фотокаталізатор поглинає фотони, зазвичай в ультрафіолетовій області спектра, що призводить до утворення електрон-діркових

пар. Ці носії заряду беруть участь в окисно-відновних (редокс) реакціях із речовинами, що оточують фотокаталізатор [27].

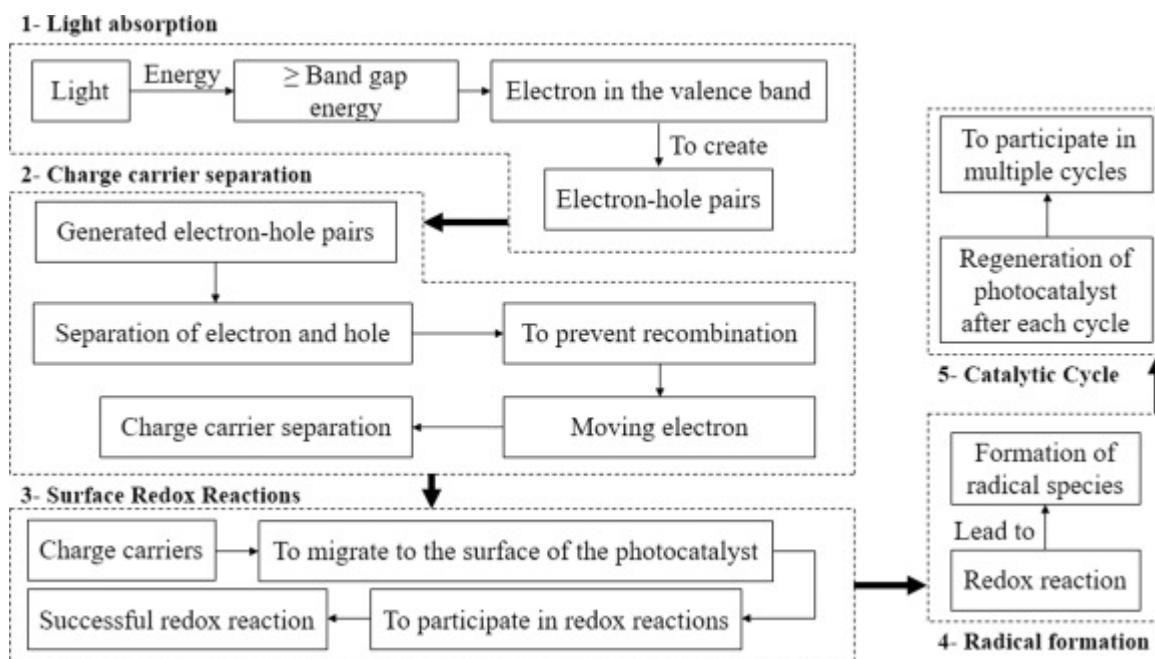


Рисунок 1.28 – Процес фотокаталізу [27]

Однією з ключових проблем фотокаталізу є підвищення ефективності процесу, оскільки лише незначна частина згенерованих електрон-діркових пар бере участь у цільових реакціях, тоді як решта рекомбінує. Як схематично показано на рис. 1.28, процес фотокаталізу включає кілька етапів. На першому етапі при опроміненні фотокаталізатора світлом з енергією, не меншою за ширину забороненої зони, генеруються електрон-діркові пари. На другому етапі відбувається їх розділення та міграція в об'ємі матеріалу. На третьому етапі носії заряду досягають поверхні фотокаталізатора і беруть участь у редокс-реакціях. На четвертому етапі внаслідок цих реакцій утворюються активні радикальні частинки. На завершальному етапі фотокаталізатор відновлюється після реакційного циклу та зберігає свою активність упродовж багатьох циклів [27].

Оксиди металів є найбільш широко визнаним класом каталітичних речовин, корисних як для фото-, так і для електрокаталітичних застосувань. Серед різних стратегій покращення активності та стабільності електро- та фотокаталізаторів

легування виділяється своєю ефективністю та простотою використання [28]. Типовим прикладом фотокаталізатора на основі оксидів металів є розкладання забруднюючих речовин у воді за допомогою діоксиду титану (TiO_2). Під впливом ультрафіолетового (УФ) світла TiO_2 фотоактивується та може розкласти шкідливі органічні речовини, такі як барвники та пестициди, на нешкідливі продукти, такі як вода та вуглекислий газ [28].

Існує кілька методів, що використовуються для підвищення фотокаталітичної ефективності шляхом модифікації властивостей матеріалу, покращення поглинання світла та оптимізації кінетики реакції. Легування (металевим та неметалевим), модифікація поверхні (функціоналізація, наноструктурування), формування гетеропереходів (тип II, Z-схема), інженерія забороненої зони та інженерія дефектів є ключовими стратегіями для покращення фотокаталітичної продуктивності [28]. Наприклад, той же діоксид титану (TiO_2) є широко використовуваним фотокаталізатором завдяки своїй стабільності, низькій вартості та високій активності, але його широка заборонена зона (3,2 eV) обмежує поглинання ультрафіолетовим світлом, яке становить лише близько 5% сонячного спектра. Для підвищення його фотокаталітичної ефективності у видимому світлі досліджувалися такі модифікації, як легування неметалами (наприклад, азотом) [28]. Легування металами також може застосовуватися, як у випадку ZnO та домішок Cd, Mg, Al тощо. Наприклад, порівняльний аналіз фотокаталітичної активності досліджуваних структур у [29] показує, що гібридні системи ZnO/Au забезпечують найефективніше очищення води від промислових азобарвників. За швидкості деградації $V = 10\%/xв.$, ці структури ZnO/Au значно перевершують інші досліджені каталізatori, що зумовлено їхньою сприятливою морфологією, зниженим рівнем рекомбінації фотогенерованих електрон-діркових пар і наночастинками, спектр поглинання яких близький до сонячного спектра.

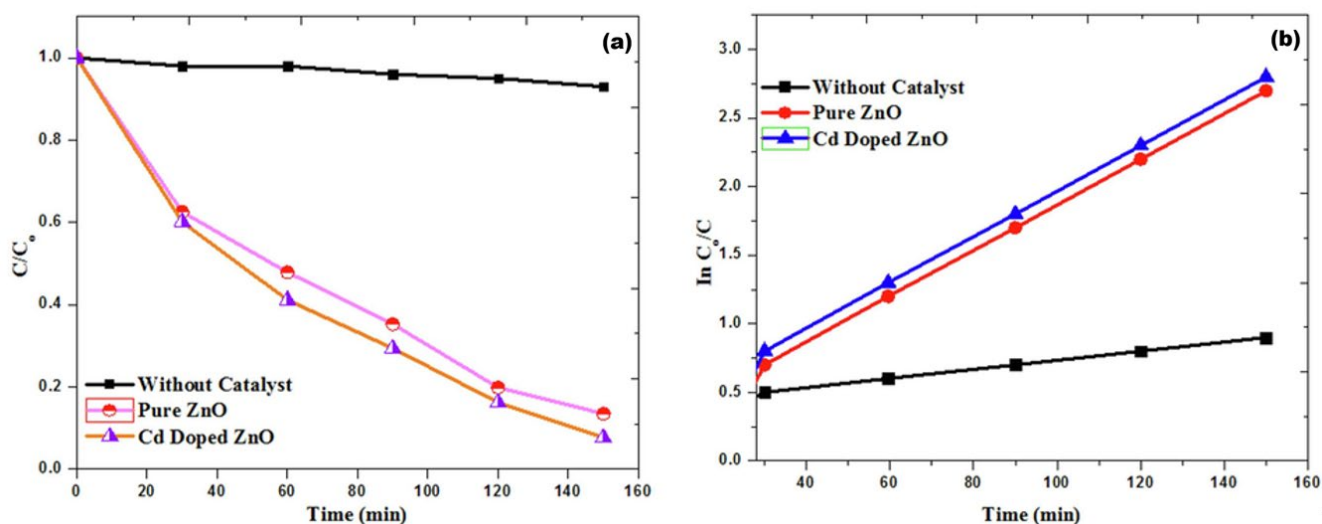


Рис. 1.29 – (а) Графік ефективності деградації та C/C_0 залежно від часу опромінення; (б) Графік ефективності деградації МС чистого ZnO та нанокompозитів ZnO, легованого Cd [17]

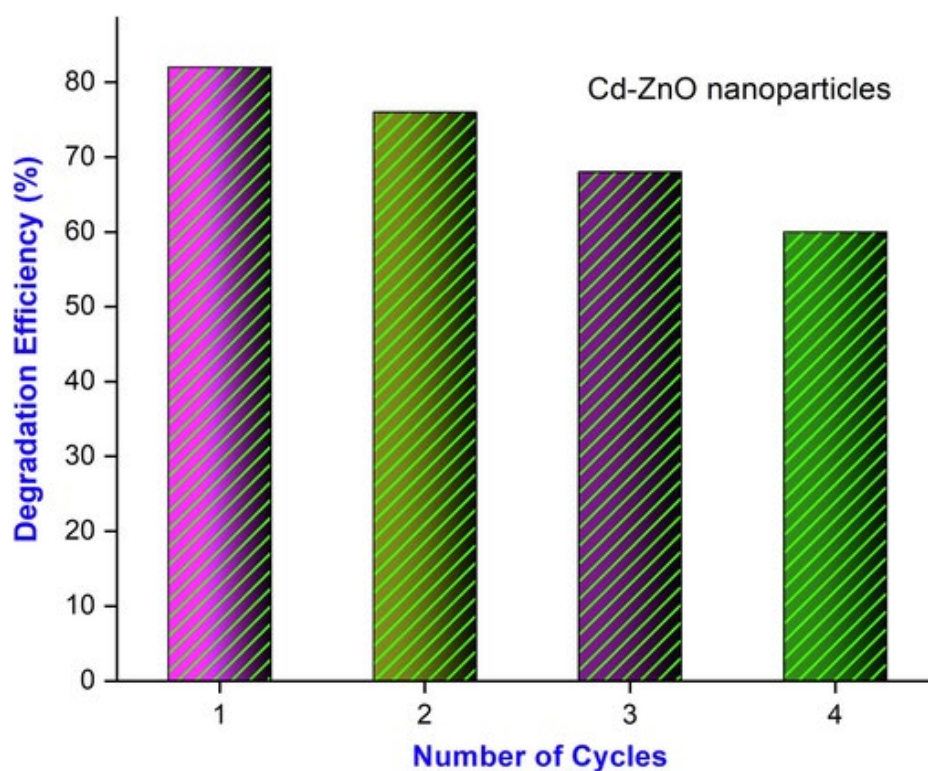


Рисунок 1.30 – Ефективність фотодеградації (%) метиленового синього нанокompозитів ZnO, легованих Cd [17]

У роботі [17] наночастинки Cd-легованого ZnO демонструють активність у видимому світлі (рис. 1.29). Під час опромінення (до 150 хв) оцінювали ступінь

деградації барвника за формулою $(C_0 - C)/C_0 \cdot 100\%$, де C_0 – початкова концентрація, C – поточна. Для Cd-ZnO ефективність degradaції метиленового синього досягає $\sim 85\%$, що показано на рис. 1.30. Під дією світла електрони переходять із валентної зони в зону провідності, утворюючи електрон-діркові пари. Cd сприяє розділенню зарядів і зменшує їх рекомбінацію, оскільки електрони захоплюються його поверхнею. Утворені активні форми кисню (O_2^- , OH , H_2O_2) забезпечують руйнування молекул барвника. Зокрема, O_2^- та OH радикали є основними окисниками, що утворюються в процесі фотокаталізу та відповідають за degradaцію метиленового синього [17].

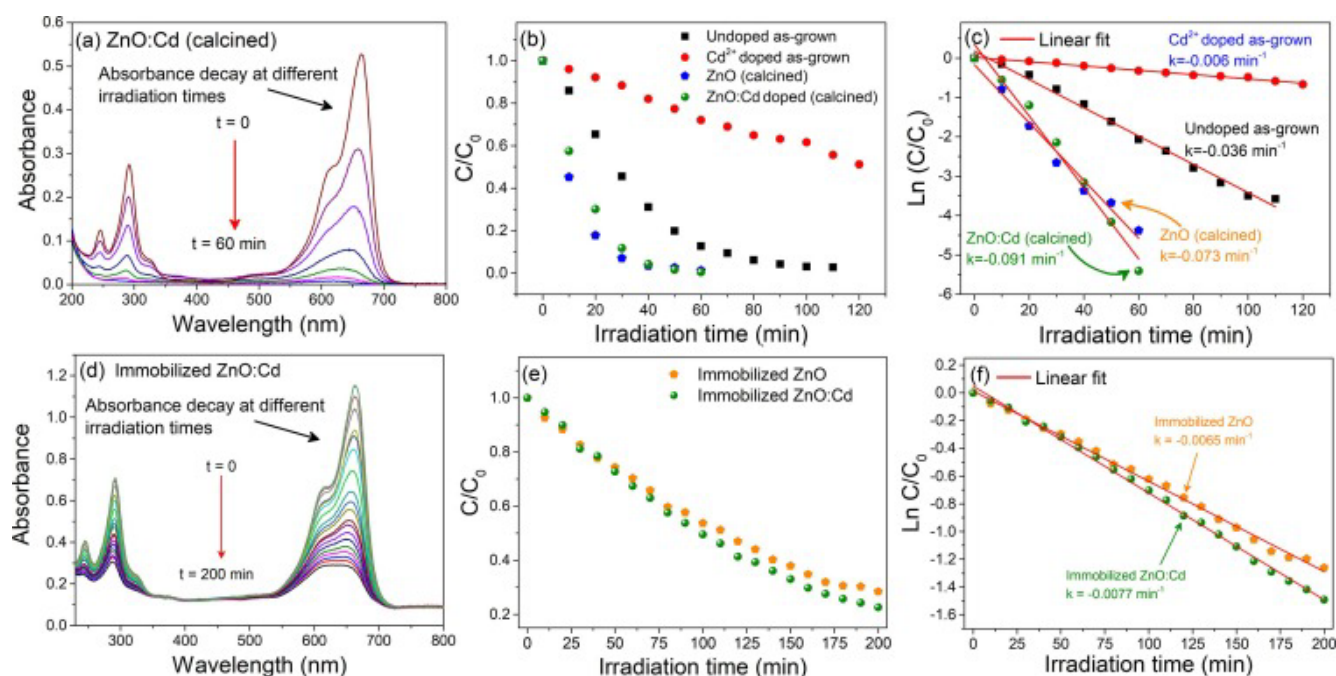


Рисунок 1.31 – (a) Спектри поглинання МС для суспендованих кальцинованих порошків ZnO:Cd; (b) C/C_0 для всіх зразків; (c) $\ln(C/C_0)$ для всіх зразків; (d) спектри поглинання МС для іммобілізованих кальцинованих порошків ZnO:Cd; (e) C/C_0 та (f) $\ln(C/C_0)$ для іммобілізованих зразків ZnO та кальцинованого ZnO:Cd [18]

Рис. 1.31а-с показує фотокаталітичну degradaцію метиленового синього (МС) за методом суспензії порошку ZnO та ZnO:Cd [18]. Спектри поглинання демонструють значне зниження концентрації МС з часом. Для кальцинованих

зразків ступінь деградації перевищує 80% через 30 хв і досягає ~99% через 60 хв. Кінетичний аналіз підтверджує перший порядок реакції, при цьому ZnO:Cd після кальцинації має найвищу константу швидкості та найкращу фотокаталітичну активність.

Покращення ефективності після кальцинації пояснюється підвищенням кристалічності (перетворенням Zn(OH)_2 у ZnO) та збільшенням питомої поверхні завдяки наноструктуруванню. Трохи вища активність ZnO:Cd, ймовірно, пов'язана з тим, що іони Cd^{2+} діють як акцептори фотогенерованих електронів, зменшуючи рекомбінацію носіїв заряду. Для зразків, закріплених на скляних підкладках (рис. 1.31e, f), також спостерігається деградація МС, однак вона відбувається повільніше, ніж у випадку суспензії. При цьому Cd-леговані зразки знову демонструють кращу ефективність порівняно з чистим ZnO [18].

Рис. 1.32a-с демонструє спектри поглинання УФ–видимого діапазону для фотокаталітичного розкладу родаміну-В (RhB) під дією видимого світла у присутності нанокмполітів Cd@ZnO ($x = 0, 5$ і 15 мл) [19]. Поступове зниження інтенсивності поглинання при 556 нм чітко свідчить про те, що нанокмполіти Cd@ZnO ефективно виступають фотокаталізаторами для деградації барвника. Зокрема, зразки, синтезовані за вищих температур, демонструють підвищену ефективність видалення.

Як показано на рис. 1.32с, найвища ефективність деградації досягається для g-CZO 5 мл ЕЛ (екстракту листя) та g-CZO 15 мл ЕЛ і становить приблизно 87,87% протягом 210 хвилин. Загальновідомо, що фотокаталітична активність значною мірою залежить від таких факторів, як морфологія, площа поверхні та ступінь кристалічності. Хоча підвищення кристалічності покращує перенесення заряду, воно часто супроводжується зменшенням площі поверхні при збільшенні температури кальцинації, що може впливати на загальну активність [19].

Результати фотокаталізу показують ефективність деградації 81,91%, 84,29% та 87,87% для чистого НК Cd@ZnO, НК g-CZO (5 мл ЕЛ) та НК g-CZO (15 мл ЕЛ) відповідно протягом 210 хвилин (рис. 1.33a). Це свідчить про те, що збільшення вмісту екстракту листя покращує фотодеградацію родаміну В. Вища активність НК

g-CZO (15 мл ЕЛ) пояснюється більш ефективним розділенням та перенесенням зарядів порівняно як із чистим Cd@ZnO, так і зі зразком з 5 мл ЕЛ [19].

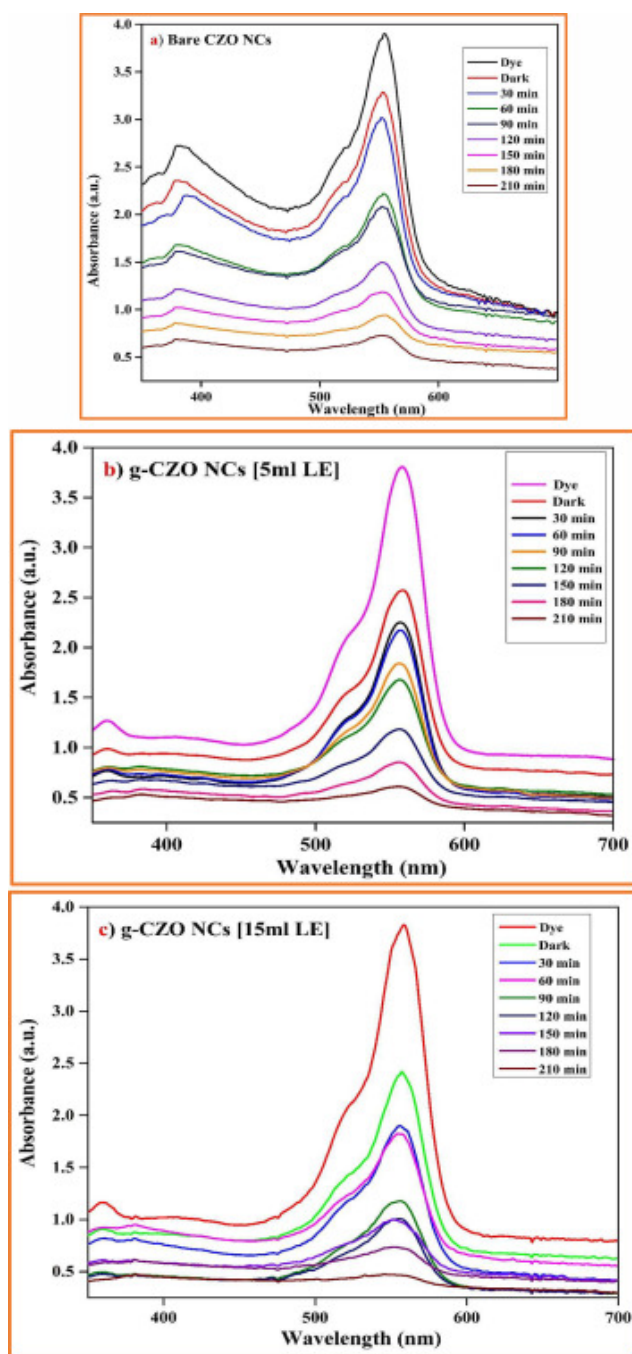


Рисунок 1.32 – Спектри поглинання УФ-видимого діапазону: (а) чистих наночастинок CZO; (б) наночастинок g-CZO (5 мл ЕЛ); (с) наночастинок g-CZO (15 мл ЕЛ) під час деградації [19]

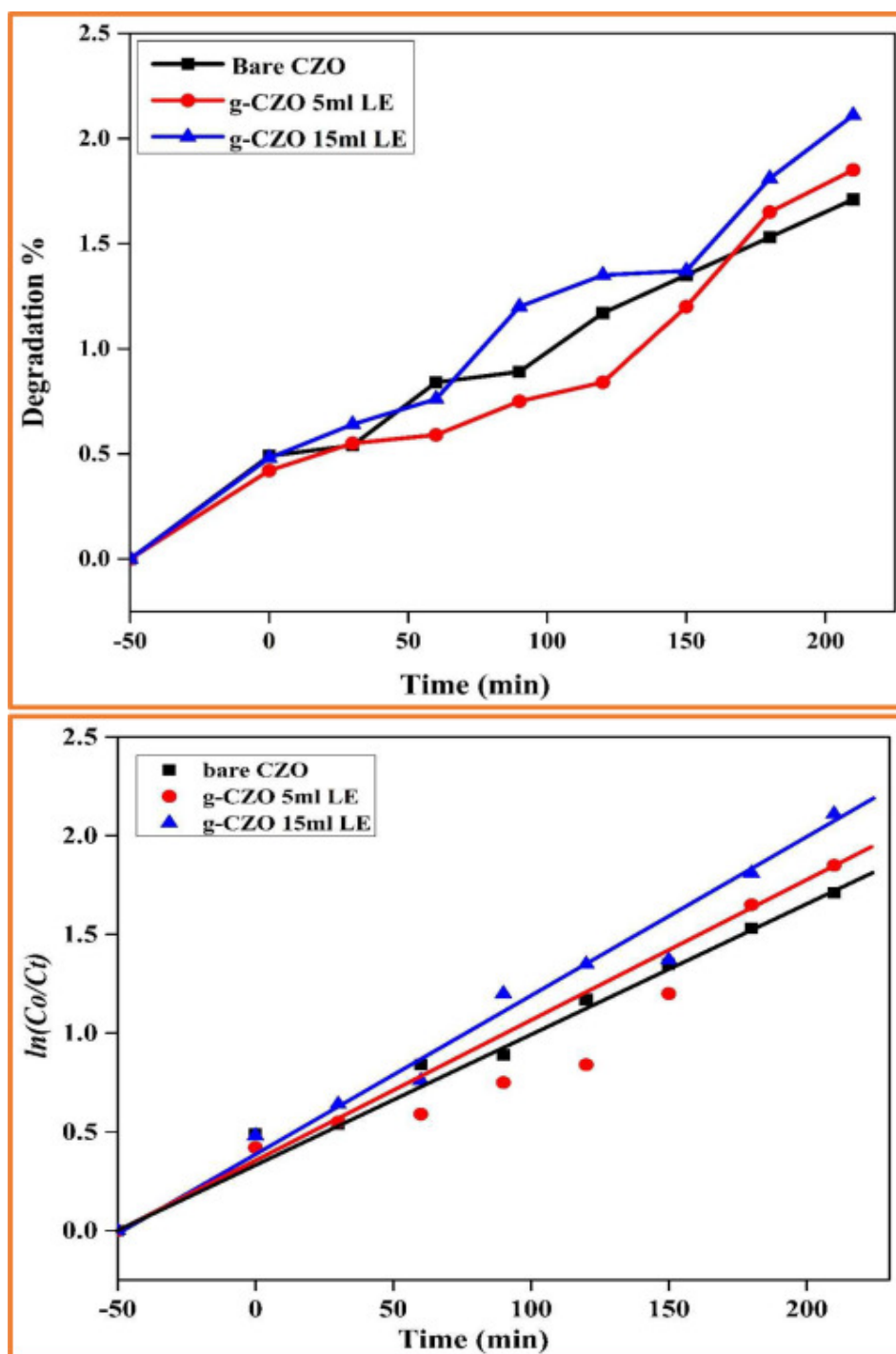


Рисунок 1.33 – (а) відсоток фотодеградації родаміну-В у різні часові інтервали; (б) кінетика фотодеградації барвника (родамін-В) за наявності наночастинок CZO ($x = 0, 5, 15$ мл) як фотокаталізатора [19]

Крім того, кінетику фотокаталітичного процесу для Cd@ZnO ($x = 0, 5$ і 15 мл) було досліджено при деградації RhB з використанням моделі Ленгмюра–Гіншелвуда. Ця модель описує кінетичну залежність у вигляді лінійного графіка

$\ln(C_0/C_t)$ від часу опромінення, за яким визначають константи швидкості для кожної системи каталізатора. Відповідна кінетична поведінка показана на рис. 1.33b [19].

Згідно з дослідженням [30], фотокаталітична активність матеріалів на основі ZnO–Cd значно підвищується порівняно з чистим ZnO завдяки легуванню кадмієм, яке змінює як електронні, так і структурні властивості. Зокрема, введення Cd звужує заборонену зону, що покращує поглинання видимого світла, а також зменшує швидкість рекомбінації фотогенерованих електрон-діркових пар. Це забезпечує ефективніше розділення зарядів і підвищує утворення активних частинок (наприклад, гідроксильних радикалів), які відповідають за розклад органічних забруднювачів. У результаті Cd-легований ZnO демонструє суттєво кращу ефективність у фотодеградації барвників, таких як кристалічний фіолетовий, родамін-В і метиленовий синій.

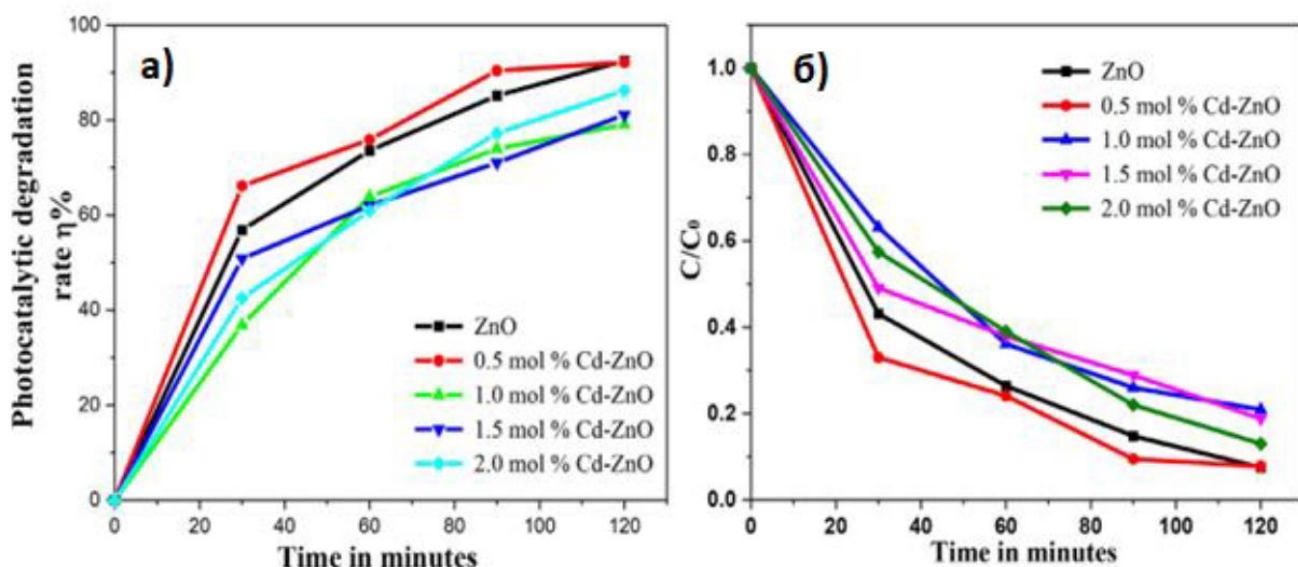


Рисунок 1.34 – (а) діаграма фотокаталітичної деградації кристалічного фіолетового залежно від часу опромінення; (б) графік залежності концентрації кристалічного фіолетового при різних молярних співвідношеннях ZnO, легуваного Cd [30]

Водночас ефективність фотокаталізу (рис. 1.34, 1.35) суттєво залежить від концентрації кадмію та структурних характеристик матеріалу. Помірний рівень легування (приблизно 0,5 мол.%) є оптимальним, оскільки сприяє кращому розділенню зарядів, тоді як надлишок Cd підсилює рекомбінацію електронів і дірок та знижує активність. Крім того, важливу роль відіграють морфологія, кристалічність, розмір частинок і площа поверхні, оскільки вони визначають кількість активних центрів і здатність до адсорбції. Експериментальні результати показують, що оптимізовані наноструктури ZnO-Cd можуть досягати високої ефективності деградації (часто понад 80–90% за відносно короткий час опромінення), що підтверджує їхній значний потенціал для екологічних застосувань, зокрема очищення води [30].

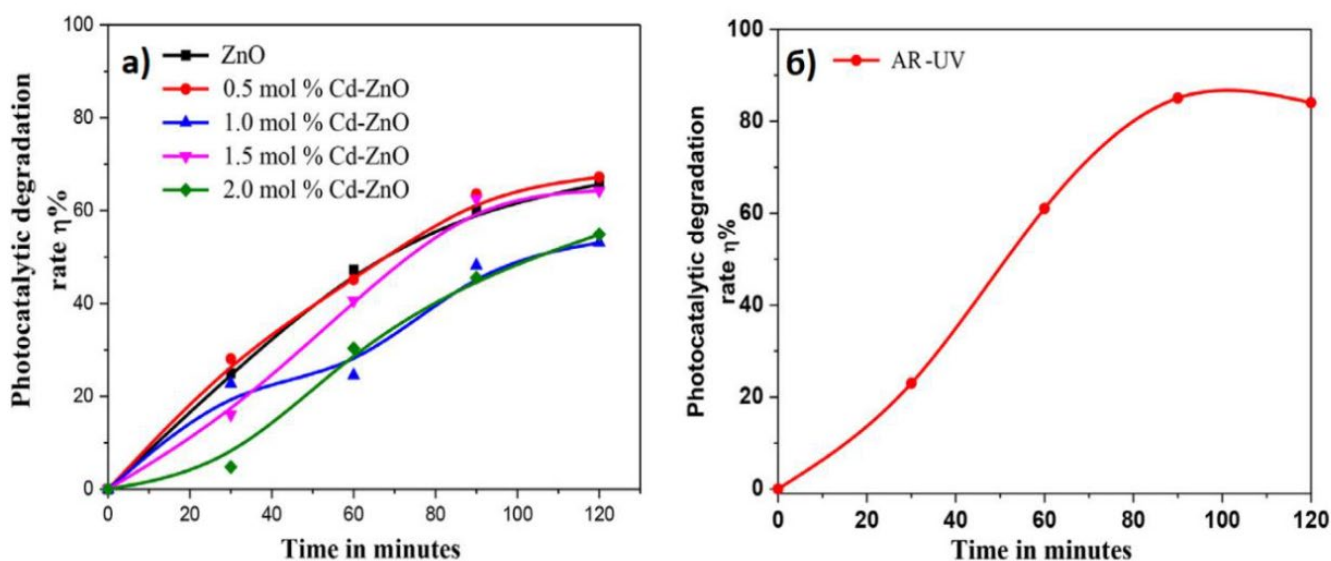


Рисунок 1.35 – Відсоткова діаграма фотокаталітичного розкладу алізаринового червоного з: (а) різною концентрацією каталізатора в УФ; (б) – тільки в УФ без каталізатора [30]

У дослідженні [31] фотокаталітична активність оцінюється з точки зору видалення урану(VI) під дією видимого світла, де матеріали на основі ZnO працюють у синергічній системі «адсорбція-фотокаталіз». Чистий ZnO демонструє відносно низьку ефективність (рис. 1.36а), досягаючи лише близько 39% видалення

U(VI) після опромінення, що зумовлено обмеженим поглинанням у видимій області та неефективним використанням фотогенерованих носіїв заряду. Проте його роль суттєво зростає у складі гетероструктур CdS/ZnO, де ZnO забезпечує як адсорбцію ураніл-іонів, так і участь у окисно-відновних процесах на поверхні каталізатора [31].

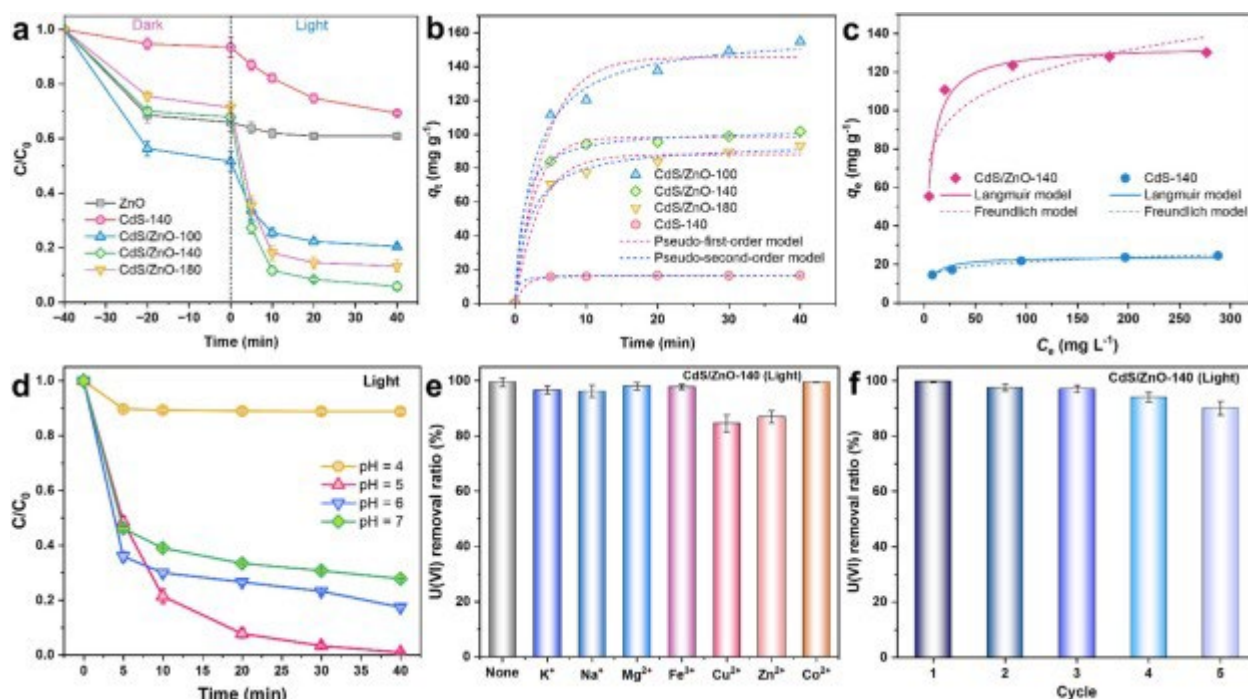


Рисунок 1.36 – (а) Коефіцієнт видалення урану різними зразками в умовах темряви та світла (початкова концентрація U(VI) = 30 мг L⁻¹, каталітична доза = 0,1 г L⁻¹, об'єм = 50 мл, рН = 5,0, T = 25 °C); (б) кінетика адсорбції для адсорбції U(VI) різних зразків (25 °C, каталітична доза = 0,1 г L⁻¹, об'єм = 50 мл і рН = 5,0); (с) ізотерми сорбції CdS та CdS/ZnO-140; (д) вплив CdS/ZnO-140 при різному рН на видалення U(VI) в умовах освітлення; (е) коефіцієнти видалення U(VI) над CdS/ZnO-140 з різними співіснуючими іонами в умовах освітлення (концентрація іонів співіснуючого металу = 15 мг L⁻¹, початкова концентрація U(VI) = 15 мг L⁻¹, каталітична доза = 0,1 г L⁻¹, об'єм = 50 мл, рН = 5,0, T = 25 °C); (ф) циклічна продуктивність фотовідновлення U (VI) за допомогою CdS/ZnO- 140 [31]

Ключовим аспектом роботи є сильна залежність фотокаталітичної ефективності від структурних характеристик композитів CdS/ZnO, які регулюються температурою гідротермального синтезу. Серед досліджених зразків CdS/ZnO-140 демонструє найвищу активність, досягаючи до 94,2% видалення U(VI) під дією видимого світла [31]. Такий високий результат пояснюється оптимальним балансом між кристалічністю, питомою площею поверхні та динамікою носіїв заряду. Підвищення температури синтезу покращує кристалічність і зменшує кількість центрів рекомбінації, однак надмірне зростання частинок призводить до зменшення площі поверхні та адсорбційної здатності, що підкреслює важливість оптимізації структури [31].

У роботі також детально розглянуто механізм фотокаталітичного відновлення, де адсорбція U(VI) на поверхні, збагаченій ZnO, передуює переносу електронів. Фотогенеровані електрони, що накопичуються в зоні провідності ZnO у гетеропереході типу II, поетапно відновлюють U(VI) до U(IV), тоді як паралельно відбувається утворення супероксидних радикалів (O_2^-) унаслідок взаємодії з розчиненим киснем. Саме ці активні частинки разом з електронами відіграють ключову роль у процесі відновлення, тоді як гідроксильні радикали (OH) мають незначний вплив. Це свідчить про селективний механізм реакції, що визначається електронною структурою гетеросистеми [31].

Нарешті, ефективність фотокаталізу значною мірою залежить від зовнішніх умов, таких як pH середовища та наявність сторонніх іонів (рис. 1.36d,e). Оптимальний рівень pH сприяє електростатичному притяганням між поверхнею каталізатора та ураніл-іонами, покращуючи як адсорбцію, так і подальше відновлення. Крім того, каталізатор демонструє високу стабільність і багаторазовість використання, зберігаючи близько 90% ефективності після кількох циклів (рис. 1.36f). Отже, фотокаталітична активність у цій системі визначається складною взаємодією процесів адсорбції, розділення зарядів і умов реакційного середовища, де ZnO відіграє ключову функціональну роль [31].

2 Методологія

2.1 Експериментальне обладнання

Раманівські спектри реєструвалися при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 (рис. 2.1), оснащеного ПЗЗ-детектором, у геометрії зворотного розсіювання [32]. Як джерела збудження використовували твердотільний лазер із довжиною хвилі 532 нм та He-Cd лазер (325 нм); випромінювання фокусували на зразку за допомогою мікроскопа Olympus BX41 (рис. 2.2) для дослідження нерезонансного раманівського розсіювання. Діаметр аналізованої області становив приблизно 1 мкм, а спектральна роздільна здатність – 1 см^{-1} і 1 нм відповідно.

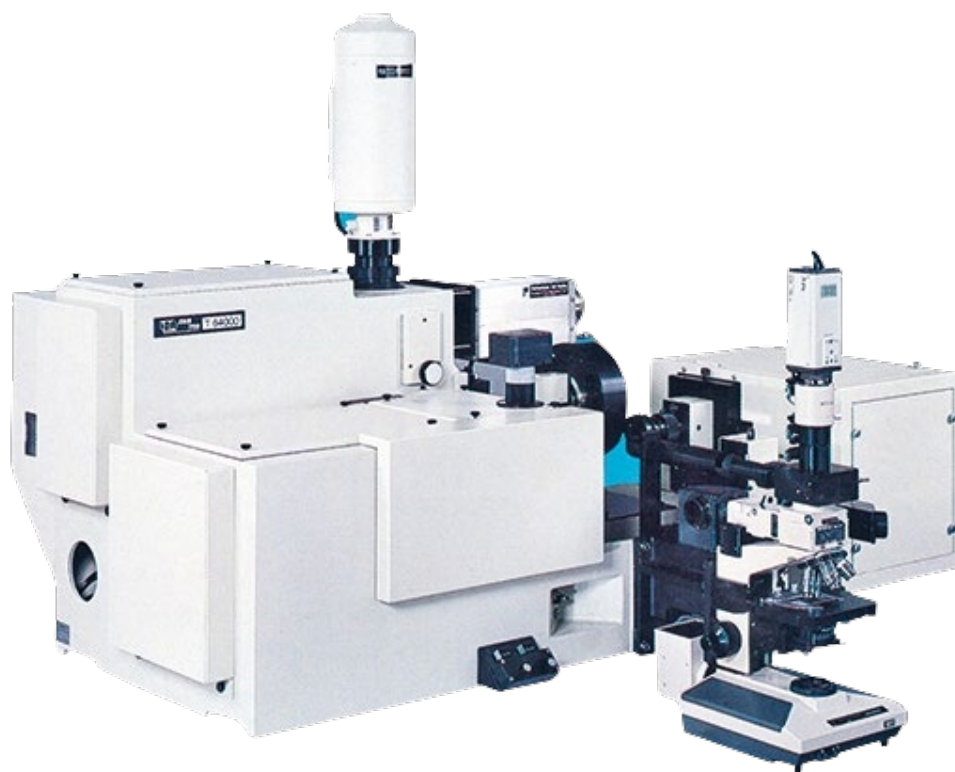


Рисунок 2.1 – Потрійний раманівський спектрометр Horiba Jobin-Yvon T64000 [33]

Дослідження оптичних та фотокаталітичних властивостей проводилося методом УФ-видимої спектроскопії з використанням двопробового спектрофотометра Shimadzu UV-2600i (рис. 2.3).



Рисунок 2.2 – Клінічний мікроскоп Olympus BX41 [34]



Рисунок 2.3 – Двопроменевий спектрофотометр Shimadzu UV-2600i [35]

2.2 Дослідження фотокаталітичної активності

Фотокаталітичні властивості ZnO та Cd-легованого ZnO були системно проаналізовані із застосуванням водного розчину метилоранжу (МО) як модельного органічного забруднювача з початковою концентрацією $10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ під опроміненням ртутною лампою потужністю 200 Вт [32]. Метилоранж – це хімічно стабільний азобарвник, який практично не руйнується під дією видимого чи ультрафіолетового світла без наявності ефективного фотокаталізатора. Для забезпечення однорідності умов експерименту відстань між джерелом випромінювання та зразками підтримувалася на рівні не менше 15 см.

Перед початком опромінення зразки промивали розчином МО для видалення слабо адсорбованих частинок із поверхні кремнієвої підкладки, що могло вплинути на точність вимірювань оптичної пропускну здатності. Плівки ZnO (чисті та легovanі кадмієм), отримані методом АРМОСVD і розміром близько $1 \times 1 \text{ см}^2$, занурювали у 3 мл розчину МО. Для встановлення рівноваги між

процесами адсорбції та десорбції систему витримували в темряві протягом 12 годин до початку опромінення [32].

Експерименти з фотокаталітичного розкладу проводили при тривалості опромінення 60, 120 і 180 хвилин. Концентрацію МО на кожному етапі визначали за допомогою вимірювання оптичної пропускнуї здатності розчину при довжині хвилі 465 нм. Для підвищення достовірності результатів усі вимірювання неодноразово повторювали, використовуючи ті самі зразки [32].

Ефективність деградації (DE) МО обчислювалася за формулою:

$$DE(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де C_0 – початкова концентрація барвника, а C_t – його концентрація після опромінення протягом часу t . Похибка визначення концентрації барвника не перевищувала 0,1%.

Кінетика процесу фотокаталітичної деградації аналізувалася в межах псевдопершого порядку, що описується рівнянням:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt, \quad (2.2)$$

де k — уявна константа швидкості реакції псевдопершого порядку [36].

3 Результати дослідження

3.1 Раманівське розсіювання

Раманівські спектри мікроструктур ZnO:Cd наведено на рис. 3.1. Для всіх зразків спостерігаються два характерні піки приблизно при 99 і 435,5 см^{-1} , які відповідають моді E_2^{low} , пов'язаній із коливаннями важких катіонів (Zn/Cd), та моді E_2^{high} , зумовленій коливаннями легших атомів кисню в аніонній підґратці. Наявність моди E_2^{high} поблизу 435,5 см^{-1} є характерною ознакою гексагональної вюрцитової структури ZnO і відповідає оптичному фону моди E_2 кристалічної ґратки ZnO [32, 37, 38, 39].

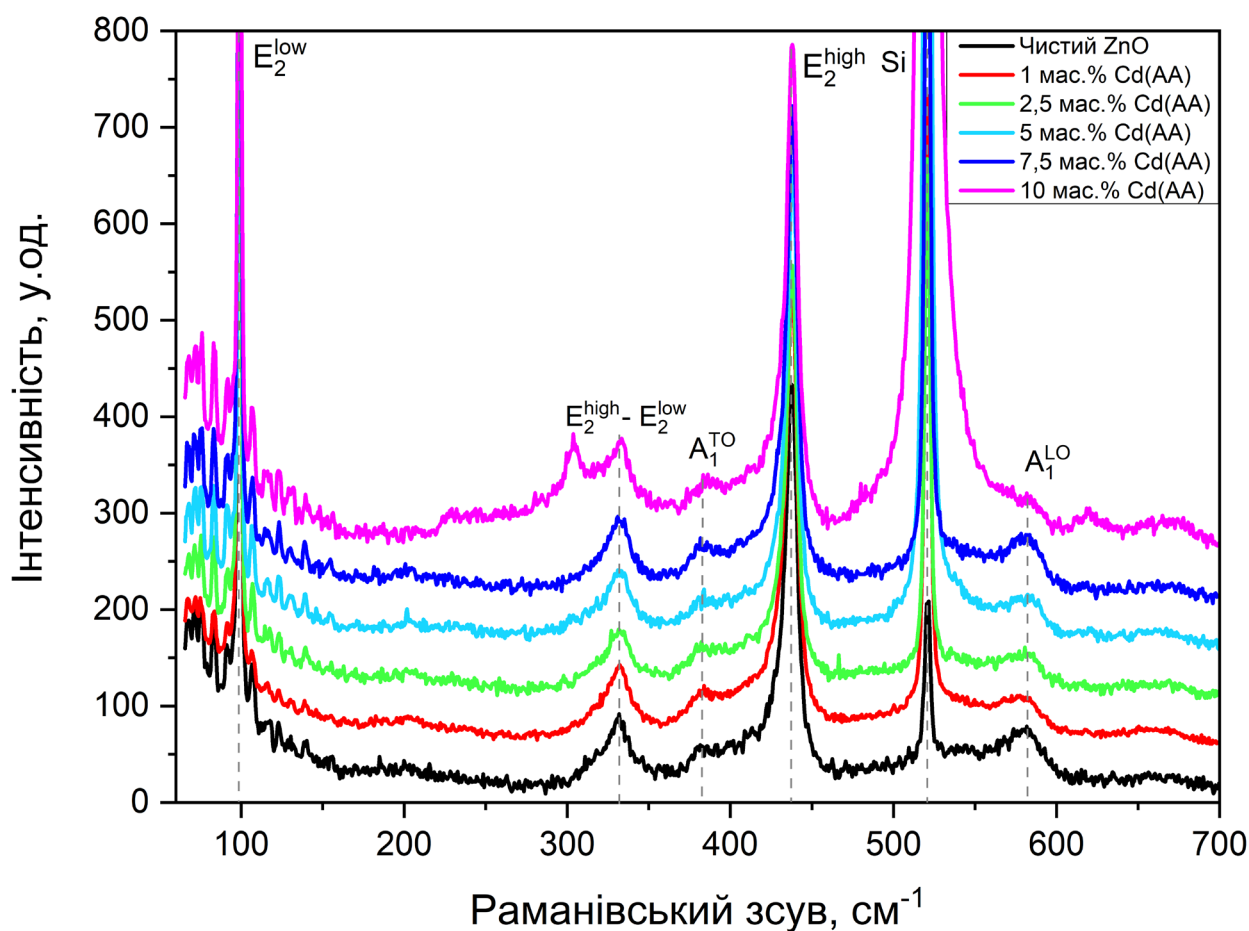


Рисунок 3.1 – Спектри раманівського розсіювання вирощених мікроструктур ZnO при різних концентраціях Cd(AA)

Слабка смуга в області близько 330 см^{-1} пов'язана з другим порядком раманівського розсіяння $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ у ZnO . Мода A_1^{TO} при 383 см^{-1} свідчить про формування кристалітів ZnO з випадковою орієнтацією. Пік при 577 см^{-1} відповідає моді A_1^{LO} ZnO , яка зазвичай спостерігається в діапазоні $570\text{--}580\text{ см}^{-1}$ [32, 37, 38, 39]. Невелике зміщення цієї моди може вказувати на деформацію кристалічної ґратки, зумовлену включенням іонів Cd^{2+} , що мають більший іонний радіус порівняно з Zn^{2+} .

Заміщення іонів Zn^{2+} більш важкими іонами Cd^{2+} призводить до незначного зміщення фононої моди E_2^{low} у бік менших значень раманівського зсуву для зразків із вмістом $\text{Cd}(\text{AA})$ 1 і 2,5 мас. % порівняно з нелегованим ZnO , що відображає залежність частоти коливань від маси іонів. Однак при вищих концентраціях $\text{Cd}(\text{AA})$ (5, 7,5 та 10 мас. %) положення цього піка повертається до значень, близьких до вихідного (рис. 3.2) [32, 37, 38, 39].

Невелике легування кадмієм сприяє утворенню дефектів, що супроводжується зростанням інтенсивності моди E_2^{low} [32]. Водночас спостережуване зміщення цієї моди знаходиться в межах експериментальної похибки. Таким чином, зміщення іонів Zn^{2+} у кристалічній ґратці є незначним.

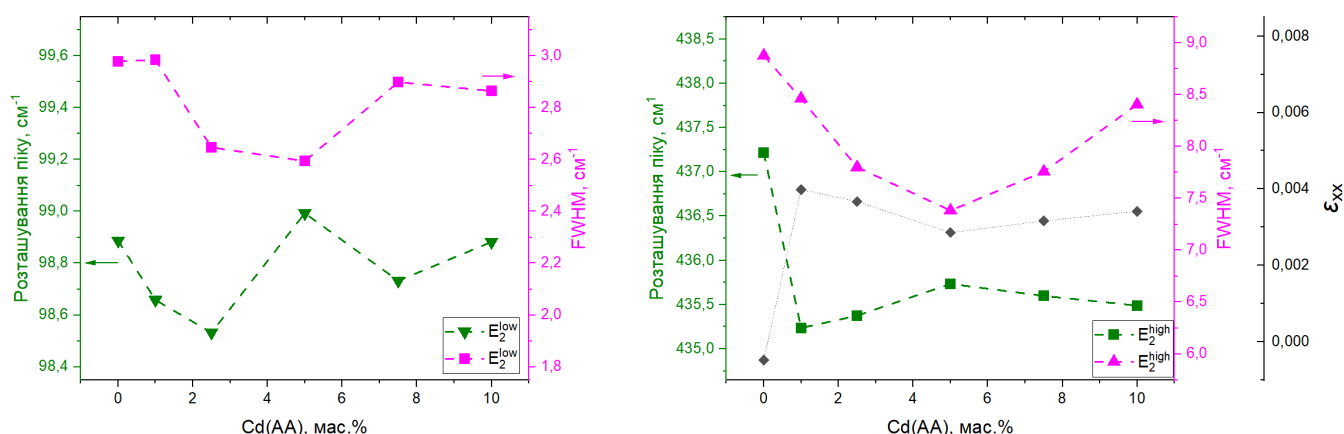


Рисунок 3.2 – Зсув положення піку та FWHM режимів E_2^{low} та E_2^{high} при різних концентраціях $\text{Cd}(\text{AA})$

Для моди E_2^{high} спостерігається суттєве зміщення частоти. Зокрема, положення піка зміщується з 437 см^{-1} для чистого ZnO до приблизно $435,5\text{ см}^{-1}$ для

легованих зразків [37, 38, 39]. Це свідчить про те, що введення Cd(AA) до складу прекурсорів призводить до зміщення іонів O^{2-} у кристалічній ґратці. Звуження мод E_2^{low} та E_2^{high} при концентрації Cd(AA) 5 мас. % із подальшим їх розширенням вказує на те, що саме при цій концентрації мікроструктури ZnO мають найкращу кристалічність, тоді як подальше збільшення вмісту Cd супроводжується зростанням структурного безладу [32].

Зміщення моди E_2^{high} свідчить про наявність двовісних розтягувальних напружень у площині підкладки [32]. Для кількісної оцінки впливу напружень на оптичні фонони частотне зміщення моди E_2^{high} , $\Delta\omega$, було проаналізовано як функцію поздовжньої деформації ε_{xx} [40] згідно з виразом:

$$\Delta\omega = 2 \left(a - b \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) \varepsilon_{xx} = m \varepsilon_{xx}, \quad (3.1)$$

де $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, $\omega_0 = 437,0 \text{ см}^{-1}$ — частота фонона E_2^{high} для ненапруженого об'ємного кристала ZnO; $a = -690,8 \text{ см}^{-1}$ і $b = -940 \text{ см}^{-1}$ — параметри деформаційного потенціалу фононів; $C_{13} = 105,1 \text{ ГПа}$ та $C_{33} = 210,9 \text{ ГПа}$ — пружні сталі ZnO [41]; $m = -443 \text{ см}^{-1}$ — феноменологічний коефіцієнт. Отримані значення поздовжньої деформації ε_{xx} також наведено на рис. 3.2.

3.2 Фотолюмінесценція

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ), наведені на рис. 3.3. Для всіх досліджених зразків характерна наявність чотирьох основних смуг випромінювання в ультрафіолетовій (крайова, NBE), синій (BB), жовтій (YB) та інфрачервоній (ІЧ) областях спектра [32, 39]. Незважаючи на відносно низький вміст Cd у вирощених зразках, зі збільшенням концентрації Cd(AA) спостерігаються суттєві зміни інтенсивності ФЛ [37, 38].

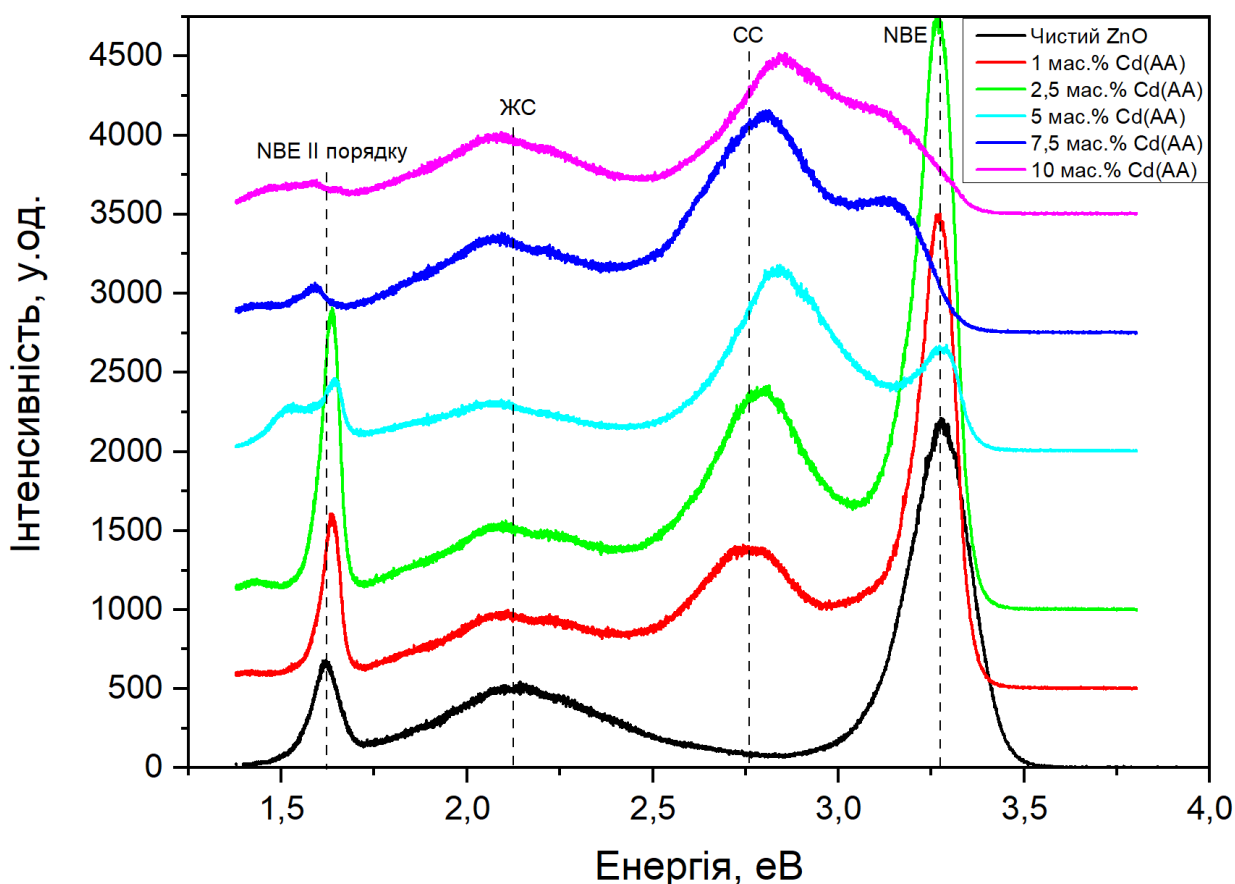


Рисунок 3.3 – Спектри фотолюмінесценції вирощених мікроструктур оксиду цинку при різному вмісті Cd(AA)

Для нелегованого ZnO максимум NBE-випромінювання знаходиться при 3,27 еВ, тоді як для зразків із вмістом Cd(AA) 1-5 мас. % спостерігається незначний зсув до приблизно 3,26 еВ. При подальшому зростанні концентрації Cd(AA) інтенсивність NBE-люмінесценції помітно зменшується, пік розширюється, а його положення зміщується до 3,12 еВ (фіолетова область) для зразків із 7,5 та 10 мас. % Cd(AA) [32]. Така поведінка свідчить про звуження забороненої зони та появу додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні нижче дна зони провідності.

Ширина забороненої зони $E_g(x)$ твердого розчину $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ визначається співвідношенням [42]:

$$E_g(x) = 3,28(1 - x) + 2,3x - 3,04x(1 - x). \quad (3.2)$$

Згідно з цим виразом, положення ФЛ-піка при 3,12 еВ відповідає приблизно 3 ат. % Cd. Однак за результатами EDX-аналізу така концентрація Cd не була виявлена [32, 37, 38, 39]. Отже, спостережувані зсув і розширення піка при 3,12 еВ зумовлені погіршенням кристалічної якості матеріалу. Цей пік може бути пов'язаний з однозарядженими вакансіями кисню або, ймовірно, з переходами вільних електронів на рівні вакансій цинку [43].

Глибокорівнева люмінесценція (DLE) в ZnO зумовлена наявністю дефектів кристалічної ґратки, зокрема вакансій та міжвузлових дефектів. До таких дефектів належать поверхневі стани, міжвузлові атоми цинку (Zn_i) та вакансії кисню (V_O), які проявляють донорні властивості, а також вакансії цинку (V_{Zn}) і міжвузлові атоми кисню (O_i), що виступають акцепторами [32, 44]. Випромінювання в синій області спектра (2,76-2,86 еВ) переважно пов'язане з електронними переходами за участю дефектів Zn_i або V_{Zn} .

Згідно з теоретичними оцінками, рівень міжвузлових атомів цинку розташований приблизно на 0,22 еВ нижче зони провідності, тоді як рівень вакансій цинку знаходиться приблизно на 0,3 еВ вище валентної зони. Це забезпечує можливість переходів електронів із Zn_i до валентної зони або на рівні V_{Zn} , що зумовлює синє випромінювання з максимумом близько 2,8 еВ [41]. Розрахунки у [45] показують, що заміщення атомів цинку кадмієм знижує енергію утворення вакансій цинку. Варто зазначити, що синє випромінювання спостерігається лише у спектрах легованих зразків і відсутнє в чистому ZnO, що свідчить про визначальну роль іонів Cd у його формуванні [32].

Жовта смуга випромінювання пов'язана з переходами із зони провідності ZnO на рівні міжвузлових атомів кисню (O_i), тоді як помаранчево-червоне випромінювання зумовлене переходами з рівнів Zn_i на рівні O_i . Випромінювання в ближній інфрачервоній області (1,58-1,64 еВ) може бути зумовлене переходами із зони провідності на дефекти типу V_O або відповідати другому порядку дифракції крайової (NBE) люмінесценції в ультрафіолетовій області [46]. Подібна залежність інтенсивності смуг NBE та ІЧ-випромінювання – зростання при 1 і 2,5 мас. %

Cd(AA) та подальше зменшення при 5-10 мас. % – свідчить на користь другого механізму [32].

Були обчислені інтегральні інтенсивності фіолетової (3,1-3,27 еВ), синьої (2,5-3,0 еВ) та жовтої (1,7-2,5 еВ) смуг, а їхній внесок у сумарний спектр фотолюмінесценції наведено на рис. 3.4 [32]. Частка синьої смуги спочатку зростає, досягаючи приблизно 50% при 5 мас. % Cd(AA), після чого зменшується до близько 37% при подальшому збільшенні концентрації. Жовта та фіолетова смуги демонструють аналогічну залежність від вмісту Cd(AA).

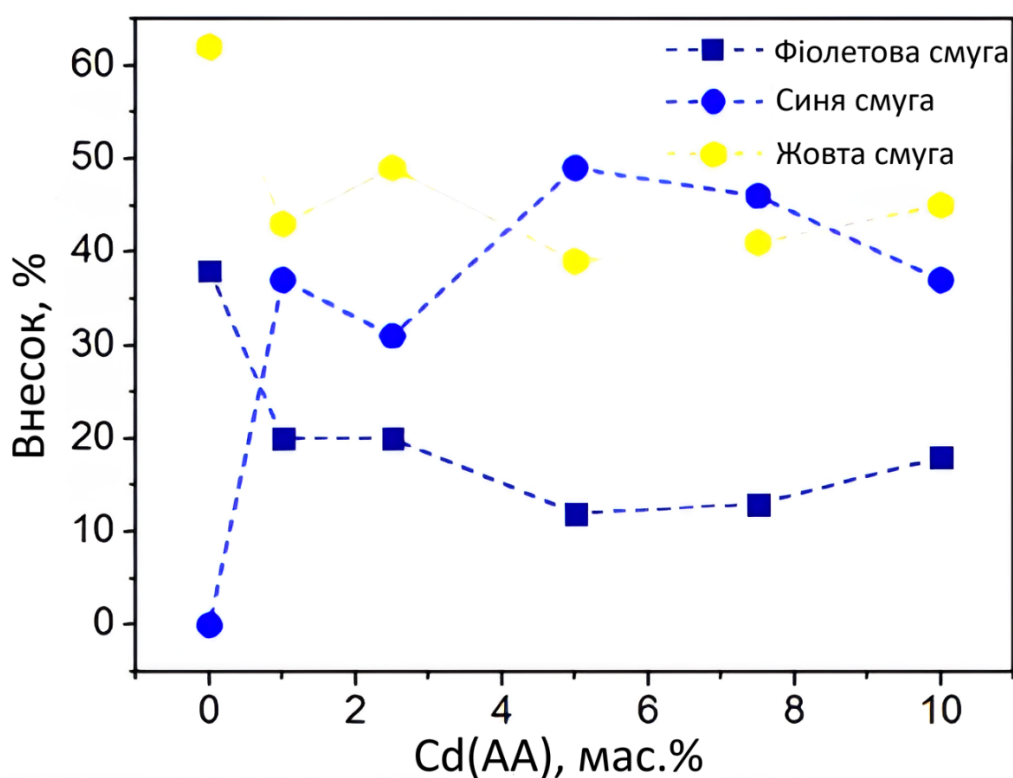


Рисунок 3.4 – Внесок у спектри фотолюмінесценції основних фіолетових, синіх та жовтих смуг для мікроструктур ZnO при різному вмісті Cd(AA) [32]

3.3 Фотокаталіз

Фотокаталітичні властивості зразків ZnO та ZnO, легованого Cd, досліджували з використанням метилоранжу (МО) як модельного органічного забруднювача. Метилоранж є одним із найбільш поширених барвників у текстильній промисловості та водночас є токсичним для людини й тварин [47].

Спектри пропускання розчину МО реєстрували в діапазоні довжин хвиль 300-800 нм. У дистильованій воді цей барвник має два характерні максимуми поглинання при 270 і 465 нм. Зменшення інтенсивності піка при 465 нм використовували як показник процесу фотодеградації (рис. 2.5) [48].

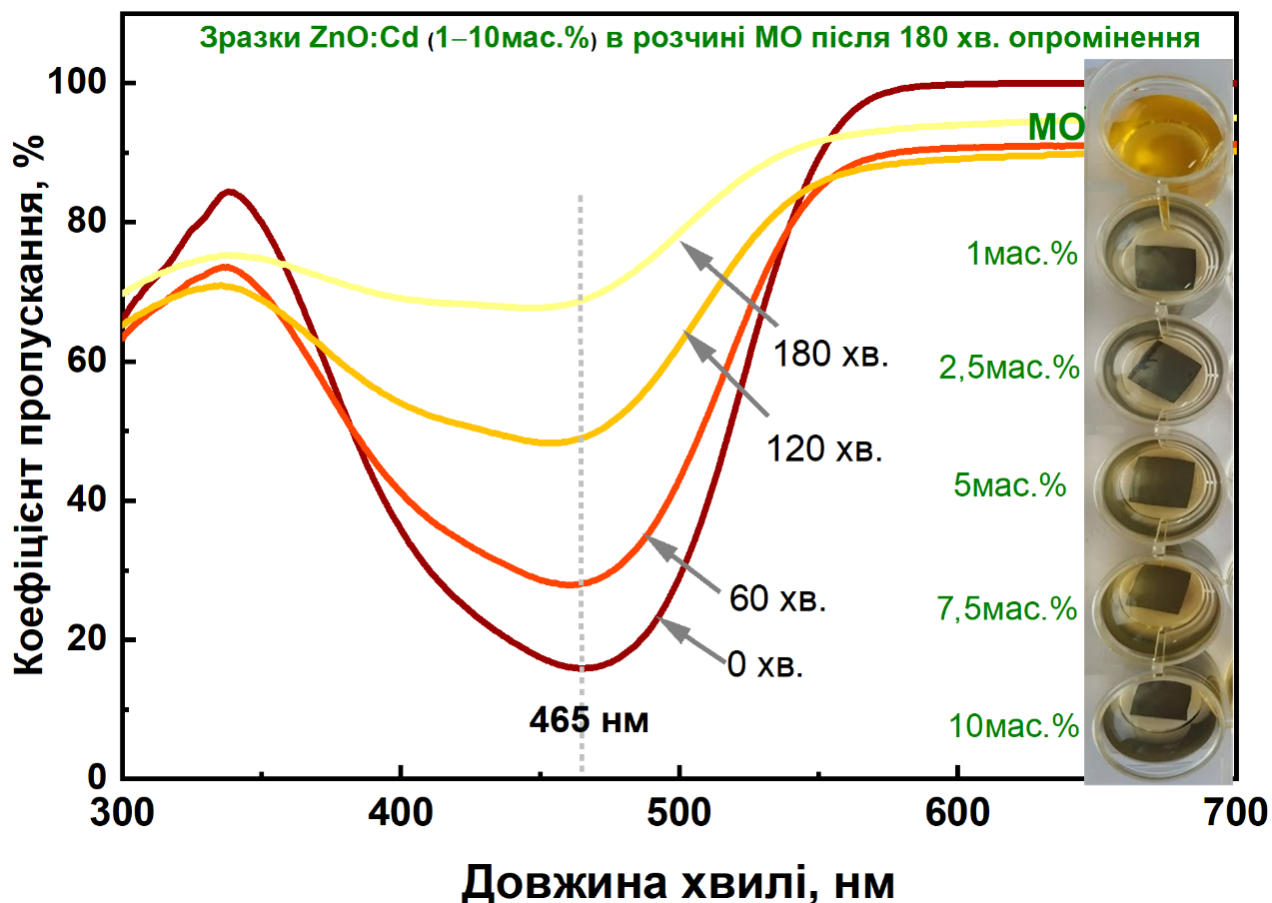


Рисунок 3.5 – Типові УФ-видимі спектри фотодеградації барвника МО у присутності фотокаталізатора ZnO:Cd (2,5 мас.%) [32]

На рис. 3.6 наведено результати фотодеградації метилоранжу (МО) за допомогою чистого ZnO та Cd-легованих фотокаталізаторів ZnO після 180 хв опромінення. Отримані дані свідчать, що всі зразки ZnO, леговані Cd, демонструють вищу фотокаталітичну активність порівняно з нелегованим ZnO. Найбільші значення ефективності фотодеградації МО спостерігалися для зразків ZnO:Cd із вмістом Cd 1, 2,5 та 10 мас. %. Після 180 хв опромінення ефективність деградації для цих зразків становила відповідно 71 %, 76 % і 75 % (рис. 3.7).

Водночас для нелегованого ZnO ефективність фотодеградації не перевищувала 23 % [32, 37, 38, 39].

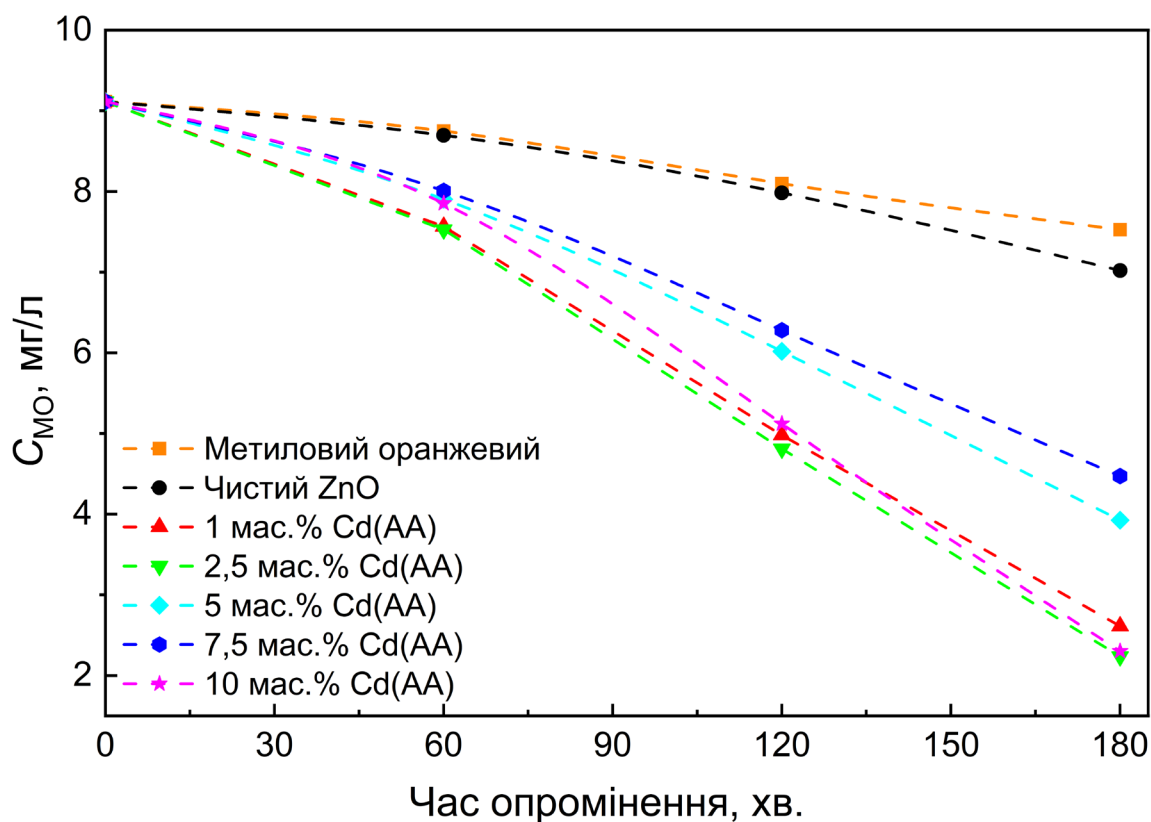


Рисунок 3.6 – Фотодеградація барвника метилоранж у присутності фотокатализаторів ZnO, легованих Cd(AA) (0-10 мас. %), під впливом опромінення ртутною лампою

Кінетичні константи швидкості (k) деградації МО для всіх зразків були розраховані за допомогою рівняння (2.2), а отримані результати наведено на рис. 3.8. Значення k визначалося за нахилом лінійної залежності $\ln(C_0/C_t)$ від часу опромінення t . Результати розрахунків свідчать, що фотодеградація барвника МО в присутності Cd-легованих фотокатализаторів ZnO підпорядковується кінетиці псевдопершого порядку [32].

Мікроструктури ZnO:Cd із нижчими концентраціями Cd(AA) (1 та 2,5 мас. %) демонструють вищу швидкість реакції порівняно зі зразками з більшим вмістом кадмію (5 та 7,5 мас. %). Водночас зразок із найбільшою концентрацією Cd

(10 мас. %) також характеризується відносно високою швидкістю реакції. Це свідчить про те, що, окрім концентрації домішки, суттєвий вплив на фотокаталітичні властивості має морфологія поверхні мікроструктур [32, 37, 38, 39].

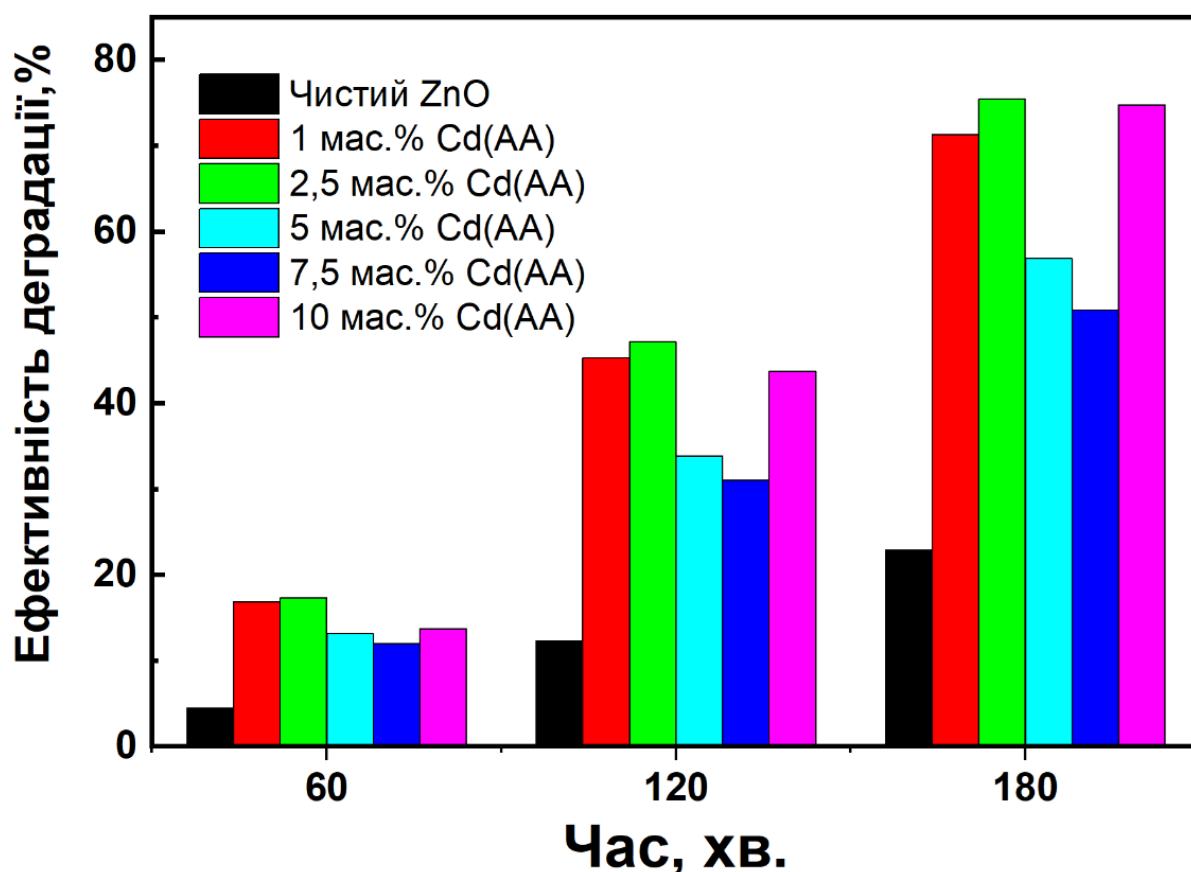


Рисунок 3.7 – Ефективність деградації фотокаталізаторів ZnO:Cd (0-10 мас.%)

Згідно з результатами СЕМ, наведеними в табл. 3.1, розміри зерен у зразках із вмістом Cd 2,5 та 10 мас. % є подібними. Натомість зразки з вмістом Cd 5 та 7,5 мас. % характеризуються більшими розмірами зерен, що відповідає їхній нижчій фотокаталітичній активності [32].

На основі результатів фотолюмінесцентних досліджень можна зробити висновок, що найвища ефективність фотодеградації досягається для зразків, у яких внесок крайового (NBE) випромінювання становить близько 20% у спектрі ФЛ, тоді як синя смуга займає приблизно 30-40%. Зразки з інтенсивним синім

випромінюванням демонструють середні значення фотокаталітичної активності, тоді як чисті мікрोकристали ZnO, що характеризуються інтенсивною ультрафіолетовою люмінесценцією, показують найгірші результати [32].

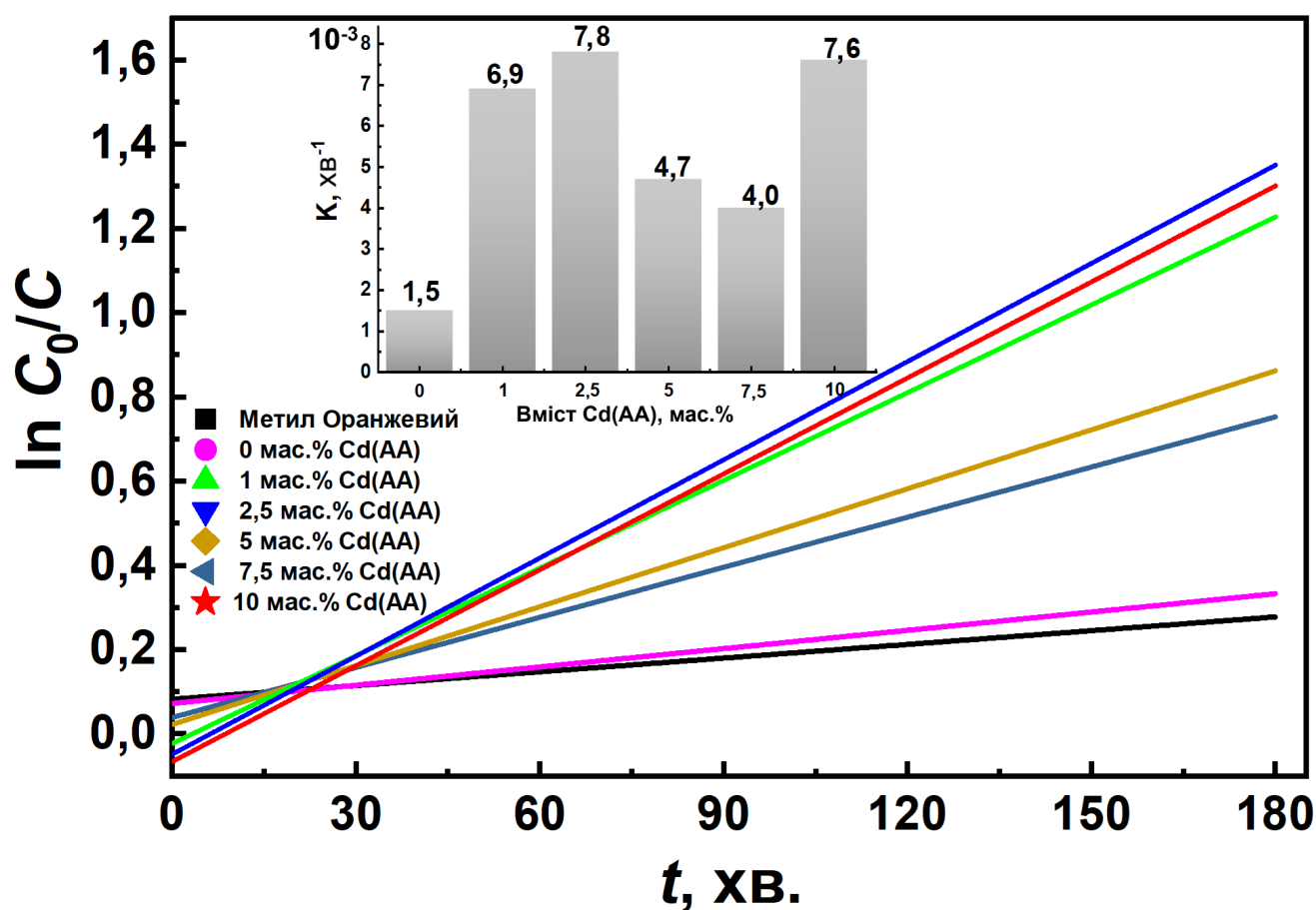


Рисунок 3.8 – Кінетика фотодеградації в координатах $\ln(C_0/C)$ залежно від часу t

Таблиця 3.1 – Дані рентгенівської дифракції та параметри кристалічної решітки для мікроструктур ZnO, вирощених при різному вмісті прекурсора Cd(AA) [32]

Концентрація Cd(AA), мас.%	Кут дифракції 2θ , °	FWHM, °	Постійна ґратки c , нм	Розмір зерен D , нм	Деформація ґратки ε_c
0	34,43	0,31	0,5203	27	$-5,7 \cdot 10^{-4}$
1	34,40	0,30	0,5207	27,9	$1,9 \cdot 10^{-4}$
2,5	34,50	0,28	0,5194	29,4	$-2,3 \cdot 10^{-3}$
5	34,46	0,26	0,5198	31,7	$-1,54 \cdot 10^{-3}$

7,5	34,47	0,27	0,5197	31,1	$-1,73 \cdot 10^{-3}$
10	34,54	0,28	0,519	29,3	$-1,3 \cdot 10^{-3}$

Підвищення фотокаталітичної активності Cd-легованих мікрокристалів ZnO можна пояснити утворенням поверхневих станів і власних дефектів, таких як вакансії цинку (V_{Zn}), у приповерхневій області. Фотоактивація цих дефектів сприяє ефективнішому розділенню фотогенерованих електрон-діркових пар, полегшує подолання бар'єра на межі тверде тіло – рідина, зменшує ймовірність їх рекомбінації та активує хімічні реакції на поверхні напівпровідникового каталізатора [32].

Крім того, підвищення ефективності фотодеградації для наноструктур ZnO, легуваних Cd, як показано в інших дослідженнях [49], пов'язують зі зростанням концентрації дефектів та зменшенням ширини забороненої зони ZnO.

ВИСНОВКИ

У даній магістерській роботі проведено комплексне дослідження структурних, фотолюмінесцентних та фотокаталітичних властивостей мікроструктур оксиду цинку, легованого кадмієм (ZnO:Cd), вирощених методом металоорганічного хімічного осадження з газової фази при атмосферному тиску (APMOCVD). Основною метою було встановлення впливу концентрації домішки Cd на фізичні властивості матеріалу та оцінка перспектив його застосування у фотокаталізі.

Раманівські дослідження підтвердили формування гексагональної вюрцитової структури ZnO у всіх досліджених зразках, що засвідчується наявністю характерних мод E_2^{low} та E_2^{high} . Встановлено, що зі збільшенням концентрації Cd(AA) понад 5 мас.% ці моди стають ширшими, що свідчить про зростання структурного безладу та дефектності кристалічної ґратки. Також спостерігається незначне зміщення моди A_1^{LO} , що може бути пов'язано з деформаціями ґратки внаслідок заміщення іонів Zn^{2+} більшими за розміром іонами Cd^{2+} . Незважаючи на те, що за результатами EDX-аналізу вміст Cd не був зафіксований, зміни в спектрах свідчать про опосередкований вплив домішки на кристалічну структуру та дефектний стан матеріалу.

Фотолюмінесцентні дослідження показали суттєву модифікацію оптичних властивостей ZnO внаслідок легування кадмієм. Зокрема, встановлено зменшення інтенсивності крайового ультрафіолетового випромінювання (NBE) та його зсув у бік нижчих енергій, що вказує на звуження забороненої зони та зміну зонної структури матеріалу. Одночасно спостерігається поява інтенсивної синьої смуги випромінювання ($\sim 2,8$ eV), яка пов'язується з дефектами типу міжвузлових атомів цинку (Zn_i). Аналіз спектрів показав, що зі зміною концентрації Cd змінюється співвідношення між крайовою та дефектною люмінесценцією: максимальна фотокаталітична активність досягається для зразків, у яких внесок NBE становить близько 20%, тоді як синя смуга – 30-40%. Це свідчить про ключову роль дефектних станів у процесах генерації та рекомбінації носіїв заряду.

Дослідження фотокаталітичної активності показали, що легування ZnO кадмієм значно підвищує ефективність деградації органічного барвника (метилоранжу). Для нелегованих зразків ефективність фотодеградації становила лише близько 23%, тоді як для легованих зразків вона перевищувала 70% після 180 хв опромінення. Найвищі значення ефективності досягалися для зразків із концентраціями Cd 1, 2,5 та 10 мас.%. Це свідчить про існування оптимального діапазону легування, у якому поєднуються сприятливі структурні та електронні властивості.

Встановлено, що фотокаталітична активність визначається не лише концентрацією домішки, але й морфологією поверхні та розмірами зерен мікроструктур. Зокрема, зразки з концентраціями Cd 2,5 та 10 мас.% мають подібні розміри зерен і демонструють високу активність, тоді як зразки з більшими зернами (5 та 7,5 мас.%) характеризуються нижчою швидкістю реакції. Це пов'язано зі зміною питомої поверхні та кількості активних центрів на поверхні фотокаталізатора.

Підвищення фотокаталітичної активності Cd-легованих мікроструктур ZnO пояснюється сукупністю факторів. По-перше, введення Cd призводить до звуження забороненої зони, що розширює спектральний діапазон поглинання світла. По-друге, зростає концентрація дефектів (вакансій цинку та міжвузлових атомів), які виконують роль пасток для носіїв заряду та сприяють ефективнішому розділенню електрон-діркових пар. Це зменшує ймовірність їх рекомбінації та підвищує ймовірність участі в окисно-відновних реакціях на поверхні каталізатора.

Крім того, дефектні стани сприяють формуванню додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні, що полегшує перенесення заряду на межі «тверде тіло – рідина» та активує процеси фотокаталітичного окиснення органічних сполук. Таким чином, оптимальне поєднання дефектності та кристалічної якості є ключовим фактором підвищення ефективності фотокаталізу.

Отримані результати також підтверджують, що метод APMOCVD є перспективним для синтезу мікроструктур ZnO:Cd із контрольованими властивостями. Незважаючи на технологічні труднощі, пов'язані з різницею тисків

насиченої пари Cd і Zn, використання ацетилацетонатних прекурсорів дозволяє отримувати матеріали з вираженим ефектом модифікації властивостей навіть при низькому фактичному вмісті Cd у структурі.

Таким чином, у роботі встановлено, що легування ZnO кадмієм є ефективним способом керування його оптичними та фотокаталітичними властивостями. Найбільш ефективні фотокаталітичні характеристики досягаються при оптимальному балансі між концентрацією дефектів, морфологією поверхні та шириною забороненої зони. Показано, що мікроструктури ZnO:Cd можуть бути використані як ефективні фотокаталізатори для очищення води від органічних забруднювачів.

У цілому результати роботи мають як фундаментальне, так і прикладне значення, оскільки розширюють уявлення про механізми впливу домішок на властивості оксидних напівпровідників і відкривають перспективи створення нових ефективних матеріалів для екологічних та оптоелектронних застосувань.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Study of structural and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition / S. Lemlikchi et al. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, no. 18. P. 5650–5655. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.026>
2. High transparent and conductive undoped ZnO thin films deposited by reactive ion-beam sputtering / S. Golovynskyi et al. *Vacuum*. 2018. Vol. 153. P. 204–210. URL: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.04.019>
3. Behavior of Al impurity in ZnO films: influence of Al level doping on structure, XPS and transport properties / A. Ievtushenko et al. *physica status solidi (a)*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1002/pssa.202200523>
4. Preparations and applications of zinc oxide based photocatalytic materials / Y. Sun et al. *Advanced Sensor and Energy Materials*. 2023. P. 100069. URL: <https://doi.org/10.1016/j.asems.2023.100069>
5. Effects of Ar/O₂ Gas Ratio on the Properties of the Zn_{0.9}Cd_{0.1}O Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering / I. Shtepliuk et al. *Acta Physica Polonica A*. 2011. Vol. 120, no. 6A. P. A–61–A–65. URL: <https://doi.org/10.12693/aphyspola.120.a-61>
6. Ozugurlu E. Cd-doped ZnO nanoparticles: An experimental and first-principles DFT studies. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 861. P. 158620. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158620>
7. Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by sol–gel method / Y. Caglar et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42, no. 6. P. 065421. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/065421>
8. Effect of Cd dopant on electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis route / A. D. Acharya et al. *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 525. P. 49–55. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.100>
9. Properties of In-, Ga-, and Al-doped ZnO films grown by aerosol-assisted MOCVD: Influence of deposition temperature, doping level and annealing / S. Kuprenaite et al. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 271. P. 156–164. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.052>

10. Comparative study of the ZnO and Zn_{1-x}Cd_xO nanorod emitters hydrothermally synthesized and electrodeposited on p-GaN / O. Lupan et al. *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 259. P. 399–405.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.058>
11. Solar Explosive Evaporation Growth of ZnO Nanostructures / A. Ievtushenko et al. *Applied Sciences*. 2017. Vol. 7, no. 4. P. 383.
URL: <https://doi.org/10.3390/app7040383>
12. Introduction of basic theory and principle of Raman scattering and spectroscopy / P. A. Patel et al. *Applied Raman Spectroscopy*. 2025. P. 1–11.
URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-21834-7.00001-3>
13. Jassi J., Sara Roy M., Sreelakshmi M. Synthesis and characterization of Cadmium doped zinc oxide nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*. 2023.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.11.070>
14. Ahmad F., Maqsood A. Complex impedance, dielectric constant, electric modulus, and conductivity analysis of Cd doped ZnO nanostructures at high temperatures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2022. Vol. 143. P. 115353. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115353>
15. Colloidal synthesis of nanostructured pure ZnO and Cd doped ZnO thin films and their characterization / B. Rahal et al. *Optik*. 2016. Vol. 127, no. 17. P. 6943–6951.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.05.006>
16. Competitive effect of dopant concentration and the size of the nanorods over the electron phonon coupling in Cd doped ZnO nanorod arrays / S. Brahma et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021. Vol. 148. P. 109728.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109728>
17. ZnO nanocomposites containing Cd are synthesized with high photodegradation potential for wastewater treatment / R. Thambidurai et al. *Journal of King Saud University - Science*. 2023. P. 102915.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102915>
18. Surface nanostructuring of ZnO and ZnO:Cd sub-microstructures and their use as suspended and immobilized photocatalysts for rapid degradation of methylene

blue / M. Franco et al. *Materials Letters*. 2022. Vol. 311. P. 131634.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131634>

19. A P., Naik H. S. B., Viswanath R. “Effect of datura metel leaf extract on Cd@ZnO NCs for pollutant reduction and antimicrobial activity”. *Chemical Data Collections*. 2024. P. 101117. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2024.101117>

20. Khan M. M. Emission spectroscopy: photoluminescence spectroscopy. *Photocatalysts: Synthesis and Characterization Methods*. 2025. P. 195–209. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-28913-2.00019-8>

21. Cd doped ZnO nanorods for efficient room temperature NH₃ sensing / S. Brahma et al. *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 294. P. 127053. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127053>

22. Singh M., Keshari A. K. Cd doped ZnO nano-rectangles and their correlation with properties. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2024. Vol. 38. P. 101161. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101161>

23. Controllable synthesis of undoped/Cd-doped ZnO nanostructures / J. Z. Liu et al. *Materials Letters*. 2006. Vol. 60, no. 25-26. P. 3122–3125. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.056>

24. Mahmoud W. E., Al-Sanoosi A. M. Synthesis, characterization and photoluminescence of ZnO: Cd rosette-like nanostructures using solution process. *Superlattices and Microstructures*. 2012. Vol. 51, no. 4. P. 506–511. URL: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.01.014>

25. Souissi M., Fouzri A., Schmerber G. Highlighting of ferromagnetism above room temperature in Cd-doped ZnO thin films grown by MOCVD. *Solid State Communications*. 2015. Vol. 218. P. 40–44. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.06.013>

26. Cd-doped ZnO-based electron transport layer for organic-inorganic hybrid perovskite cells: Experimental and numerical study / M. Al-Rasheidi et al. *Optical Materials*. 2022. Vol. 126. P. 112144. URL: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112144>

27. Ardabili S., Babapoor A. Challenges of photocatalysis and strategies for improving. *Photocatalytic Perovskite Materials*. 2025. P. 13–28. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-23616-7.00002-1>

28. Metal oxide doping for electro- and photocatalysis / A. Krishnan et al. *Doping of Metal Oxides*. 2026. P. 435–455. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-29271-2.00007-6>

29. Photocatalysis with the Use of ZnO Nanostructures as a Method for the Purification of Aquatic Environments from Dyes / A. M. Kasumov et al. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2021. Vol. 43, no. 4. P. 281–288. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x21040044>

30. Features of technological synthesis and properties of ZnO-Cd based materials for photocatalytic applications. Review / R. I. Didus et al. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. Vol. 24, no. 2. P. 219–234. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.219-234>

31. Elucidating structure-activity relationships in CdS/ZnO heterojunctions for synergistic adsorption-photocatalysis of uranium (VI) removal / Y. Quan et al. *Separation and Purification Technology*. 2025. P. 133806. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133806>

32. Structure, optical, and photocatalytic properties of Cd-doped ZnO microstructures prepared by MOCVD at atmospheric pressure / V. A. Karpyna et al. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2025. Vol. 28, no. 04. P. 413–423. URL: <https://doi.org/10.15407/spqeo28.04.413>

33. Triple configuration Raman spectrometer: T64000 (1988). *Welcome to HORIBA*. URL: <https://www.horiba.com/rus/scientific/resources/jobin-yvon-history-200-years-of-optical-innovation/instrumentation-1972-1989/triple-configuration-raman-spectrometer-t64000-1988/> (date of access: 04.05.2026)

34. Olympus BX41 Microscope | Fully Customizable | With Warranty. *Microscope Central*. URL: <https://microscopecentral.com/products/olympus-bx41-microscope> (date of access: 04.05.2026)

35. UV-2600i / UV-2700i Plus UV-Vis Spectrophotometer. *Analytical Testing / Measuring Instruments* | Shimadzu. URL: <https://www.ssi.shimadzu.com/products/uv-vis/uv-vis-nir-spectroscopy/uv-2600i-plus-uv-2700i-plus/index.html> (date of access: 04.05.2026)

36. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis / M. Ahmad et al. *Current Applied Physics*. 2013. Vol. 13, no. 4. P. 697–704. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.008>

37. On the properties of Cd-doped ZnO microstructures grown by atmospheric pressure MOCVD / A. Lemish et al. *Book of Abstracts of Conference for Young Scientists in Semiconductor Physics "Lashkaryov Readings - 2025" with international participation*, Kyiv, 3–4 April 2025. P. 23–24.

38. Cd-doped ZnO microstructures for photocatalytic applications/ A. Lemish et al. *Book of abstracts : IXth International Materials Science Conference HighMatTech-2025*, Kyiv, 6–10 October 2025. P. 148.

39. Features of the properties of Cd-doped ZnO microstructures grown by atmospheric pressure MOCVD/ A. Lemish et al. *Book of Abstracts of Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface" dedicated to the 95th birthday of Academician Oleksii Chuiko*, Kyiv, 28-29 May 2025. P. 144.

40. Influences of biaxial strains on the vibrational and exciton energies in ZnO / T. Gruber et al. *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 96, no. 1. P. 289–293. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1755433>

41. The influence of dislocations on optical and electrical properties of epitaxial ZnO on Si (111) using a γ -Al₂O₃ buffer layer / W. R. Liu та ін. *CrystEngComm*. 2012. T. 14, № 5. C. 1665–1671. URL: <https://doi.org/10.1039/c2ce06218f>

42. Room temperature ferromagnetism in Cd-doped ZnO thin films through defect engineering / M. Debbichi et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 598. P. 120–125. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.247>

43. Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density / F. Kayaci et al. *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, no. 17. P. 10224–10234. URL: <https://doi.org/10.1039/c4nr01887g>

44. The effect of substrate bias voltage on the properties of Al-doped ZnO films deposited by magnetron sputtering / A. I. Ievtushenko et al. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2024. Vol. 27, no. 04. P. 418–426. URL: <https://doi.org/10.15407/spqeo27.04.418>

45. Tortosa M., Mollar M., Marí B. Synthesis of ZnCdO thin films by electrodeposition. *Journal of Crystal Growth*. 2007. Vol. 304, no. 1. P. 97–102. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.02.010>

46. Hsu C.-H., Chen L.-C., Zhang X. Effect of the Cu Source on Optical Properties of CuZnO Films Deposited by Ultrasonic Spraying. *Materials*. 2014. Vol. 7, no. 2. P. 1261–1270. URL: <https://doi.org/10.3390/ma7021261>

47. Senthil Kumar M., Arunagiri C. Efficient photocatalytic degradation of organic dyes using Fe-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. Vol. 32, no. 13. P. 17925–17935. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06328-0>

48. Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures / V. Karpyna et al. *Catalysis Letters*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04493-x>

49. Low-temperature synthesis of cadmium-doped zinc oxide nanosheets for enhanced sensing and environmental remediation applications / R. Kumar et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 863. P. 158649. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158649>