

Національна академія наук України
Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ВЕНГРИН Юрій Іванович

УДК 535.37, 538.915, 538.958, 621.315.592

**СТРУКТУРА І ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛОКСИДІВ В ГАЗАХ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Венгрин Ю.І.

Науковий керівник
Попович Дмитро Іванович
доктор фізико-математичних наук,
професор

Львів 2021

АНОТАЦІЯ

Венгрин Ю.І. *Структура і фотолюмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів в газах.* – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спец. 01.04.18 - фізика і хімія поверхні. - Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача, Львів, 2021 – ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, Івано-Франківськ, 2021.

Робота присвячена комплексному теоретико-експериментальному дослідженню структурних, люмінесцентних і газосенсорних властивостей наноматеріалів на основі ZnO.

У першому розділі наведені результати аналізу теоретичних та експериментальних робіт по особливостях структури і люмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів на основі оксиду цинку. Проаналізовано власнодефектну структуру ZnO та TiO₂. Проведено критичний аналіз робіт по вивченню газосенсорних систем для детектування різних газів.

У другому розділі подано та наведено математичний апарат опису потенціалу міжатомних взаємодій ReaxFF для методу молекулярної динаміки, де міжатомний потенціал ReaxFF описує реактивні взаємодії через формалізм порядку зв'язків, а порядок зв'язків емпірично обчислюється з міжатомних відстаней. Наведені методики першопринципних досліджень в межах теорії функціонала електронної густини (DFT). Описано метод псевдопотенціалу для самоузгоджених розрахунків зонно-енергетичної структури кристалів, обмінно-кореляційну енергію розглянуто в апроксимації узагальнених градієнтів (GGA) та наближенні з використанням поправок Хабарда (GGA+U). Описано лабораторні схеми установок для імпульсного лазерного відпалу та легування нанопорошкових матеріалів, які змонтовані на базі високовакуумних систем ВУП-5 з використанням оптичного квантового генератора ЛТИ-205-1: YAG:Nd - лазера (довжина хвилі випромінювання $\lambda=1,06$ мкм, тривалість імпульсу $\tau=10$ -

15 або 120 нс, густина енергії $q=10^6 \div 5 \cdot 10^8$ Вт/см², частота повторень імпульсів $n=14-56$ Гц, діаметр пучка $d=5$ мм, енергія імпульсу $E_{\text{imax}}=0,35$ Дж).

Процеси збудження і реєстрації фотолюмінесценції нанопорошкових металооксидів в газових середовищах здійснювалися на змонтованій комп'ютеризованій установці з використанням подвійного монохроматора ДМР-4, збудження люмінесценції проводилося з допомогою УФ-джерел світла (УФ-світлодіодів, $\lambda_{\text{max}}=335, 365$ або 375 нм) з використанням відповідних світлофільтрів (УФС-2, УФС-7).

Описано метод Аленцева-Фока для розділення складних спектрів на елементарні смуги, з метою встановлення їх форми та енергетичного положення.

Третій розділ присвячено результатам математичного моделювання процесів формування структури та морфології росту нанокластерів, а також окиснення нанокластерів Zn в кисневому середовищі і утворення структур типу “ядро-оболонка” з використанням методу молекулярної динаміки. Розглянуто процес оксидації для систем, з різними початковими умовами. Концентрації газу вибирались відносно великі для того, щоб мати змогу промодельовати процес оксидації наночастинок для відносно невеликого заданого часу моделювання (2 нс). Для того, щоб продемонструвати, як впливає температура на товщину оксидного шару наночастинок, проводилося моделювання за двох різних температур (300 і 600 K).

Проведено моделювання методом молекулярної динаміки процесів адсорбції газу O₂ на нанокластерах ZnO. Встановлено, що процес адсорбції однієї молекули O₂ на поверхні відбувся протягом 4 пс від початку моделювання. Час адсорбції змінюється зі зміною початкових віддалей молекули від поверхні нанокластера. При кімнатній температурі (300 K) тепловими коливаннями атомів нанокластера можна знехтувати, якщо розглядати взаємодію з поглиненою молекулою. Отже, при моделюванні одномолекулярної адсорбції всі атоми нанокластера були зафіксовані, але при цьому сили взаємодії зберігались. Крок 0,2 пс був вибраний в наступних

одномолекулярних моделях адсорбції для більш детального спостереження процесу структурної еволюції. Процес адсорбції можна дослідити за зміною потенціальної енергії молекули з часом. Виявлено різке зменшення значення енергії молекули в околі 4 пс, що відповідає часу адсорбції молекули на поверхні нанокластера.

Наведені результати моделювання структури і електронних властивостей нанопорошкового ZnO методом теорії функціонала густини. Проаналізовано вплив адсорбції молекул різних газів (O_2 , CO, NO_2 , NH_3) на поверхні нанокластерів з різними точковими дефектами (вакансія кисню (V_O), вакансія цинку (V_{Zn}), антивузловий дефект кисню (O_{Zn}), антивузловий дефект цинку (Zn_O)) на електронні властивості «магічних» нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$. Для кожного типу молекул адсорбату на поверхні кластерів розглянуто різні можливі варіанти розташування молекул над дефектами та різний характер адсорбції: фізичну адсорбцію, хемisorбцію і молекулярну хемосорбцію, встановлено тип адсорбції для кожного дефекту.

Наведено особливості структурних і оптичних властивостей нанопорошкових металооксидів, в т.ч. при зміні довжини хвилі збудження люмінесценції. Виявлені оптимальні довжини хвилі для збудження видимої люмінесценції, що лежать в широкому діапазоні $\lambda=(250-385\text{ нм})$.

Наведені спектри комбінаційного розсіювання вихідного та лазерно відпалених нанопорошків ZnO і TiO_2 .

У четвертому розділі наведені результати експериментальних досліджень структурних, фотолюмінісцентних властивостей складних нанопорошкових металооксидів. Виявлено, що типовий діаметр одержуваних нанопорошків ZnO/ TiO_2 та ZnO/ SnO_2 знаходиться в межах 30–100 нм. У енергодисперсійному спектрі нанопорошків ZnO/ TiO_2 та ZnO/ SnO_2 спостерігались піки, які відповідають елементам Zn, Ti (Sn) та O без наявності піків, що відповідають домішкам та стороннім фазам. Встановлені особливості фотолюмінісцентних властивостей нанопорошкових металооксидів ZnO, $ZnTiO_3$, $Zn_2SiO_4:Mn$,

ZnGa_2O_4 , $\text{ZnGdO}_3\text{:Eu}$, в т.ч. поверхнево-легованих домішками Pt, Si, Ge у різних газових середовищах.

Запропонований характер роботи газового сенсора, що ґрунтується на ефекті трансформації ступеня адсорбції в люмінесцентний сигнал, характер якого відповідає кількості та різновиду молекул газів, адсорбованих з навколишнього середовища. Для підвищення ефективності газоаналізу нами запропоновано вдосконалену схему мультисенсорної системи, що включає набір сенсорних (4x4) елементів, блок аналізатор на основі мікроконтролера, ПЗЗ матриці та УФ джерела. На основі проведених фотолюмінесцентних досліджень вибрано 16 найбільш ефективних газочутливих нанопорошкових металооксидів різної модифікації, які характеризуються високим люмінесцентним відкликом по відношенню до різного роду частинок газу.

Головною особливістю побудованої нами сенсорної системи є реєстрація фотолюмінісцентного свічення нанопорошкового матеріалу металооксиду адсорбованими на ньому частинками газу. Результати фотолюмінісцентних досліджень дали змогу встановити, що при адсорбції газів на нанопорошкових металооксидах має місце незначне зміщення максимумів свічення зі суттєвою зміною їх інтенсивностей. А тому, було запропоновано реєстрацію зміни саме не власних спектральних характеристик нанопорошкових матеріалів, а кольорів їх свічення, які суттєво змінюються при адсорбції газів.

Створено програму, що дозволяє розпізнавати газові компоненти шляхом аналізу характеру світіння комірок матриці та встановлено дієздатність побудованої газосенсорної системи для розпізнавання та аналізу газів та їх сумішей.

Встановлено вплив вологості повітря на газочутливість наноматеріалів, яка помітно знижується при $\psi \geq 70\%$.

Ключові слова: оксид цинку, метод молекулярної динаміки, ReaxFF, метод теорії функціоналу густини, фотолюмінесценція, адсорбція, газосенсорна система.

ABSTRACT

Venhryn Yu. I. Structure and photoluminescent properties of nanopowder metal oxides in gases. - Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of physical and mathematical sciences on a specialty 01.04.18 - physics and chemistry of a surface. - Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics. J.S. Pidstryhacha, Lviv, 2021. - Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2021.

The work is devoted to a complex theoretical and experimental study of luminescent, structural and sensory properties of nanomaterials based on ZnO and complex metal oxides.

The first section presents the results of the analysis of theoretical and experimental works on the features of the structure and luminescent properties of nanopowder metaloxides based on zinc oxide. The self-defective structure of ZnO and TiO₂ is analyzed. A critical analysis of works on the study of gas sensor systems for the detection of various gases.

The second section presents and given the mathematical apparatus for describing the potential of interatomic interactions ReaxFF for the method of molecular dynamics, where the interatomic potential ReaxFF describes reactive interactions through the formalism of the order of bonds, and the order of bonds is empirically calculated from interatomic distances. Methods of basic research within the theory of electron density functional (DFT) are given. The pseudopotential method for self-consistent calculations of the band energy structure of crystals is described, the exchange-correlation energy is considered in the approximations of generalized gradients (GGA) and the approach using Hubbard corrections (GGA + U). Laboratory schemes of installations for pulsed laser annealing and doping of nanopowder materials, which are mounted on the basis of high-vacuum systems VUP-5M using an optical quantum generator LTI-205-1: YAG: Nd - laser (wavelength of radiation $\lambda_{\text{max}} = 1.06 \text{ } \mu\text{m}$, pulse duration $\tau = 10^{-3} - 10^{-8} \text{ s}$, energy

density $q = 10^5 \div 10^8$ W/cm², pulse repetition rate $n = 14, 28, 56$ Hz, beam diameter $d = 5$ mm, pulse energy $E_i = 0.005\text{-}0.35$ J).

The processes of excitation and registration of photoluminescence of nanopowder metal oxides in gases environment were carried out on a mounted computerized installation using a double monochromator DMR-4, excitation of luminescence was performed by using UV ultraviolet light sources (UV LEDs, $\lambda_{\max} = 335, 365$ or 375 and appropriate light filters UFS-2, UFS-7).

The Alentsev-Fock method for dividing complex spectra into elementary bands is described in order to establish their shape and energy position.

The third section is devoted to the results of mathematical modeling of the processes formation of the structure and morphology of nanocluster growth, as well as oxidation of Zn nanoclusters in an oxygen environment and the formation of core-shell structures using the molecular dynamics method. The oxidation process for systems with different initial conditions is considered. The gas concentrations were chosen to be relatively high in order to be able to model the oxidation process of nanoparticles for a relatively short set simulation time (2 ns). In order to demonstrate how temperature affects the thickness of the oxide layer of nanoparticles, simulations were performed at two different temperatures (300 and 600 K).

Modeling by the method of molecular dynamics of O₂ gas adsorption processes on ZnO nanoclusters is carried out. It was found that the process of adsorption of one O₂ molecule on the surface occurred within 4 ps from the beginning of the simulation. The adsorption time changes with the change of the initial distances of the molecule from the surface of the nanocluster. At room temperature (300 K), the thermal oscillations of the nanocluster atoms can be neglected if we consider the interaction with the absorbed molecule. Thus, in the simulation of single-molecular adsorption, all the atoms of the nanocluster were fixed, but the forces of interaction were preserved. The 0.2 ps step was chosen in the following single-molecular adsorption models for a more detailed observation of the structural evolution process. The adsorption process can be investigated of change the potential energy of the molecule over time. A sharp decrease in the value of the energy of the molecule in

the vicinity of 4 ps, which corresponds to the time of adsorption of the molecule on the surface of the nanocluster.

The results of modeling the structure and electronic properties of nanopowder ZnO by the method of density functional theory are presented. The influence of adsorption of molecules of different gases (O_2 , CO, NO_2 , NH_3) on the surface of nanoclusters with different point defects (oxygen vacancy (VO), zinc vacancy (V_{Zn}), anti-node oxygen defect (OZn), anti-node defect of zinc (ZnO) electronic properties of "magic" nanoclusters $(ZnO)_{34}$ and $(ZnO)_{60}$. For each type of adsorbate molecules on the cluster surface, different possible variants of the location of molecules over defects and different nature of adsorption are considered: physical adsorption, chemisorption and molecular, the type of adsorption for each defect is established.

Peculiarities of structural and optical properties of nanopowder metal oxides are given, including when the wavelength of luminescence excitation changes. The optimal wavelengths for excitation of visible luminescence lying in a wide range $\lambda = (250-385 \text{ nm})$ are revealed.

The spectra of Raman scattering of source and laser annealed ZnO and TiO_2 nanopowders are given.

The fourth section presents the results of experimental studies of structural, photoluminescent properties of complex nanopowder metal oxides. It was found that the typical diameter of the obtained ZnO / TiO_2 and ZnO / SnO_2 nanopowders is in the range of 30–100 nm. In the energy of dispersion spectrum of ZnO / TiO_2 and ZnO / SnO_2 nanopowders, peaks corresponding to the elements Zn, Ti (Sn) and O were observed without the presence of peaks corresponding to impurities and extraneous phases. Features of photoluminescent properties of nanopowder metal oxides ZnO, $ZnTiO_3$, Zn_2SiO_4 : Mn, $ZnGa_2O_4$, $ZnGdO_3$: Eu, incl. surface-doped with impurities Pt, Si, Ge in different gaseous media.

The nature of the gas sensor operation is proposed, which is based on the effect of transformation of the degree of adsorption into an electronic signal, the intensity of which corresponds to the number and variety of gas molecules adsorbed from the environment. To increase the efficiency of gas analysis, we have proposed an

improved scheme of a multi-sensor system, which includes a set of sensor (4x4) elements, a block analyzer based on a microcontroller, a CCD array and a UV source. On the basis of the conducted photoluminescent researches 16 most effective gas-sensitive nanopowder metal oxides of various modification which are characterized by high luminescent response in relation to various kinds of gas particles are selected.

The main feature of the sensor system we have built is the registration of the photoluminescent glow of the nanopowder metaloxide material adsorbed on it by gas particles. The results of photoluminescent studies made it possible to establish that during the adsorption of gases on nanopowder metaloxides there is a slight shift of the glow maxima with a significant change in their intensities. Therefore, it was proposed to register the change not of the intrinsic spectral characteristics of nanopowder materials, but of the colors of their luminescence, which change significantly during the adsorption of gases.

A program has been created that allows to recognize gas components by analyzing the nature of the glow of the matrix cells and established the efficiency of the constructed gas sensor system for the recognition and analysis of gases and mixtures. It is established that the change in the composition of the ambient gas leads to significant changes in the intensity of the photoluminescence spectrum and its deformation. The analysis of the obtained spectral characteristics of photoluminescence in air and y vacuum is carried out.

The influence of air humidity on the gas sensitivity of nanomaterials, which is significantly reduced at $\psi \geq 70\%$, has been established.

Keywords: zinc oxide, method of molecular dynamics, ReaxFF, method of density functional theory, photoluminescence, adsorption, gas sensor system.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Bobitski Ya.V., Bovhyra R.V., Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., Shevchuk V.N., **Venhryn Yu.I.** The Influence of Surface Doping on Adsorption Ability of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9, №5. P.05008(5pp).
2. Savka S.S., **Venhryn Yu. I.**, Serednytski A.S., Popovych D.I. Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes and Luminescence Properties of Zn-ZnO Core-Shell Nanostructures. *Jouranl of Nano- and Electronic Physics*. 2018. V. 10, №3. -P.03008(5).
3. R.V.Bovhyra, S.I.Mudry, D.I.Popovych, S.S.Savka, A.S.Serednytski, **Yu.I.Venhryn** Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing. *Applied Nanoscience*. 2019. V. 9, №5. P.775–780.
4. **Yu.I.Venhryn**, S.S.Savka, R.V.Bovhyra, V.M.Zhyrovetsky, A.S.Serednytski, D.I.Popovych Obtaining, structure and gas sensor properties of nanopowder metal oxides. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 35, №4. P. 588-594.
5. Савка С.С., **Венгрин Ю. І.**, Середницький А.С., Попович Д.І. Моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка». *Журнал Фізичних Досліджень*. 2019. Т. 23, № 2. С. 2603(6).
6. Lazoryk I.V., Popovych I.D., **Venhryn Yu.I.**, Savka S.S., Bovhyra R.V., Serednytski A.S., Mudry S.I. Peculiarities of photoluminescence in gas ambient of doped ZnO nanopowders. *Applied Nanoscience*. 2020. V. 10. P. 5003–5008.
7. **Венгрин Ю.І.**, Попович Д.І., Середницький А.С. Фотолюмінісцентні властивості наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка» при адсорбції газів. *V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Київ, Україна, 1-2 грудня, 2016)*. Тези Наук. конф. Київ. 2016.
8. Попович Д.І., Середницький А.С., Бовгира Р.В., Савка С.С., **Венгрин Ю.І.** Газосенсорна система. *Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ. Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного*. 2017. Р.283-284.

9. Ostafiychuk B.K., Bovgyra R.V., Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., **Venhryn Y.I.** Obtaining, Structure and Physicochemical Properties of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors. *XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems*. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. 2017. P.240.
10. Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., **Venhryn Y.I.** Photoluminescent Properties of the Complex Metal Oxide Nanopowders. *E-MRS 2017 Spring Meeting. Symposium N: Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device*. E-MRS. 2017.
11. Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., **Venhryn Y.I.** Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing. *5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017)*. Abstract Book. Kiev: Burlaka. 2017. P.341.
12. **Venhryn Y.I.**, Bovgyra R.V., Savka S.S., Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescent properties of doped ZnO nanopowders for gas sensors. *6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27 - 30 August, 2018)*. Abstract Book. Kiev: Burlaka. -2018. P.522.
13. Бовгира Р.В., **Венгрин Ю.І.**, Жировецький В.М.,Павлюк В.С., Попович Д.І., Савка С.С., Середницький А.С. Газосенсорна система на основі нанопорошкових матеріалів. *Науково-технічна конференція «Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ» (Львів, Україна, 17-18 травня, 2018)*. -Збірник тез доповідей. Львів: АСВ. 2018. С. 261.
14. **Venhryn Yu.I.**, Kolomys O.F., Luchechko A.P., Serednytski A.S., Popovych D.I., Strelchuk V.V. Optical Properties of ZnO and TiO₂ Nanopowders, Obtained by Pulsed Laser Reactive Ablation. *E-MRS Spring Meeting, Symposium N: Nanostructures for phononic applications*. (Strasbourg (France), 18-22 June, 2018). OWIJ7.

15. **Venhryn Y.I.**, Savka S.S., Bovgyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Serednytski A.S., Popovych D.I. Obtaining, Structure and Gas Sensors Properties of Nanopowder Metal Oxides. *XVII International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems*. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. 2019. P. 28.
16. **Venhryn Yu.I.**, Savka S.S., Bovhyra R.V., Serednytski A.S., Popovych D.I. The peculiarities of doped ZnO nanopowders luminescence in gas. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 (Lviv, Ukraine, 27 - 30 August, 2019)*. 2019. P. 416.
17. **Venhryn Yu.I.**, Pawluk. V.S., Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescence in gas of (Ca) Mg-doped ZnO nanopowders. *8th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2020 (Lviv, Ukraine, 26 - 29 August, 2020)*. 2020. P.365.

ЗМІСТ

стор.

РОЗДІЛ 1 КРИСТАЛІЧНА БУДОВА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛООКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ	21
1.1. Особливості структури оксиду цинку	21
1.2. Кристалічна структура TiO_2	25
1.3. Моделювання процесів росту структури, морфології та електронних властивостей металооксидів нанокластерів	27
1.3.1. Моделювання процесів формування структури та морфології росту у нанокластерів	27
1.3.2. Моделювання процесів формування структури та електронних властивостей нанокластерів	29
1.4. Легування та власнодефектна структура металооксидів	30
1.4.1. Дефекти ZnO	30
1.4.2. Дефекти TiO_2	32
1.5. Синтез наночастинок	33
1.6. Особливості структури і люмінесцентних властивостей металооксидів	36
1.7. Побудова газосенсорних систем	40
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	43
2.1. Моделювання процесів росту нанопорошкових матеріалів методом молекулярної динаміки	43
2.2. Метод теорії функціоналу густини	45
2.3. Методика одержання напорошкових металооксидів та вивчення його структури	46
2.4. Дослідження фотолюмінесценції нанопорошків	50
2.5. Розділення отриманих спектрів люмінесценції за допомогою методу Аленцева-Фока	53
РОЗДІЛ 3 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ ТА СТРУКТУР ТИПУ «ЯДРО-ОБОЛОНКА»	60

3.1. Математичне моделювання процесів формування наночастинок з лазерної плазми методом молекулярної динаміки	60
3.2. Моделювання процесів формування наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка»	62
3.3. Моделювання методом молекулярної динаміки процесів адсорбції газів на поверхні нанопорошкових металооксидів	67
3.4. Моделювання структури і електронних властивостей нанопорошкового ZnO методом теорії функціоналу густини	73
3.5. Формування структури нанопорошкових металооксидів	84
3.6. Особливості оптичних властивостей нанопорошкових металооксидів	86
РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ	94
4.1. Структурні особливості складних нанопорошкових металооксидів	94
4.2. Фотолюмінесцентні властивості модифікованих ZnO і TiO ₂ в газах	98
4.3. Фотолюмінесцентні властивості складних металооксидів в газах	106
4.4. Особливості конструкції та елементної бази газосенсорної системи	110
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	119
ДОДАТКИ	132

ВСТУП

Актуальність теми. В умовах зростання забруднення навколишнього середовища промисловими викидами шкідливих газів, загрози терористичних небезпек зі застосуванням отруйних газів, контролю робочого середовища придатного для здорового функціонування людського організму виникає потреба у вдосконаленні засобів вимірювання хімічного складу газових середовищ і створення нових, вискоєфективних та недорогих сенсорів. На даний час, існуючі сенсорні системи дають змогу зареєструвати тільки обмежені кількості газових компонент при відносно невисокій чутливості, селективності та швидкодії. Практично відсутні малогабаритні ефективні полісенсори, селективно чутливі до широкого спектру газів одночасно і їх сумішей зі схемою обробки сигналів та малим енергоживленням. Особливістю даної роботи є комплексний підхід до розв'язання проблематики газової сенсорики, що полягає в застосуванні люмінесцентного методу для здійснення детектування адсорбованих газових частинок на нанопорошкових металооксидах, з використанням багатоканальної матриці. Одночасне вимірювання сигналів всіх датчиків і цифрова обробка інформації дають змогу визначати концентрації і рід одночасно багатьох газових частинок. Перспективними для цих цілей є металооксиди, зокрема, нанопорошкові матеріали на основі ZnO. Ці матеріали характеризуються досить високою адсорбційною здатністю до переважної більшості газів та є добрими люмінофорами.

З іншого боку, лише добре узгодження результатів математичного моделювання з одержаними експериментальними даними, дозволяє більш глибоко розуміти фізичні явища та процеси в досліджуваних матеріалах. А тому, головною метою виконання даної роботи стали фізико-математичне моделювання процесів формування структури, морфології росту і електронних властивостей нанопорошкових металооксидів та експериментальні методи дослідження оптико-спектральних та газосенсорних властивостей досліджуваних матеріалів, одержаних методом лазерної абляції.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційні дослідження виконані у відділі фізико-математичного моделювання низьковимірних систем Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України у рамках держбюджетних науково-дослідних тем: «Математичне моделювання та експериментальні дослідження процесів формування низькорозмірних твердотільних функціональних матеріалів з допомогою інтенсивних лазерних та іонних потоків» (2015-2017 рр., № держреєстрації 0115U003057), науково-технічних проектів: «Розробка та створення газосенсорної системи на основі низьковимірних металооксидів» (2015, № державної реєстрації 0115U002937), «Створення газового сенсора на основі матричних (4x4) нанопорошкових комірок з алгоритмом аналізу їх свічення для реєстрації сумішей газів» (2018 р. № держреєстрації 0118U001932), комплексної цільової програми НАН України «Грид-інфраструктура і грид-технології для наукових і науково-прикладних застосувань» (2017, 2018 рр.) та гранту НФДУ «Створення сенсорної системи на основі нанопорошкових матеріалів для реєстрації сумішей газів» (пр. №2020.01/0331, 2020-21 рр.).

Об'єкт дослідження: фізичні закономірності формування структури та люмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів в газах.

Предмет дослідження: взаємозв'язок між структурою, морфологією росту і фотолюмінісцентними властивостями нанопорошкових матеріалів придатних для використання в газовій сенсориці.

Мета і задачі дослідження: дисертаційного дослідження полягає у встановленні закономірностей процесів формування структури та люмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів для цілей побудови газосенсорної системи нового покоління.

Для досягнення поставленої мети сформульовані наступні завдання дослідження:

- математичне моделювання процесів формування структури,

морфології росту та електронних властивостей у нанокластерів ZnO, в т.ч. при адсорбції газів;

- встановлення закономірностей впливу власнодефектної структури на електронні властивості нанопорошкового ZnO при адсорбції газів;
- виявлення процесів формування електронної структури на оптичні властивості нанопорошкового ZnO, в т.ч. при адсорбції газів;
- встановлення закономірностей фотолюмінесцентних властивостей легованих наноструктур на основі ZnO в газових середовищах;
- визначення фізико-технологічних закономірностей побудови багатoelementної матричної системи (4x4) для створення газового сенсора нового покоління.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених задач і досягнення кінцевої мети дисертаційної роботи використовувався комплекс взаємодоповнюваних теоретико-експериментальних методів досліджень: математичне моделювання методами молекулярної динаміки та теорії функціоналу густини, X-променева малокутова дифрактометрія, растрова та просвітлювальна електронна мікроскопія, енерго-дисперсійний аналіз, Раманівська спектроскопія, комплекс оптичного і люмінесцентного спектрального аналізів та статистична обробка експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів. Робота носить цілісний та оригінальний характер, оскільки передбачає математичне моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування морфології росту і адсорбції газів на поверхні нанопорошкових металооксидів, а також моделювання структури, електронних і газоадсорбційних властивостей нанопорошкового ZnO методом теорії функціоналу густини. На їх основі та з використанням комплексу експериментальних досліджень структури і газосенсорних властивостей нанопорошків, дозволило отримати цілісні результати по встановленню особливостей їхньої кристалічної структури та люмінесцентних властивостей при адсорбції газів. У дисертаційній роботі

вперше отримано такі наукові результати:

1. З використанням методу молекулярної динаміки проведено моделювання процесів окиснення цинку та формування структур Zn-ZnO типу “ядро-оболонка”. Встановлено, що структура, форма і товщина оксидного шару отриманих частинок перебуває у безпосередній залежності від початкової концентрації кисню і початкової температури системи. Виявлено, що при зростанні початкової концентрації кисню товщина оксидного шару збільшується до певної межі. При цьому утворені нанокластери в основному зберігали свою структуру ядра, а структура оболонки зазвичай була аморфною.
2. Встановлені закономірності процесів адсорбції молекул газів (O_2 , CO , NO_2 , NH_3) на поверхні нанокластерів із різними точковими дефектами (вакансія кисню (V_O), вакансія цинку (V_{Zn}), антивузловий дефект кисню (O_{Zn}), антивузловий дефект цинку (Zn_O)) на електронні властивості «магічних» нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$.
3. Виявлені закономірності фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів на основі ZnO, TiO_2 , лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками Pt, Si, Ge у різних газових середовищах.
4. Встановлено характер впливу різних газових середовищ на люмінесцентні властивості складних нанопорошкових матеріалів ZnO/TiO_2 , ZnO/SnO_2 , $Zn_2SiO_4:Mn$, $Zn_2SiO_4:Ti$, $ZnGa_2O_4$, $ZnGdO_3:Eu$ при зміні газового середовища, де спостерігається деформація спектрів свічення зі зміною їх інтенсивностей.
5. Встановлені фізико-технологічні закономірності і засади побудови багатoelementної матричної системи (4x4) для створення газового сенсора нового покоління.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати проведених досліджень можуть бути покладені в основу розробки нових

прогресивних способів створення нанопорошкових металооксидів з використанням лазерної реактивної технології для цілей опто-наноелектроніки та газової сенсорики. Встановлені фізико-технологічні засади характеру впливу газового середовища на фотолюмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів, що дозволило спрогнозувати створення функціонально важливих елементів для газосенсорної системи та побудувати багатоелементну матричну систему (4x4) газового сенсора нового покоління.

Особистий внесок здобувача.

Постановка задач, аналіз результатів дослідження, підготовка статей, тез та доповідей на конференціях, формулювання висновків і положень, які складають суть дисертації, сформульовані дисертантом спільно з науковим керівником зав. відділом, доктором ф.-м.н., проф. Поповичем Д.І.. У роботах [1,3,4,6,8-17] дисертантом особисто проведені теоретико-експериментальні дослідження структури та фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів на основі ZnO у різних газових середовищах і прийнято участь в обговоренні отриманих результатів та їхньої інтерпретації. У роботах [2,5,7] автору належить участь в обговоренні та інтерпретації процесів формування морфології росту, структури нанокластерів ZnO та наноструктур типу «ядро оболонка». Основні результати дисертаційної роботи доповідалися особисто автором на наукових конференціях і семінарах.

Апробація результатів дисертації. Наведені результати досліджень доповідались та обговорювались на: 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017), 6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27 - 30 August, 2018), XVII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2019), 7th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2019) (Lviv, Ukraine, 27 - 30 August, 2019), 8th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2020) (Lviv,

Ukraine, 26 - 29 August), конференціях молодих вчених «Підстригачівські читання» (Львів, Україна, 2017-2019), наукових семінарах відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені у 17 наукових публікаціях, серед яких 6 наукових статей, опублікованих у профільних реферованих журналах, які індексуються міжнародними наукометричними базами SCOPUS/ WoS [1-6].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Рукопис роботи викладений на 146 сторінках друкованого тексту містить 75 малюнків, 6 таблиць та 131 бібліографічних джерел.

РОЗДІЛ 1

КРИСТАЛІЧНА БУДОВА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛООКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

У даному розділі наведені літературні дані про нанопорошкові металооксиди на основі ZnO, TiO₂ та складних сполук. Розглянуто їх кристалічну структуру, різні типи дефектів, фотолюмінесцентні та інші властивості. У кожному пункті наведено узагальнену думку авторів та їхній критичний аналіз.

1.1. Особливості структури оксиду цинку

Оксид цинку привертає підвищену увагу, що обумовлено широким спектром застосування цього матеріалу. Він використовується як базовий матеріал для створення світловипромінюючих діодів, електронно-променевих трубок, приладів електролюмінесценції, газових сенсорів та ін. [17-20]. Також, завдяки досить великому значенню ширини забороненої зони (33) ($E_g=3,3$ eV), оксид цинку може застосовуватися як детектор ультрафіолетового випромінювання.

Однією з важливих переваг ZnO є досить велика енергія зв'язку екситона (60 meV), що дозволяє отримувати ефективну екситонну люмінесценцію при кімнатній температурі. Широке використання ZnO в мікро - та оптоелектроніці обумовлюється його унікальними фізичними властивостями, деякі з них наведені в таблиці 1.1.

Оксид цинку може кристалізуватися у двох основних кристалічних структурах: кубічній - типу цинкової обманки (сфалерит ZB) і гексагональній (вюрцит W), яка є стабільною при низьких температурах [21]. Форма сфалериту може бути стійкою при епітаксійному нанесенні ZnO на підкладки з кубічної ґратки. Крім того, оксид цинку може кристалізувати в структурі кам'яної солі при тиску близькому до 10 ГПа. На рис. 1.1 наведено кристалічна ґратка ZnO. У кубічній та гексагональній структурах атом цинку тетраедрично оточений чотирма атомами кисню і, навпаки.

Таблиця 1.1

Кристалічні властивості оксиду цинку [21-24].

Характеристика		Значення
Ширина забороненої зони (E_g), eV		3,37
Ефективні маси	m_n	0,19 m_e
	m_p	1,44 m_e
Коефіцієнт термічного розширення, (300 K)	α_a	4,75
	α_c	2,92
Іонність за Філіпсом		0,616
Тип провідності		n
Діелектрична проникність, ϵ		9,0
Рухливість електронів, $cm^2 / V \cdot s$		$1,0 \cdot 10^2$
Густина, ρ , $kg \times m^{-3}$		5,6769
Спорідненість до електрона, eV		4,5
Температура плавлення, T_n , K		1975,0

Стійкість тієї або іншої фази детермінується умовами отримання монокристалів, присутністю домішок і відхиленням складу матеріалу від стехіометричного у бік надлишку металу або халькогену. Так, надлишок металу у ґратці стабілізує гексагональну фазу, тоді як надлишок халькогену – кубічну. Для оксиду цинку, як і для більшості напівпровідників групи A_2B_6 , є характерним змішаний іонно-ковалентний тип зв'язку, який пояснює сильні п'єзоелектричні властивості матеріалу.

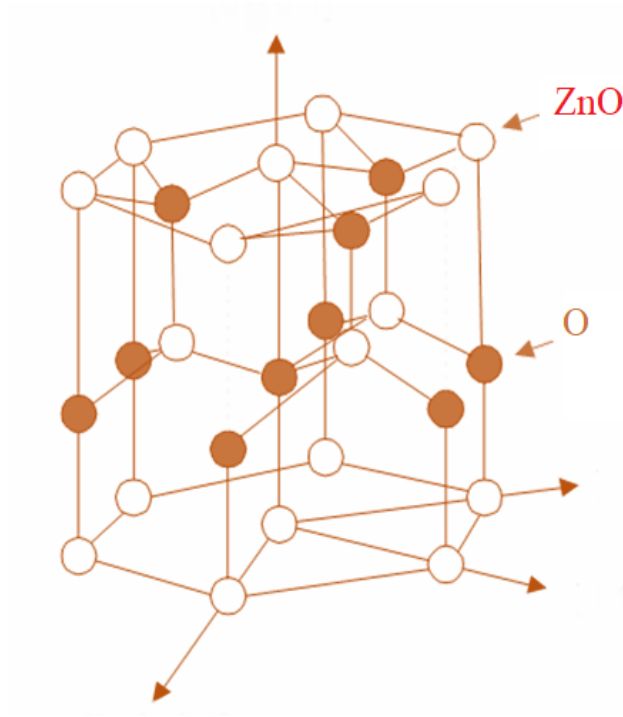


Рис 1.1. Елементарна комірка гексагональної (вюрцитної - *W*) фази сполуки ZnO [19,21].

Нелегований матеріал має *n*-тип провідності. Співвідношення *c/a* для цього матеріалу складає 1,602, що є близьким до ідеального значення для гексагональної комірки *c/a* ~ 1,633.

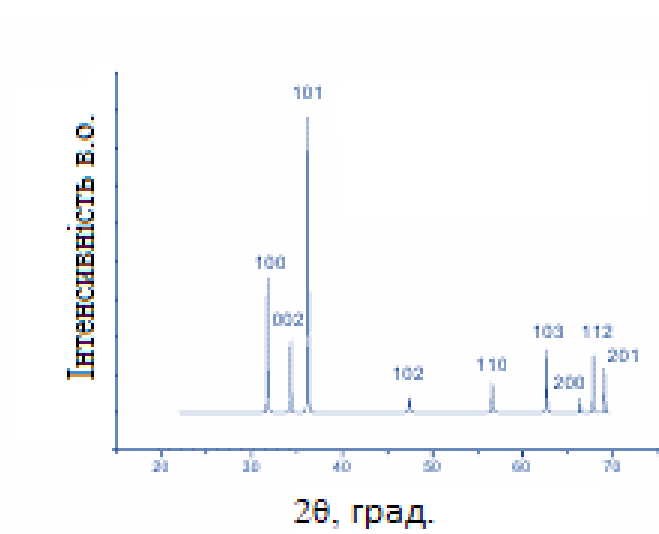


Рис. 1.2. Дифрактограма від шихти ZnO.

На рис. 1.2 наведений спектр рентгенівської дифракції від порошку ZnO [18]. Найбільш інтенсивними рефлексами, характерними для ZnO, є: (100), (002), (101).

Оксид цинку є прямозонним напівпровідником (рис. 1.3), у якого абсолютні екстремуми зон провідності та валентної зони співпадають у k -просторі (k - хвильовий вектор електрону) і знаходяться у точці Γ – центрі зони Брілюєна, завдяки чому відкриваються широкі перспективи для створення джерел та приймачів видимого та ультрафіолетового світла [18, 23-25]. Ця властивість матеріалу обумовлює високу ефективність міжзонної випромінюючої рекомбінації електронів та дірок, а також генерації електронно-діркових пар при поглинанні світла. Як відомо, в напівпровідникових лазерах наявність «прямих зон» необхідна принципово.

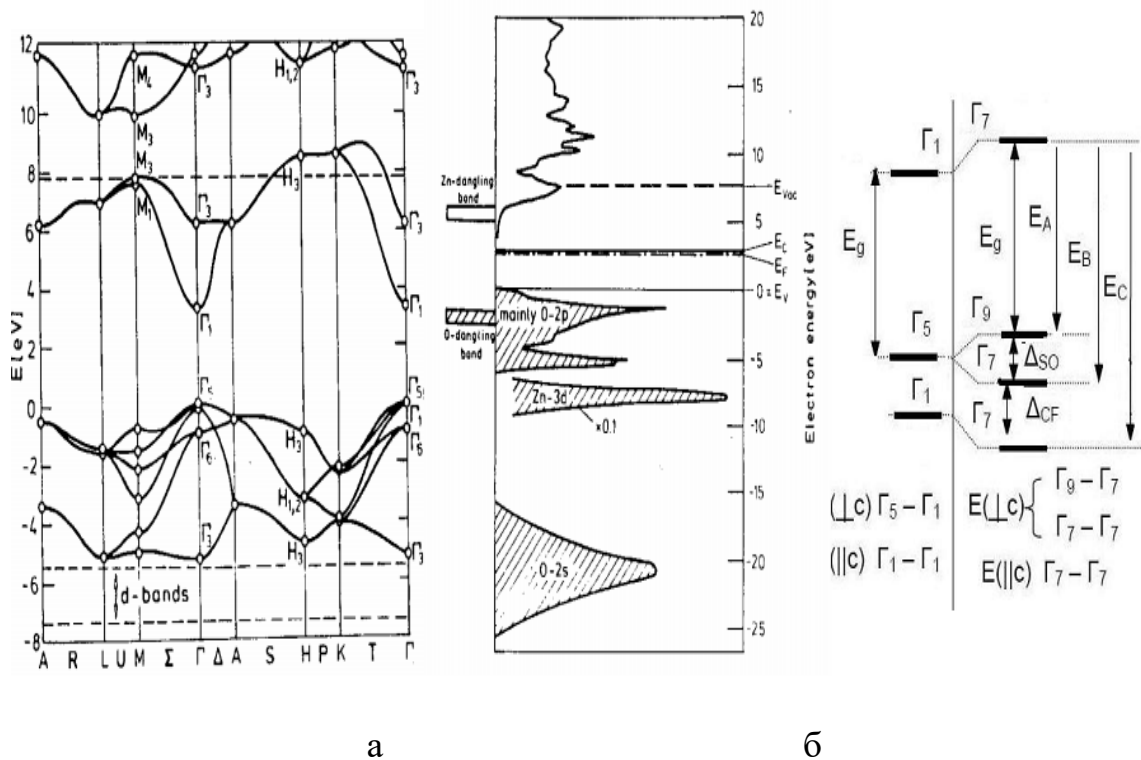


Рис 1.3. Зонна структура (а), густина станів (б) та розщеплення валентної зони завдяки спин - орбітальній взаємодії (Δ_{SO}) та взаємодії з кристалічним полем матеріалу (Δ_{CF}) (с) в ZnO [18].

При температурі 4.2 К енергетичні щілини між ними і зоною провідності (Γ_7) складають: $E_A = 3,437$ еВ, $E_B = 3,442$ еВ, $E_C = 3,481$ еВ [18].

Велика ширина забороненої зони матеріалу ($E_g=3,37$ еВ, 300 К) та високі значення рухливості електронів роблять ZnO дуже привабливим для створення оптоелектронних приладів та газових сенсорів.

1.2. Кристалічна структура TiO_2

Діоксид титану (TiO_2) є одним з перспективних матеріалів серед прозорих провідних оксидів. Тонкі плівки TiO_2 використовуються у різних фотоелектричних пристроях завдячуючи високому коефіцієнту пропускання світла у видимому діапазоні, великому значенню показника заломлення, а також широкому діапазону значень питомого електричного опору і стабільності параметрів у часі та високій хімічній стійкості. В той же час, діоксид титану є дешевим матеріалом, який не шкодить навколишньому середовищу [26, 27].

Існує три стійкі фази діоксиду титану: рутил (тетрагональна структура $a = b = 4,584\text{\AA}$, $c = 2,953\text{\AA}$), анатаз (тетрагональна структура $a = b = 3,784\text{\AA}$, $c = 9,502\text{\AA}$) та брукіт (ромбоїдальна структура $a = 5,436\text{\AA}$, $b = 9,166\text{\AA}$, $c = 5,135\text{\AA}$) [26, 27]. Перші дві фази представляють практичний інтерес і є об'єктом інтенсивних досліджень. Елементарні комірки представлені на рис. 1.4.

На рис. 1.1.5 представлено фазову діаграму $\text{Ti} - \text{O}$, з якої видно велику кількість стійких фаз діоксиду титану з різними кристалічними структурами. Очевидно, що TiO_2 може легко переходити в вищі оксиди. Зміна вмісту атомів кисню у вихідному матеріалі спричиняє утворення забарвлених центрів, що проявляється у зміні кольору кристалів TiO_2 від початкового прозорого до темно синього.

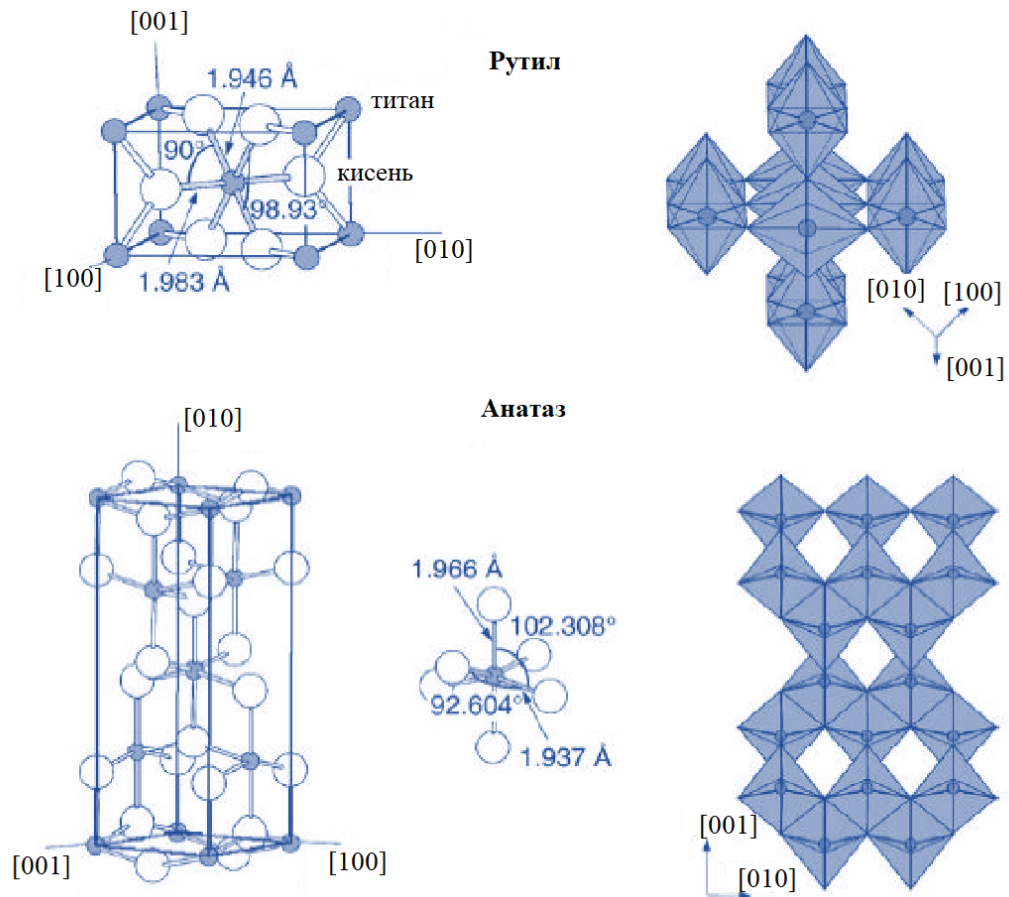


Рис. 1.4. Кристалічна структура TiO_2 [26].

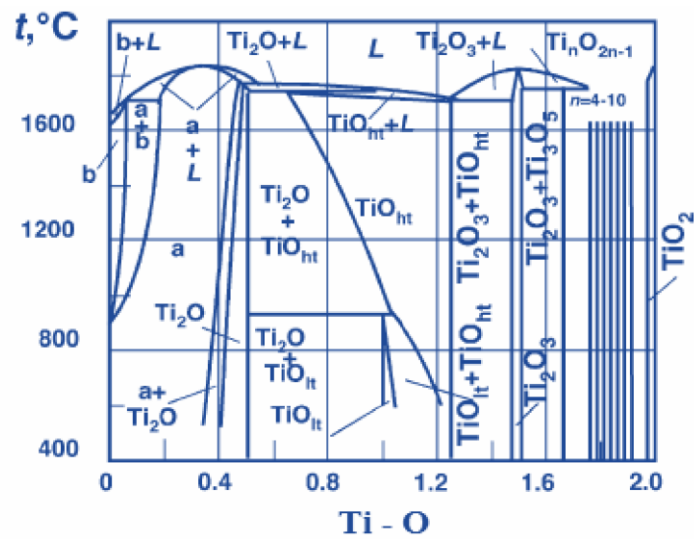


Рис. 1.5. Фазова діаграма системи $Ti - O$ [27].

1.3. Моделювання процесів росту структури, морфології та електронних властивостей металооксидів нанокластерів

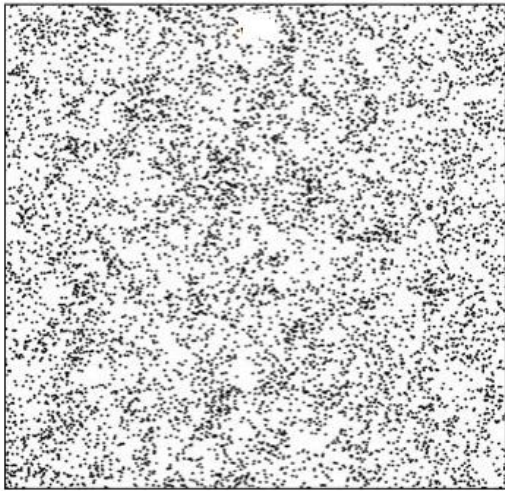
З огляду на активний розвиток лазерних технологій синтезу постає питання вивчення впливу основних параметрів (температури, щільності розподілу атомів у газовому середовищі, і т. д.) на зовнішню форму наночастинок та їхні структурні та фізико-хімічні властивості. Зокрема, використання методу математичного моделювання дозволяє дослідити процеси синтезу наночастинок при конденсації з газової фази.

1.3.1. Моделювання процесів формування структури та морфології росту у нанокластерів

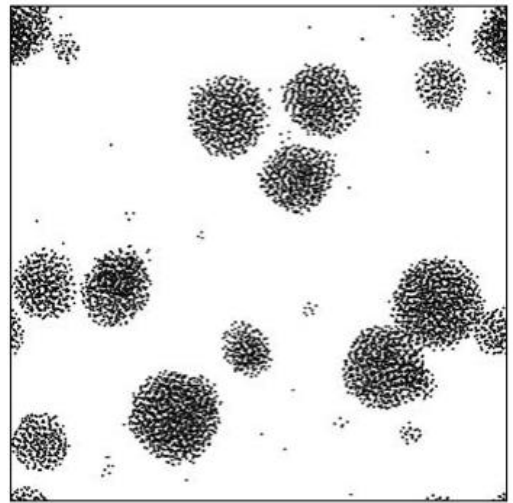
В розглянутій літературі автори [28-32] досліджують саме поведінку наночастинок та процеси формування за газової фази. Також були вивчені механізми формування нанокластерів залежно від початкових умов формування. У роботі [28] досліджують моделювання процесів конденсації гарячих крапель Ni з газової фази із подальшою кристалізацією та агломерацією (рис. 1.6). Авторами встановлено, що домінуючим механізмом росту є агломерація кристалізованих частинок, а форми змодельовуваних співпадають з експериментально вирощеними наночастинами Ni. Аналогічно представлені результати еволюції структури та морфології росту наночастинок при спіканні за 600 K і, відповідно, 900 K. У двох наведених випадках вигляд в початковий момент і вигляд між агломерованими частинками зникає, а сама форма відрізняється за рахунок різної швидкості дифузії.

Також, автори в роботі [29] продемонстрували результат моделювання еволюції нанокластерів у лазерному абеляційному потоці з різними початковими умовами: температура, концентрація. Отримані результати дають змогу вважати, що саме висока концентрація частинок спричинює високу швидкість зіткнень, яка впливає, відповідно, на конденсацію утворення кластерів, випаровування частинок. Розрахунки показують, що еволюція великих кластерів у лазерному абеляційному потоці, а саме вплив зіткнень та

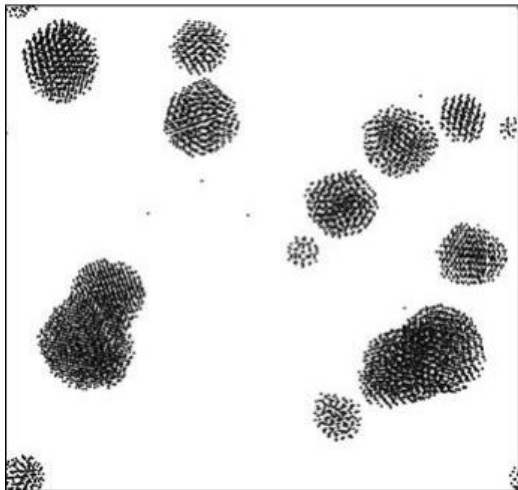
розташування в більш холоднішій та щільнішій частині факелу (блище до мішені).



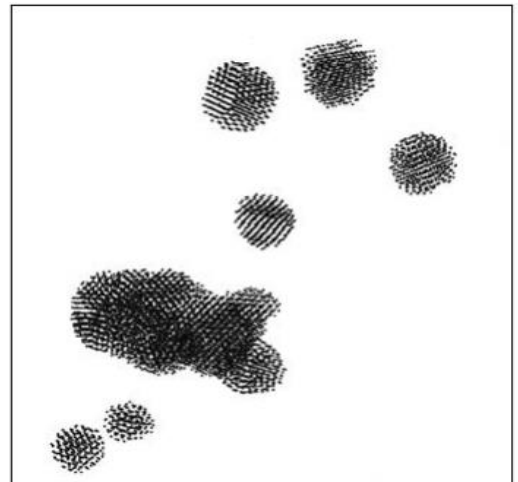
а) $t=5\text{пс}$, $T=5850\text{K}$



б) $t=0,2\text{нс}$, $T=1300\text{K}$



в) $t=0,42\text{нс}$, $T=300\text{K}$



г) $t=3,0\text{нс}$, $T=77\text{K}$

Рис. 1.6. Еволюція наносистеми з часом [28].

Зокрема, автори [30] провели моделювання методом молекулярної динаміки процесів зародження та росту кластерів міді у аргонному середовищі при різній концентрації і, відповідно, температурах у системі. Автори навели залежності часу утворення критичного зародка і швидкості подальшого

зростання кластерів відносно концентрації мономерів та температури. Також провели перевірку основ класичної теорії нуклеації та вироблені рекомендації щодо використання отриманих результатів молекулярно-динамічного моделювання для подальшого використання у методах динаміки суцільного середовища.

1.3.2. Моделювання процесів формування структури та електронних властивостей нанокластерів

Інформація про електронну структуру є ключем для розуміння властивостей матеріалів і явищ, які в них відбуваються. Електрони не тільки служать тим з'єднувальним середовищем, що зв'язує ядра в твердих тілах, рідинах і молекулах, але, також, відповідають за широкий спектр електричних, оптичних і магнітних властивостей речовин. Основний стан електронної системи визначає такі характеристики, як енергія зв'язку, рівноважна атомна геометрія, пружні постійні, зарядова густина, магнітний порядок, статичні діелектричні і магнітні сприйнятливості, атомні коливання та ін. Збуджені електронні стани, в свою чергу, визначають теплопровідність, електропровідність, оптичні властивості тощо. Таким чином, уміння обчислювати електронну структуру дозволяє отримувати інформацію про низку властивостей досліджуваних систем.

Для розв'язку складної багатеелектронної квантово-механічної задачі існує два типи підходів: метод Гартрі-Фока (ГФ) і теорія функціоналу густини (ТФГ). Традиційна схема методу ГФ основана на повній хвильовій функції у вигляді одного детермінанта Слейтера. Обмінна взаємодія трактується точно, але кореляційні ефекти не враховуються. Останні можуть бути включені в більш складних підходах, таких як конфігураційна взаємодія, але вони вимагають набагато більше затрат машинного часу. Як наслідок, застосування цього методу можливе тільки для вивчення малих систем, які містять кілька десятків атомів. Альтернативною схемою є ТФГ, яка зазвичай використовується для розрахунку електронної структури складних систем, що

містять багато атомів, таких як великі молекули або тверді тіла.

1.4. Легування та власнодефектна структура металооксидів

В цьому параграфі робиться спроба узагальнити експериментальні і теоретичні знання ролі дефектів та домішок в управлінні оптичними та електричними властивостями ZnO , TiO_2 . Адже, розуміння цих питань є досить важливим для інтерпретації та встановлення можливостей функціонування приладних структур.

1.4.1. Дефекти ZnO

У як відомо, [33] що при рості ZnO майже завжди утворюється n -тип, і вимірювання температурно-залежного ефекту Холла, як правило, показало енергію донорів від 30 до 70 меВ. Оскільки більшість зразків вирощують в цинкозбагачених умовах, в минулому завжди було природнім припустити, що домінуючим донором був або виведений кисень - вакансія V_O , або виведений Zn - міжвузловий дефект Zn_I . У 2000 році цей висновок був оскаржений Коханом та ін., які теоретично показали, що обидва V_O і Zn_I мають високі енергії утворення в n -типі ZnO , і що, крім, того, вони знаходяться глибоко, а не є приповерхневими донорами. Таким чином, був зроблений висновок про те, що ні вакансія кисню V_O , ні міжвузловий дефект Zn_I не можуть існувати в помірних кількостях, і, якщо навіть один або інший присутні, то їхня енергія іонізації була б занадто високою, щоб створювати вільні електрони. Інші теоретичні дослідження дали змогу зробити висновок, що насправді міжвузловий дефект Zn_I є більш приповерхневим донором, ніж глибоким. Цей висновок був зроблений на основі електронно-випромінювальних експериментів. Однак, висока енергія утворення міжвузлового дефекту Zn_I , яка згадувалась раніше, буде обмежувати його здатність впливати на провідність матеріалу n -типу. Крім того, в 2000 році, визнання V_O і Zn_I в якості домінуючих донорів в чистому ZnO було ще більш оскаржене Ван де Валлем [34], теоретичний результат якого показав, що H_2 завжди є донором, який легко

іонізується і має малу енергію утворення. Таким чином, Ван де Валле припустив, що саме цей донор, ймовірно, буде домінуючим в матеріалах ZnO , які піддавались фоновому газу H_2 під час росту.

Крім H_2 є ще кілька інших донорів, зокрема, елементи III групи Al , Ga , In [33-35]. які легко заміщають Zn , і кожен з них може бути включений в дуже великих концентраціях ($> 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Справді, особливості спектрів фотолюмінесценції, які відповідають Al , Ga , або In спостерігаються майже в кожному зразку оксиду цинку, хоча фотолюмінесценція не є кількісною.

Елементи VII групи, зокрема F і Cl , як відомо, мають донорну активність у ZnO . Також, можливо, що елементи IV групи, такі як C , Si , Ge можуть бути електрично активними як донорами, так і акцепторами. До цих пір, всі зазначені дефекти були малими, і кваліфікуються, як точкові дефекти. Тим не менш, також присутні більш значніші дефекти. Наприклад, багато зразків ZnO містять лінійні та поверхневі дефекти.

Точкові дефекти донорного типу.

Як згадувалося раніше, переважаючий тип природи дефектів ZnO , як правило, був віднесений до властивих донорних дефектів. В даний час відомо, що H_2 , поряд з елементами III групи Al і Ga є основними донорами, які можуть внести значний внесок у провідність оксиду цинку.

У відповідності з теорією вакансія O утворює глибокий донорний стан. Відповідно до експериментів електронного парамагнітного резонансу було продемонстровано глибокі стани, пов'язані з вакансією оксигену V_O . З іншого боку, спектроскопія анігіляції позитронів (PAS) припускає, що дрібна вакансія V_O може також існувати.

Крім того, Zn_I і V_O , також повинні бути донорами, хоча є деякі розбіжності серед теоретиків [34]. У будь-якому разі, зараз мало переконливих доказів для будь-якої оптичної або електричної активності викликані оксидом цинку.

Точкові дефекти акцепторного типу.

Відповідно до теорії [35], O_I та V_{Zn} повинні вести себе як акцептори, а V_{Zn} ,

принаймні повинні бути поширені в n -типі ZnO . Експериментально мало відомо про O_I які можуть існувати в обох тетраедричних і октаедричних позиціях. Тим не менш, багато чого відомо про вакансію цинку V_{Zn} тому що, як негативно заряджена вакансія, вона може легко захоплювати позитрони [35]. Тут електронне опромінення було використане для створення великої концентрації вакансій цинку V_{Zn} і тим самим сприяло створенню власних PAS відбитків.

1.4.2. Дефекти TiO_2

Структура кристалів з вакансіями кисню TiO_{2-x} є досить складною з різноманітними типами дефектів, таких як двічі заряджені вакації кисню, Ti^{3+} і Ti^{4+} атоми впровадження, двохвимірні дефекти. Дефектна підсистема змінюється разом з вакансіями кисню, що залежать від температури, тиску газу, домішок і так далі. Незважаючи на численні дослідження, не вдається однозначно відповісти на запитання, який з типів дефектів є домінуючим у тій чи іншій області вакансій кисню. Показано, що домінуючий тип дефектів – це атоми впровадження титану у області від $TiO_{1,9996}$ до $TiO_{1,9999}$ (від $3,7 \cdot 10^{18}$ до $1,3 \cdot 10^{19}$ вакантних атомів кисню на один кубічний сантиметр). Варто відмітити, що дефектна підсистема вакансій атомів кисню сильно впливає на оптичні та електричні властивості TiO_2 [36-38].

При накладанні зовнішньої напруги спостерігається міграція кисневих вакансій по поверхні зразка. Відпал вакантних зразків у атмосфері водню призводить до зменшення кількості вакансій.

Крім термічного відпалу, існують й інші механізми формування вакансій кисню у діоксиді титану, зокрема бомбардування високоенергетичними електронами (300 кеВ). Внаслідок такої обробки дефектна система вакансій кисню має дещо складніший характер.

Дефекти також утворюються за допомогою освітлення УФ випромінюванням, але відсутня інформація про структуру дефектної підсистеми утвореної таким методом. Установлено [37], що розпилення TiO_2 високоенергетичними іонами призводить до формування вакансій кисню.

Бомбардування іонами утворює дефекти кристалічної структури, тому після іонного бомбардування необхідно проводити відпал у високому вакуумі для зняття внутрішніх напружень та зменшення концентрації генерованих кисневих вакансій.

1.5. Синтез наночастинок

Одним з найбільш поширених методів синтезу наночастинок вважається лазерний, який полягає в опроміненні лазером металевої мішені, розташованої у певному середовищі: рідина [39,40], вакуум [41], газ [42]. Коли досягається порогове значення щільності потужності, тоді відбувається лазерна абляція (матеріал видаляється з поверхні мішені матеріалу лазерним випромінюванням). З практичної точки зору, варто використовувати короткі імпульси високої інтенсивності, при цьому кажуть про імпульсну лазерну абляцію [43].

Серед багатьох методів отримання нанопорошків у тому числі з допомогою CO_2 лазера, а саме при випаровуванні мішеней металооксидів [44]. Але у згаданому способі отримання нанопорошків немає чіткого контролю складу активного газу, тиску, і, як наслідок, не можна формувати складні нанопорошкові матеріали та бар'єрні структури при лазерній абляції. Зокрема, для випаровування прозорих мішеней оксидів металей потрібно використовувати CO_2 – або ексімерні лазери, що накладає обмеження на використання традиційних доступніших і дешевших лазерів, які працюють у видимій та ближній інфрачервоній областях спектру.

Сам процес формування наночастинок при лазерній абляції насамперед пов'язаний з еволюцією утвореного плазмового факела. Проте у даному процесі можна виділити три основні етапи: генерація частинок (рис. 1.7 а), їх трансформація (рис. 1.7 б,в) та конденсація (рис. 1.7 г).

При умовах сильного поглинання мішенню лазерних імпульсів наносекундної і більшої тривалості, домінуючими при абляції є теплові механізми, а саме, випаровування речовини та термоіндуковане викидання

крапель розплаву із поверхні зразка [45,46]. Домінування термічних процесів на етапі генерації можна пояснити взаємодією фононів з коливними та електронними модами матеріалу. За випадку, коли поглинання припадає на передній фронт імпульсу, має місце швидке зростання температури в області поглинання, що призводить до поверхневого кипіння та випаровування [45]. Частинки, які вирвалися з поверхні матеріалу утворюють паровий факел, який розширюється та взаємодіє з середовищем, за рахунок зовнішнього тиску відбувається відштовхування газу від мішені та продовжується нагрів компонентів факела лазерним випромінюванням. При умовах, коли поглинання матеріалом енергії який випарувався, відбулось з того ж самого імпульсу, що викликало випаровування, тоді мова іде про внутріімпульсне поглинання [45].

За умови досягнення критичної температури парового факелу, відбувається його іонізація та перетворення у плазмовий факел. Даний факел складається в основному іонізованих компонентів мішені та електронів, та певної кількості нейтральних атомів, але речовина між факелом та мішенню знаходиться у рідкому або газоподібному стані [45].

Утворення факелу в пікосекундний проміжок часу зумовлює на етапі трансформації і подальший вплив наносекундних та довших імпульсів (рис. 1.7 б,в) [45,46]. Поглинання мішенню енергії не припиняється, що зумовлює подальший викид її компонентів, як наслідок призводить до розширення факела, при чому нагрів плазми далі відбувається за рахунок фотон-електронної взаємодії з подальшою передачею енергії іонів при зіткненнях. Як наслідок спостерігається зростання концентрації компонентів факела, його об'єму і температури, відбувається виштовхування факела від поверхні за рахунок реактивного тиску віддачі (рис. 1.7 в), та винос матеріалу з поверхні, з утворенням кратера.

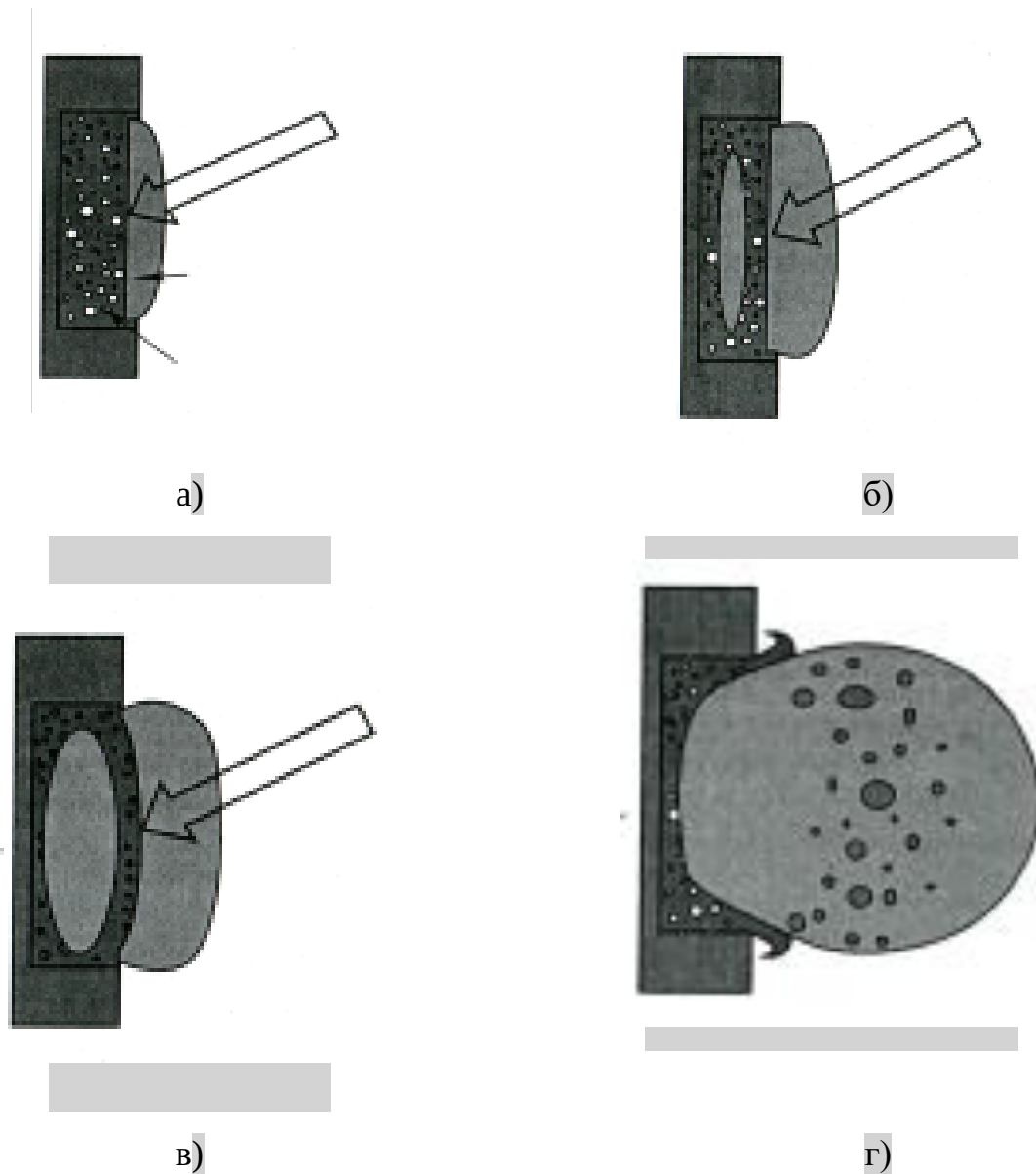


Рис.1.7. Схематичне представлення розвитку процесу кипіння при імпульсній лазерній абляції.

В кінцевому етапі процесу кипіння відбувається охолодження факела і конденсація його компонентів (рис.1.7. г). У більшості випадків частинки, які утворились в процесі абляції осідають на підкладку з формуванням тонкої плівки або подальшого збору та сепарації.

1.6. Особливості структури і люмінесцентних властивостей металооксидів

Оксид цинку (ZnO) як напівпровідник з великою шириною забороненої зони володіє цікавими оптичними та люмінесцентними властивостями. У ньому розрізняють в основному декілька чітких точок ФЛ – так звана зелена люмінесценція (ЗЛ), при певних умовах отримується жовта (ЖЛ) та червона (ЧЛ) люмінесценція [47,48]. Природа ЗЛ не дивлячись на вклику кількість досліджень залишається предметом для дискусій.

Для нанопорошкового ZnO характерна смуга ЗЛ з максимумом 2.5 eV (500nm), за яку відповідає діркова рекомбінація на вакансіях кисню V_O^+ [49]. Залежно від розміру наночастинок при 100 нм смуга люмінесценції спостерігається при 2.2 eV (555 nm), а центрами люмінесценції являються вакансії кисню V_O^{2+} , які рекомбінують при захопленні електрона із зони провідності (рис. 1.8, а)[50].

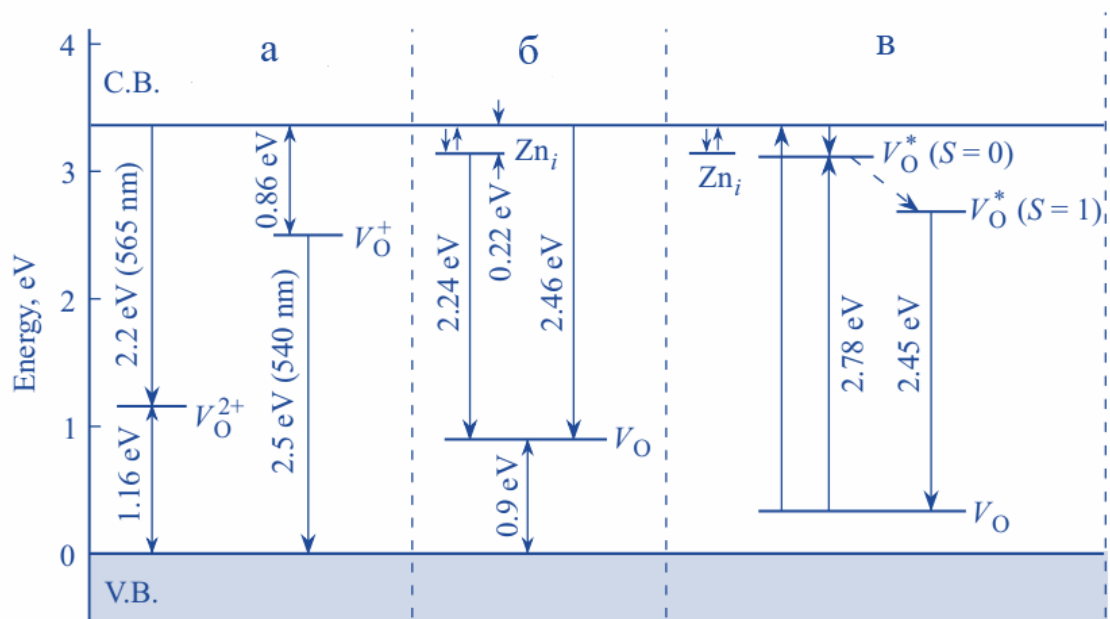


Рис. 1.8. Діаграма енергетичних рівнів ZnO та можливі електронні переходи, які відповідають за ЗЛ.

Переважаючими на границі зерен є вакансії у виді V_O^{2+} , а в об'ємі – у виді V_O^0 . Автори [49] вважають, що рівень V_O^0 - вакансій розташований на рівні 0,86

eV нижче дна зони провідності, а рівень V_0^{2+} - вакансій-на 1,16 eV вище вершини валентної зони. Також, зустрічались дві смуги люмінесценції з максимумом 506 нм, за яку відповідала діркова рекомбінація на V_0^+ - центрах в об'ємі матеріалу та 564 нм за яку відповідали електронні переходи на V_0^{2+} -центри в збідненій області матеріалу. Довгохвильові смуги зв'язані з поверхневим киснем (643 нм) або наявністю групи OH^- (580 нм) [51].

Також, на рис. 1.9, б, наведена схема переходів для міжвузлового цинку. Автори [52] стверджують що збудження ЗЛ відрізняється для енергії падаючих фотонів, менших ($h\nu < E_g$) і більше ($h\nu > E_g$) ширини забороненої зони. У першому випадку відбувається пряме збудження V_0 - центрів та взаємодія з донорами, у другому випадку - беруть участь електрони зони провідності, які переходять на збуджені триплетні рівні V_0 - центрів.

Модель вакансій кисню в якості центрів ЗЛ (рис. 1.8, в) авторами [53] була підтверджена методом оптичного детектування магнітного резонансу. Нейтральна вакансія кисню V_0^0 під впливом падаючого УФ випромінювання переходить у збуджений синглет - стан ($S=0$), і в подальшому релаксує в збуджений триплетний ($S=1$) стан, із якого проходить випромінювання центру (ЗЛ). Власне відмічено, що V_0^0 - центри є аналогом F-центрів, які присутні в іонних кристалах CaO , SrO , MgO . Також, вважається, що у триплет-синглет переходах може брати участь міжвузловий цинк Zn_i (рис. 1.8, в).

TiO_2 і ZnO є широкосмуговими напівпровідниковими матеріалами, що дозволяє розширити спектр застосування для самих матеріалів [54-59] чи у композитах ZnO-TiO_2 . Існують три сполуки в системі бінарних оксидів ZnO-TiO_2 , тобто Zn_2TiO_4 , ZnTiO_3 і $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ [60,61] серед яких ZnTiO_3 є перспективним кандидатом як мікрохвильовий діелектрик так використання у якості газового сенсора [62-75]. Також, має великий потенціал застосування в нелінійній оптиці і як люмінесцентний матеріал [76-78].

Стосовно оптичних властивостей ZnTiO_3 , TiO_2 показує ФЛ у видимому, або інфрачервоному діапазоні світла за рахунок вакансій кисню [79], а ZnO має явно виражену ультрафіолетову (УФ) смугу випромінювання 3,3 eV та відносну

широку видиму зелену емісію 2,3 eV, зелена емісія зумовлена кисневими вакансіями V_o , вакансіями кисню V_{Zn} та міжвузловим цинком Zn_i [80,81]. Відсутня чітка думка у літературних джерелах стосовно ФЛ чистого $ZnTiO_3$, за винятком традиційного легування $ZnTiO_3$ металами іонів [76-78]. $ZnTiO_3$ належить до структури лімоніту, яка є похідною структури корунда, Zn^{2+} і Ti^{4+} займають 2/3 октаедричних порожнеч, залишивши 1/3 октаедричними порожнинами, змушують відштовхуватись Zn^{2+} і Ti^{4+} та рухатись до сусіднього вільного місця. Іони кисню також злегка зміщуються від ідеалізованих гексагональних замкнених положень.

Дуже цікавим з погляду сенсорних властивостей являється матеріал ZnO/SnO_2 . Зокрема вже зроблено деякі дослідження із $ZnSnO_3$, що проявляв досить високу чутливість до етилового спирту [76,77], більш систематичні дослідження по газочутливості та адсорбційних властивостях даного матеріалу не є чітко вираженими.

SnO_2 напівпровідник n-типу провідності зі шириною забороненої зони $E_g=3,6$ eV при температурі 300 K. Даний матеріал привертає до себе велику увагу завдяки хімічній стійкості, помітній зміні питомого опору в газовому середовищі та високій енергії зв'язку 130 meV. Дані наноструктури особливо корисні у газових сенсорах і оптичних приладах.

Синтез та структурні характеристики SnO_2 більш інтенсивно почали досліджувати автори [79-81]. Завдяки своїм електричним та сенсорним властивостям [82-85] використання наноструктур у реальних пристроях швидко прогресує [86-91]. Але деякі фундаментальні питання, що стосуються оптичних властивостей досі залишаються не з'ясованими [92].

Оптичні вимірювання, такі як ФЛ, дуже корисні для визначення структури, дефектів і домішок у наноматеріалах. Було зроблено декілька спроб пояснити природу люмінесценції зокрема у SnO_2 при кімнатній температурі [92-97] у діапазоні 400-600 нм. Як правило, вважається, що свічення у даній області виникає за рахунок таких дефектів: міжвузлового олова та кисневих вакансій.

Серед розглянутої літератури мало дослідження область люмінесценції наноматеріалів ZnGa_2O_4 . Зокрема автори [98] розглядають спектри люмінесценції ZnGa_2O_4 одержаних при 295 К, які є корисними у створенні люмінесцентних екранів. Дослідження показують, що у спектрах катодолюмінесценції (КЛ) ZnGa_2O_4 , відпаленого у кисні, спостерігається смуга свічення з максимумом в області 2,85 еВ (435 нм). Для ZnGa_2O_4 , відпаленого в аргоні, до даної смуги додається також невелика смуга свічення з максимумом біля 1,75 еВ (705 нм). Після відновлення таких плівок в атмосфері водню спектр суттєво розширюється і в ньому крім смуги з максимумом 2,85 еВ проявляються дві інші смуги з максимумами біля 3,35 еВ (370 нм) і 2,38 еВ (520 нм). При цьому, інтенсивність у смузі свічення з максимумом 1,75 еВ суттєво зростає. У спектрах КЛ необроблених матеріалів спостерігаються смуги свічення з максимумами біля 2,70 еВ (459 нм), 2,30 еВ (539 нм) і 1,90 еВ (650 нм). При інших видах збудження у спектрах люмінесценції ZnGa_2O_4 спостерігаються ті самі смуги випромінювання, проте в іншій конфігурації, в залежності від виду збудження. Для прикладу, при рентгенівському збудженні виявляються дві смуги люмінесценції з максимумами біля 2,38 еВ (520 нм) і 2,50 еВ (495 нм). При фотозбудженні у максимумі збудження біля 5,05 еВ у спектрі люмінесценції проявляються дві смуги свічення з максимумами біля 2,50 еВ (495 нм) і 2,85 еВ (435 нм). Люмінесценція ZnGa_2O_4 в синій області спектру більшістю авторів [99-103] пов'язується з центрами самоактивації в октаедричних комплексах (GaO_6). Зокрема, її приписують до смуги перенесення заряду від оточуючих іонів O^{2-} , що октаедрично координують іон Ga^{3+} , до цього іону [99]. Результуючі енергетичні рівні октаедричної структури позначають їх спектроскопічними термами $^4\text{A}^2$, $^4\text{T}^1$, $^4\text{T}^2$ та ^2E [103]. Дослідження люмінесценції ZnGa_2O_4 залишає ряд невирішених наукових проблем, а саме поведінку даного матеріалу у різних газових середовищах.

У розглянутій літературі [104] автори досліджують матеріали ZnO з домішками Mg , які були виготовлені шляхом лазерної абляції металів. В основному спектр люмінесцентного випромінювання розташований у області

372 нм. Також, повідомляють, що спектр фотолюмінесценції 349 нм та 369 нм пов'язаний із концентрацією магнію. Інші області не досліджені належним чином, зокрема, 420 нм. Саме тому, даний матеріал привертає до себе підвищену увагу для дослідження видимого спектру.

Фотолюмінесцентні дослідження ZnO легованого благородними металами, а саме платиною та золотом у газових середовищах не дають чіткої інформації для дослідження у сенсориці. Зокрема, автори [105] описують що підвищення інтенсивність фотолюмінесцентного свічення можна за допомогою домішки Pt. А саме, вплив платиного покриття на чутливість до кисню, визначається процесами формування збідненого шару. Даний шар відіграє ключову роль у механізмі газочутливості. Характер формування збідненого шару визначається кисневмісними вакансіями ZnO і формуванням відповідних пасток для молекул кисню. Збільшення товщини збідненого шару призводить до меншої концентрації електронів шару ZnO. Киснева газoadсорбція пов'язана з ефектами електронної сенсibiliзації та результатом дії платини на вільні поверхневі зв'язки ZnO.

1.7. Побудова газосенсорних систем

Детектування наявності шкідливих газів у навколишньому середовищі на даний момент є дуже важливим. Виділяють, зокрема електрохімічні, термохімічні, калориметричні, спектроскопічні методи контролю. Також, актуальним є розроблення вбудованих систем у тих сферах, у яких для визначення в режимі реального часу тих або інших параметрів досліджуваної системи. Подібні системи є особливо цінними для моніторингу довкілля, в криміналістиці, діагностичному контролі стану промислових виробів та споруд, у військово прикладних цілях детектування токсичних газів.

Серед електронних сенсорів хімічного складу газового середовища найбільш широко застосовують сенсори резистивного типу, напівпровідникові (на основі МДП-структур), на основі п'єзоелектричних елементів і оптичні сенсори [106, 107,108]. Робота сенсорів резистивного типу ґрунтується на зміні

провідності, маси чи інших фізичних параметрів металооксидних чи полімерних плівок в результаті поглинання ними молекул певних речовин. Промислове значення мають сенсори, чутливі елементи яких збудовано на основі плівок SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , з яких найчастіше використовується оксид стануму. З метою підвищення чутливості металооксидної плівки до аналізованого газу, її підігрівають до декількох сотень градусів Цельсія.

Характер роботи напівпровідникового хімічного сенсора ґрунтується на ефекті трансформації ступеня адсорбції в електронний сигнал, який відповідає кількості й різновиду газових частинок, адсорбованих з навколишнього середовища. Електронний сигнал відображає властивості напівпровідникового адсорбента при появі на його поверхні детектованих газових частинок. Адсорбовані частинки газу проявляють здатність обмінюватися зарядом з об'ємними зонами адсорбента або безпосередньо взаємодіяти з електрично активними дефектами і домішками напівпровідникових металооксидів, змінюючи при цьому їх електронні властивості. Саме висока чутливість електронних властивостей металооксидів до адсорбції газів та можливість керувати нею дають можливість виготовлення на їх основі газочутливих сенсорів, відносно дешевих, з малими розмірами, високою чутливістю та селективністю. [107].

У розглянутій літературі є ряд питань, які не розглянуті, зокрема, що стосується газових сенсорів на основі нанопорошкового ZnO та складних сполук на його основі. Тому, одне із завдань, які поставлені у роботі – підбір оптимальних нанопорошкових матеріалів з високою газочутливістю та селективністю, та фотолюмінесцентними властивостями.

Висновки до розділу 1

Проаналізований обсяг літератури показав, що оксид цинку має ряд досить вагомих переваг та властивостей, таких як широка заборонена зона та велика енергія зв'язку екситона, це робить ZnO досить перспективним матеріалом для пристроїв в УФ та фіолетовому діапазоні, таких як лазери та

світлодіоди у оптоелектроніці. Дослідження кристалів ZnO зокрема по моделюванню адсорбційних процесів є досить ресурсозатратними. Для їхнього опису потрібно використовувати математичні методи моделювання. Власне метод МД у класичному вигляді, взаємодія між атомами описується емпіричними силовими полями, а частинки, які взаємодіють між собою, представлені у вигляді точкових мас. Вагомим кроком у створенні коректної моделі є вибір потенціалу міжатомних зв'язків у системі.

Досить високу увагу привертає до себе ZnO, як матеріал, що має потенційне застосування у газових сенсорах. Недорогі та нетоксичні матеріали на основі ZnO, леговані різними домішками, а також складні сполуки ZnO/SnO₂, ZnTiO₃, ZnGa₂O₄ мають цікаві фотолюмінесцентні властивості.

Незважаючи на те, що наноматеріалам на основі ZnO присвячено велику кількість робіт, існує необхідність теоретико-експериментального пояснення структурних, електронних, адсорбційних та інших властивостей. Відсутній чіткий опис ФЛ ZnO легованого різними металами та складних металооксидів.

Література до розділу:

17-108

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Моделювання процесів росту нанопорошкових матеріалів методом молекулярної динаміки

В даній роботі методом молекулярної динаміки докладно розглянуто процеси утворення наночастинок оксиду цинку при конденсації з газової фази в кисневому середовищі. Молекулярно-динамічне моделювання в значній мірі сприяє підвищенню фундаментального розуміння фізичних і хімічних механізмів на нанорівні.

Моделювання процесів формування наночастинок, яке відтворює технологію синтезу термічного насичення із подальшим процесом конденсації та утворення нанокластерів, здійснювалося методом молекулярної динаміки [109], основу якого становить чисельний розв'язок диференціального рівняння руху Ньютона для кожного атома системи з початковими значеннями швидкостей і координат для цих атомів:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = - \frac{\partial U(\vec{r}(t))}{\partial \vec{r}(t)} \quad (2.1.1)$$

$$\vec{r}_i(t_0) = \vec{r}_{i0} \quad (2.1.2)$$

$$\frac{d\vec{r}_i(t_0)}{dt} = \vec{V}_i(t_0) = \vec{V}_{i0} \quad (2.1.3)$$

де $i=0,...,N$, N число атомів в системі, m_i - маса i атому, $U(\vec{r}(t))$ - потенціальна енергія системи, $\vec{r}_i(t)$ - координати i атому.

У класичному методі молекулярної динаміки, взаємодія між атомами описуються емпіричними силовими полями, які параметризовані на основі дослідження спектроскопії малих молекул і квантово-хімічних обчислень. Отже, центральним елементом методу молекулярної динаміки виступає потенціал міжатомної взаємодії за допомогою якого здійснюється обрахунок сили взаємодії між частинками. Найчастіше, частинки в класичній

молекулярній динаміці представлені у вигляді точкових мас. Вибір потенціалу визначається характером поставленої задачі. Моделювання наноструктур повністю ґрунтується на детальному описі частинок, які входять до їх складу. Тому, моделювання процесів формування нанокластерів оксиду цинку з високотемпературного газового середовища було проведене з використанням реактивного силового поля (ReaxFF), розробленого Девідом Реймандом і Адрі ван Дуїном [110].

ReaxFF був розроблений для широкого спектру хімічних сполук в тому числі і для ZnO. Загальний вираз для повної енергії системи включає в себе суму всіх термів, які описують окремі хімічні зв'язки в матеріалах, забезпечуючи тим самим точне моделювання хімічних процесів:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{overs} + E_{under} + E_{pen} + E_{conj} + E_{tors} + E_{val} + E_{lp} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (2.1.4)$$

По суті, ReaxFF є ніщо іншим, як емпіричним потенціалом, який походить з квантомеханічних обчислень [111]. Порядковий зв'язок безпосередньо обчислюється з міжатомних відстаней і оновлюється кожною ітерацією для всіх зв'язаних взаємодій, включаючи ковалентний зв'язок, валентність і кутів торсіона. Крім того, ReaxFF описує незв'язані вандерваальсову та кулонівську взаємодії. Такі взаємодії розраховуються для всіх пар атомів, і, включивши термін екранування, надзвичайно близькі взаємодії можуть бути змінні. Поляризаційні ефекти також розглянуті за допомогою геометрично-залежного розподілу заряду виведеного методом вирівнювання електронегативності [112].

Для моделювання та аналізу процесів формування наночастинок ZnO нами був використаний пакет програм Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS), розроблений науковою групою із національної лабораторії Сандія (США). Розрахунки проводилися нами на кластері Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача на базі

чотирьох багатоядерних процесорів Intel Xeon в операційному середовищі Linux ROCKS 5.4.3.

2.2. Метод теорії функціоналу густини

Результати моделювання методом теорії функціоналу густини власнодефектної структури оксиду цинку наведено у низці праць. Однак, у цих дослідженнях було використано наближення у апроксимації локальної густини (LDA) або узагальненого градієнта (GGA), які дають занижені значення ширини забороненої зони та енергії зв'язку. Дефекти структури призводять до створення заповнених станів у забороненій зоні, однак, їхнє розташування, при розрахунках, по відношенню до вершини валентної зони може бути значно занижене. Ця невпевненість впливає на оцінку значень енергії формування, що може призвести до значних помилок, особливо у випадку широкозонних напівпровідників таких як оксид цинку. Для подолання неточностей даних методів нами було розглянуто низку підходів серед яких внесення поправок на взаємодію між електронами, апроксимація локальної густини з параметрами Губарта, використання гібридних функціоналів HSE та B3LYP тощо.

Для структурної моделі була проведена оптимізація (релаксація) геометрії (знаходження рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною). Оптимізація здійснювалась за ефективним алгоритмом делокалізованих внутрішніх координат. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, що діють на атоми ставали меншими за 0,05 eV /Å.

Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA+U) в параметризації Пердью, Бурке і Ернцерхофа [113]. Електронні функції електронів розкладались у базисі атомних орбіталей, включаючи *d*-орбіталі. Основні електрони описувались через ефективний потенціал із врахуванням релятивістських поправок. Інтегрування у першій зоні Бріллюена проводилось

у спеціальних точках k -простору, згенерованих відповідно до схеми Монкроста-Пака [114].

Теорія функціоналу густини базується на електронній густині а не на хвильових функціях, та розглядає як кореляційні так і обмінні взаємодії. В ідеальній моделі кристала він визначається елементарною коміркою, яка як правило містить кілька атомів і повторюється нескінченно відповідно до трансляційної симетрії. Даний кристал описують за допомогою рівняння Шредінгера, у якому враховано рух усіх електронів і ядер та їх взаємодію. Для практичного розв'язку цього рівняння роблять низку припущень:

- рівняння Шредінгера розділяють на окремі частини зокрема частини для ядер та електронів;
- рух усіх електронів можна представити за допомогою усередненого електрона. Відповідно одноелектронну хвильову функцію можна представити через функції окремих електронів ψ_i .

2.3. Методика одержання напорошкових металооксидів та вивчення його структури

Усі досліджувані нанопорошкові матеріали були одержані з допомогою імпульсного лазерного напилення у хімічно-активному середовищі [115]. В даному методі випаровування металічної мішені проводилось за допомогою YAG:Nd –лазера ($\lambda=1,060$ мкм, $\tau=10^{-8}\div 10^{-6}$ с, $q=10^6\div 5\cdot 10^7$ Вт/см²) у напрямлому потоці суміші газів реактивного (O) та інертного (Ar) при атмосферному тиску у заданій пропорції ($P_{O_2}:P_{Ar}=0,1\div 0,4$). Дана суміш скеровується паралельно випаровуванню мішені, яка, відповідно, обертається та лінійно переміщається (рис. 2.3.1). За допомогою вентилятора скеровується газовий потік із заданою швидкістю (5-30 м/с), що забезпечує перенесення та сепарацію порошку з подальшим його відбором у реакційній камері із використанням циклону та електричного і механічного фільтрів.

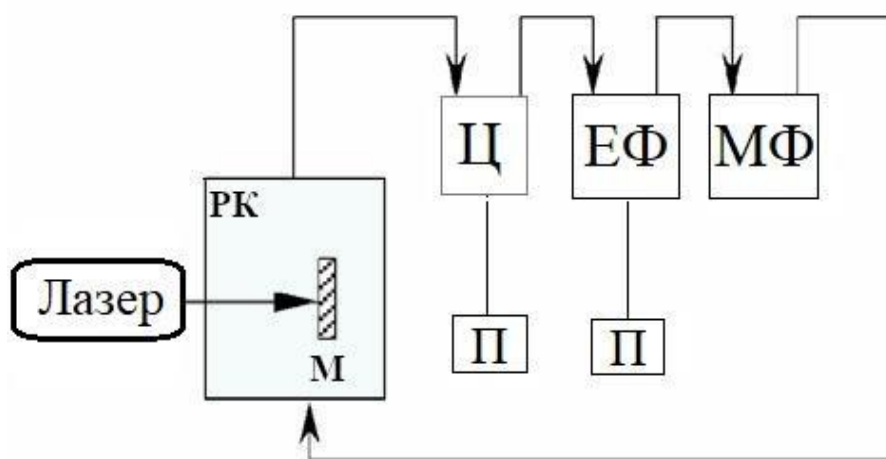


Рис. 2.3.1. Блок-схема установки для одержання нанопорошків (ПК – реакційна камера, М – мішень, Ц – циклон, ЕФ – електричні фільтри, МФ – механічні фільтри, П – збір порошку) YAG:N –лазером $\lambda=1,06$ мкм, $\tau=10^{-8}\div 10^{-6}$ с, $q=10^6\div 5\cdot 10^7$ Вт/см² у напрямленому потоці при атмосферному тиску суміші реактивного (O₂) й інертного (Ar) газів у заданій пропорції $P_{O_2}:P_{Ar}=0.1\div 0.4$.

За допомогою електрофільтра (ЕФ) здійснювалась сепарація. Сам ЕФ представляє собою діалектичну сітку, яка зряджалась і вбирала наночастинки певного розміру. В подальшому у процесі синтезу нанопорошків запропонованим способом [115] формуються нанопорошкові матеріали ZnO або бар'єрні структури типу Zn-ZnO типу «ядро- оболонка». Наведений метод дає змогу ефективно продукувати нанопорошки з розмірами до 5-100 нм і питомою поверхнею понад 80-190 м²/г при фактичній продуктивності до 30-50 г/год.

Також, проводились дослідження фазового та структурного аналізів нанопорошків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4. Розміри частинок визначалися за даними електронно-мікроскопічних знімків, одержаних з допомогою електронного мікроскопів ПЕМ-125К чи Carl Zeiss EVO 40XVP. Отриманні X-дифракційні дослідження демонструють для зразків ZnO кристалічну структуру вюрциту, де розмір нанопорошків склав 5÷100 нм. Оцінка розміру наночастинок також проводилась за допомогою формули Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \rho(r)$$

(2.3.1)

Де β – півширина піку відбитого від площини (110).

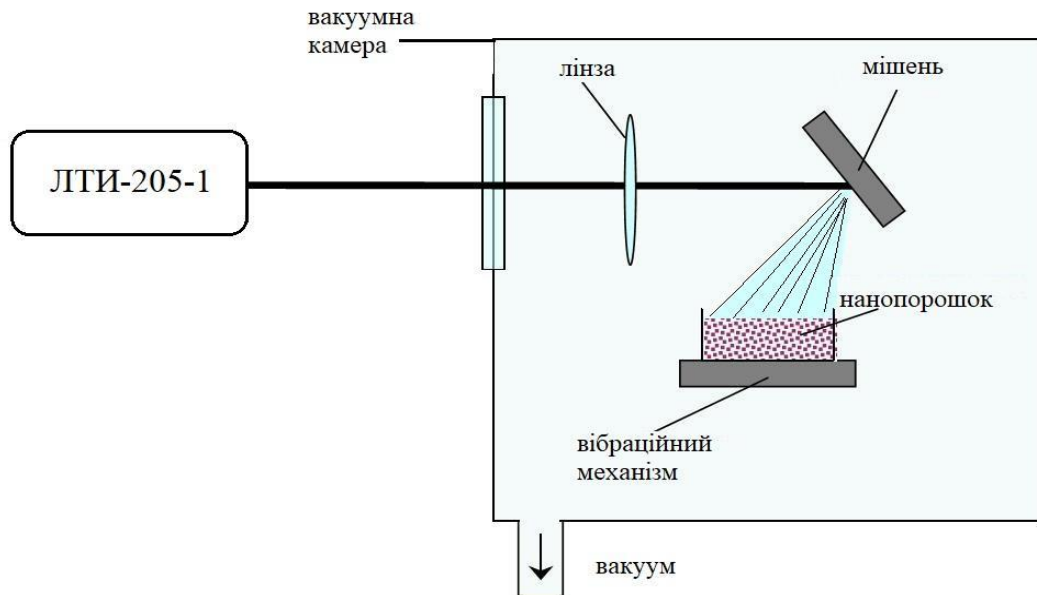


Рис. 2.3.2. *Схема зображення лазерного наплення легуючої домішки на нанопорошкові матеріали.*

Для лазерного легування та модифікації властивостей нанопорошкових матеріалів використовували установку схематично зображену на рис. 2.3.2.

Легування нанопорошкових структур проводили за допомогою імпульсного лазерного нанесення тонкої плівки на нанопорошок з подальшою лазерною обробкою для електричної активації. Абляцію матеріалу мішені отримували за допомогою лазера ЛТИ-205-1: YAG:Nd³⁺ – лазера (довжина хвилі випромінювання $\lambda=1,06$ мкм, тривалість імпульсу $\tau=10^{-3}$ - 10^{-8} с, густина енергії лазерного випромінювання $q=10^5$ - 10^8 Вт/см², частота слідування імпульсів $n=14, 28, 56$ Гц, діаметр пучка $d=5$ мм, енергія імпульсу $E_i=0,005$ - $0,350$ Дж). Сама установка для легування та активування нанопорошку, пристрій являє

собою кварцову камеру, яка розташована на платформі та під'єднана до вакуумного насоса. При цьому був створений вакуум порядку $P=10^{-3}$ Па, що забезпечує одержання хімічно-чистих конденсатів активатора. За допомогою імпульсного лазерного впливу на поверхню мішені з подальшим випаровуванням, формуючи, при цьому паро-плазмовий факел у камері, де було забезпечено оптимальну геометрію для випаровування. Таким чином, атоми легуючої домішки конденсувались на поверхні нанопорошку ZnO, формуючи тонку плівку легуючої домішки. Для забезпечення однорідності товщини плівки на поверхні нанопорошку, кювету з порошком розміщено на вібраційному пристрої, який живиться від низькочастотного генератора з діапазоном коливальних частот 10-60 Гц. Даний пристрій дозволяє добре перемішувати нанопорошок та, як наслідок, забезпечити рівномірне напилення тонкого шару на його поверхні.

У процесі напилення тонкої плівки на порошок ZnO, проводився лазерний відпал для забезпечення електроактивації та рівномірного розподілу домішки в об'ємі наногранул. Для цього використовувалась аналогічна установка, але з іншою схемою розміщення елементів рис. 2.3.4.

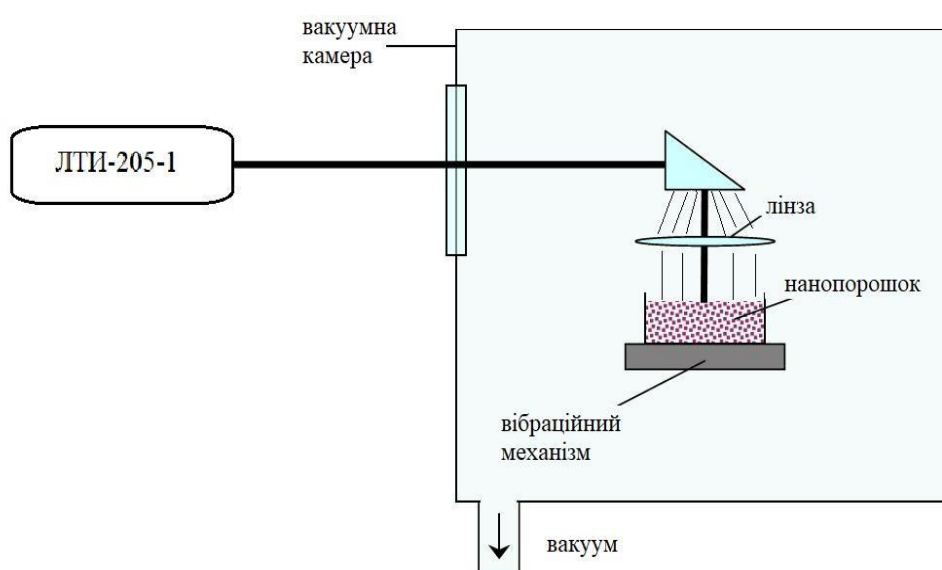


Рис. 2.3.4. *Схема зображення лазерного відпалу нанопорошкових матеріалів.*

Завдяки імпульсному лазерному випаровуванню легуюча металічна домішка набуває здатності дифундувати у наногранули та електрично активуватись. Дія лазера та дифузія домішки відбувалась в області прозорості нанопорошку, що дозволяло активно поглинати випромінювання домішкою металу з мінімальним нагрівом. Також, аналогічні процеси спостерігаються при лазерному відпалі власнодефектних матеріалів у прозорій області, де має місце відпал окремих дефектних станів та можливим формуваннями інших дефектів.

2.4. Дослідження фотолюмінесценції нанопорошків

Фотолюмінісцентні дослідження нанопорошкових окисів в газових середовищах проводилися на змонтованій комп'ютеризованій установці з використанням подвійного монохроматора ДМР-4 (див. рис. 2.4.1). Збудження.

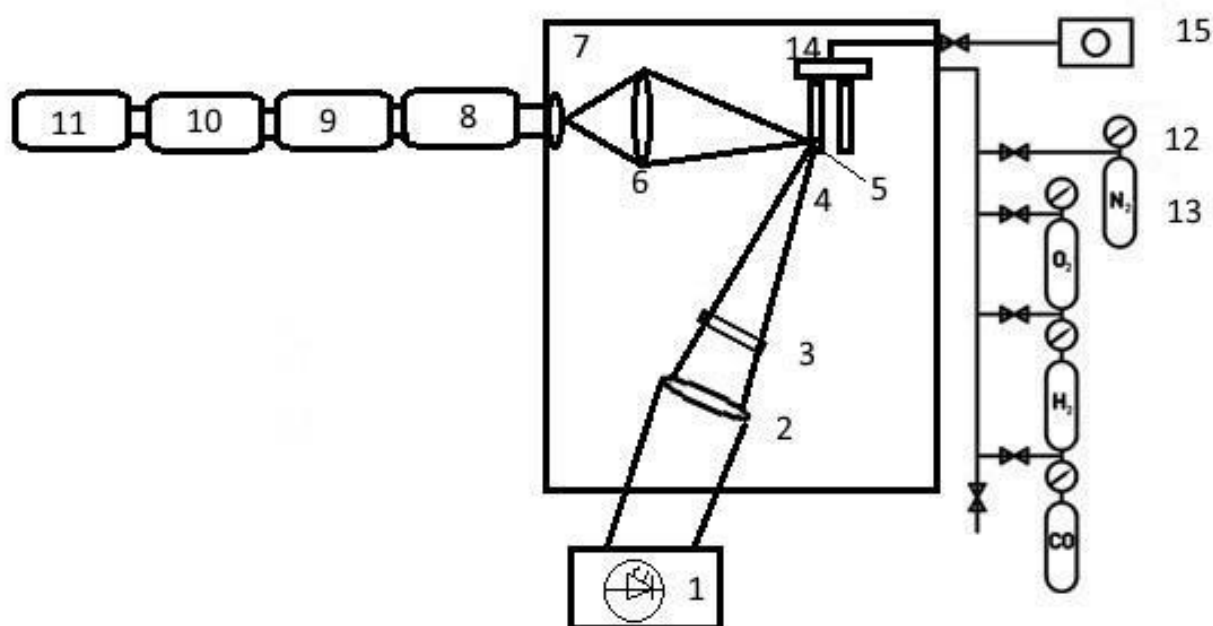


Рис 2.4.1. *Схема установки для дослідження фотолюмінісцентних властивостей нанопорошкового ZnO в газах: 1 – УФ світлодіод; 2, 6 – лінзи; 3 – оптичний світлофільтр УФС-2; 4 – кварцова кювета; 5 – досліджуваний зразок; 7 – світлозахисна камера; 8 – подвійний монохроматор ДМР-4, 9 – фотоелемент, 10 – блок підсилювача; 11 – ПК; 12 – вакуумметр ИВ-2; 13 – балони з газами; 14 – об'єм для напуску газів, 15 – вакуумна установка ВУП-5.*

фотолюмінесценції проводилося з допомогою УФ-джерел світла (УФ-світлодіодів ($\lambda_{\text{max}}=335, 365$ або 375 нм)) (рис. 2.4.2.). Реєстрація спектрів фотолюмінесценції нанопорошків ZnO проводилася при кімнатній температурі

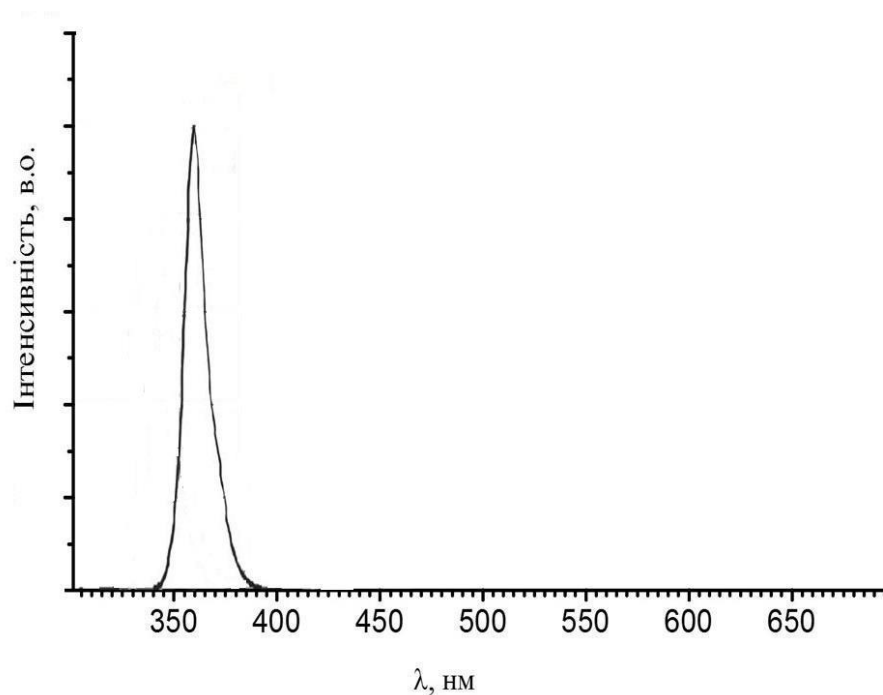


Рис. 2.4.2. Спектральна характеристика УФ-світлодіода ($\lambda_{\text{max}}=365\text{нм}$)

Для запису спектрів фотолюмінесценції досліджувані зразки поміщалися в кварцову кювету (4) під'єднану до вакуумної установки ВУП-5 (15) і багатоканальної системи напуску газу СНА-2, що давало можливість проводити фотолюмінісцентні дослідження в різних газових середовищах при заданих їх тисках. Люмінесцентне свічення від зразка фокусувалося конденсором на вхідну щілину реєструючого спектрального приладу подвійного монохроматора ДМР-4 (8). Реєстрація сигналу здійснювалася з допомогою фотопомножувача ФЭУ-27 (9). Запис і нормування спектрів проводилося в автоматичному режимі за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення в якому встановлювали: діапазони вимірюваних довжин хвиль, кількість точок для усереднення (від 10 до 100) та час зчитування сигналу з

можливістю аналізу кінетики свічення матеріалу, як для заданого тиску, так і його зміни в необхідному інтервалі.

Усі отримані спектри ФЛ характеризуються широкими смугами в залежності від хімічного складу матеріалу, енергії його збудження та умов одержання, їх форма і характер мають різний вигляд. Дані спектри були розділенні на елементарні складові за допомогою спрощеного методу Аленцева-Фока, який описаний нище.

Для більш точного запису спектрів ФЛ було проведено градування подвійного монохроматора ДМР-4 за допомогою ртутно-гелієвої лампи ДРГС-12, яка характеризується дискретним спектром свічення, лінії якого наведені у табл. 2.4.1. Запис ліній гелію та ртуті проводився в автоматичному режимі за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення, кількість точок для усереднення в діапазоні від 10 до 100.

Таблиця 2.4.1.

Довжини хвиль та інтенсивності ліній випромінювання гелію і ртуті (для лампи ДРГС-12, за 100% інтенсивності прийнята лінія гелію 587,6 нм)

<i>Лінії ртуті</i>		<i>Лінії гелію</i>	
<i>λ, нм</i>	<i>Інтенсивність</i>	<i>λ, нм</i>	<i>Інтенсивність</i>
253,7	62	294,5	-
365,2/265,4	1	318,8	0,7
275,3	0,3	388,9	12
280,6	0,3	402,6	0,6
289,4	0,5	447,1	6
292,5	6	471,3	0,7
302,2	2	492,2	2
312,6	8	501,6	6

313,2	14	587,6	100
334,1	1	656,0	-
365,0	10	667,8	-
365,5	3	706,5	1
404,7	11	1083,0	22
435,8	33		
546,1	25		
577,0	6		
737,2	0,2		

2.5. Розділення отриманих спектрів люмінесценції за допомогою методу Аленцева-Фока

У різних випадках виникає необхідність розкладу складних спектрів поглинання або люмінесценції на індивідуальні складові. Для прикладу, при люмінесцентному аналізі складних сумішей або при дослідженні центрів люмінесценції, які, як відомо, досить часто включають багато видів центрів люмінесценції. У випадках, коли спектральні смуги перекриваються між собою, ми маємо справу з сумарним та не дуже інформативним спектром свічення. При розкладі такого спектру на індивідуальні складові вважають, неоднозначними. Причиною є те, що досліджувані спектри вимірюються зі скінченною точністю. Крім того, оскільки форма смуги залежить від системи координат, з теоретичної точки зору залишається неясним, чому за елементарну складову береться гауссова, а не якась інша дзвоне подібна крива. Теорія спектрів дає гаусівську форму спектра лише при виконанні деяких жорстких умов. Саме, електронні переходи не повинні мати фонних повторень. Але, також, в цьому випадку гаусова форма виходить далеко не завжди. Пояснюється це досить просто, припустимо, що для обчислення спектра люмінесценції (у координатах $h\nu$, N_ν) можна користуватись

однокоординатними потенціальними діаграмами, зображеними на рис. 2.5.1, і що температура досить низька, щоб усі випромінюючі центри були в основному особливому стані. Тоді саме розділ центрів по конфігураційній координаті буде описуватися гаусовою кривою. За принципу Франка-Кондона (припускаємо, що він виконується), зокрема за час електронного переходу атоми не встигають зміститись. Зокрема, на потенціальній діаграмі електронні переходи (у тому числі і випромінювальні) зображуються вертикальними прямими. А саме, якщо імовірність випромінювального електронного переходу не залежить від конфігураційної координати, то спектр випромінювання може прийняти гаусову форму, якщо ділянка потенціальної кривої основного стану, то її можна замінити відрізком прямої. В подальших усіх випадках спектр люмінесценції не буде мати гаусової форми.

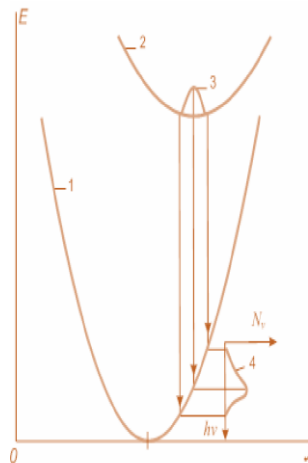


Рис. 2.5.1. Побудова спектра випромінювання за допомогою найпростішої потенціальної діаграми центра люмінесценції. E – енергія системи; $h\nu$ – енергія кванта, що випромінюється; x – конфігураційна координата; 1 – потенціальна енергія центра в основному стані; 2 – потенціальна енергія центра в збудженому стані; 3 – розподіл ймовірностей для конфігураційної координати збудженому стані; 4 – спектр люмінесценції в координатах $(h\nu, N_v)$. Вертикальними стрілками зображені зміни стану системи при електронному переході.

Самих умов, необхідних, для опису форми спектра гаусовою кривою, досить багато. Значить немає основ вважати індивідуальну смугу гаусовою. А

саме, отримані на досліді спектральні криві нерідко вдається апроксимувати гаусовими, це пояснюється невеликою точністю вимірів, а також тим, що при цьому обмежуються звичайно лише частиною кривої, що охоплює ділянку, дещо більшу від її півширини. Саме несиметричні смуги вважають неелементарними. Для розкладання складного спектра на індивідуальні складові необхідно враховувати і «крила» смуг, так як вони більш за все накладаються на сусідні смуги і неправильне їхнє врахування може привести до помилки при знаходженні положення максимуму і ширини сусідньої смуги. У даних «крилах» відхилення від гаусової форми і несиметричність смуг виявляються найбільш сильно. Саме тому не можна припускати що збіжність з гаусовою кривою тільки середини індивідуальної смуги.

В представленій роботі використаний метод розкладу спектрів Аленцева-Фока [116,117], який не вимагає ніяких припущень щодо форми або положення максимумів елементарних складових.

Сам метод базується на таких міркуваннях. Спектр люмінесценції деякої речовини складається з двох смуг, які розташовані в деяких різних спектральних інтервалах, які перекриваються. Позначимо функції, що описують дані смуги $\varphi_1(\lambda)$ і $\varphi_2(\lambda)$ як відповідно. Збудимо люмінесценцію цієї речовини двома різними способами таким чином, що спектри в двох випадках різняться між собою. Якщо є підстави вважати, що при цьому форма кожної з індивідуальних смуг залишилася незмінною, то все розходження в спектрах буде викликано розходженням у відносному внеску першої і другої смуг у сумарний спектр люмінесценції. Можливостей для цього є багато. Наприклад, змінити довжину хвилі збуджуючого світла, щоб змінилася доля квантів збуджуючого світла, що поглинаються центрами того й іншого виду, можна порівняти спектр свічення під час збудження зі спектром післясвічення, скориставшись різницею в інерційності тих і інших центрів. У випадку кристалофосфорів з рекомбінаційним механізмом люмінесценції можна скористатися їхніми нелінійними властивостями і змінити інтенсивність збудження або подіяти на них висвічуючим довгохвильовим світлом. Не варто

тільки змінювати температуру зразка, тому що при цьому може змінитися і форма кожної індивідуальної смуги. У даному випадку виміряні на досліді спектри люмінесценції будуть описуватися функціями $f_1(\lambda)$ і $f_2(\lambda)$, рівними:

$$\begin{aligned} f_1(\lambda) &= \varphi_1(\lambda) + \varphi_2(\lambda) \\ f_2(\lambda) &= a_1 \varphi_1(\lambda) + a_2 \varphi_2(\lambda) \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

де невідомі не тільки φ_1 і φ_2 , але і постійні коефіцієнти a_1 і a_2 .

При цьому накладаються наступні умови:

$$\begin{aligned} \varphi_1(\lambda) &\neq 0 \text{ при } \lambda_1 < \lambda < \lambda_1' \\ \varphi_2(\lambda) &\neq 0 \text{ при } \lambda_2 < \lambda < \lambda_2' \\ \lambda_1 &< \lambda_2 < \lambda_1' < \lambda_2', \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

Саме приклад такого розташування смуг зображений на рис. 2.5.2, а і б (вони відрізняються тільки відносною інтенсивністю смуг, але не їхньою формою).

З відношення $f_2(\lambda)/f_1(\lambda)$ побудуємо графік в залежності від довжини хвилі. Із зроблених припущень і як видно з рис. 2.5.2, випливає, що цей графік має дві горизонтальних ділянки: при $\lambda < \lambda_2$ і при $\lambda > \lambda_1'$. Як видно із формул (2.5.3) і (2.5.4), ордината першого з них дорівнює a_1 , тобто амплітуді, з якою смуга $\varphi_1(\lambda)$ входить в спектр $f_2(\lambda)$ а ордината другого – a_2 , тобто амплітуді смуги $\varphi_2(\lambda)$. Тобто можна знайти a_1 і a_2 . Помноживши тепер $f_1(\lambda)$ на a_2 , одержимо спектр, у якому смуга φ_2 присутня з точно такою ж амплітудою, як і в спектрі f_2 . Однак розходження між цими двома спектрами буде полягати в тому, що смуга $\varphi_1(\lambda)$ входить в них з

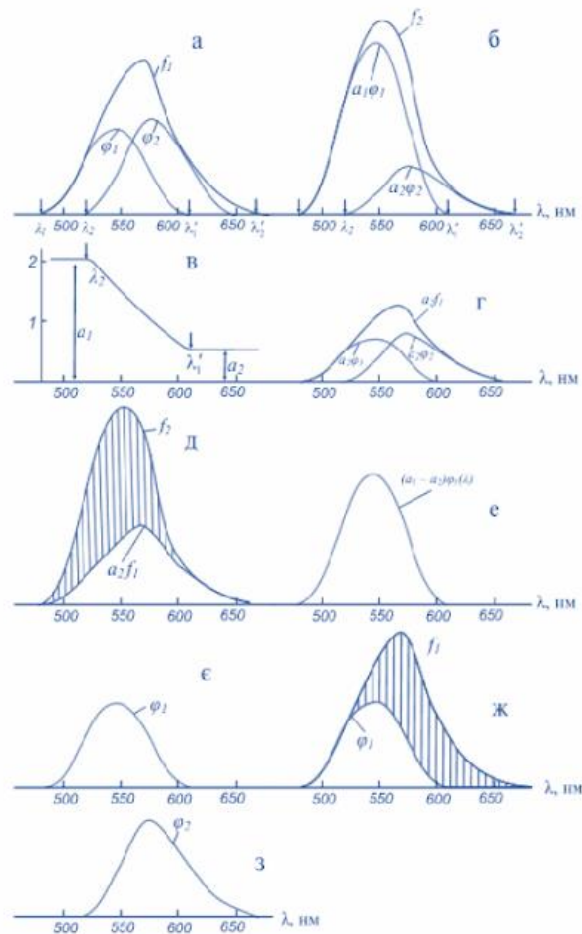


Рис. 2.5.2. *Послідовні стадії поділу складних спектрів на дві індивідуальні складові.*

різними амплітудами. Тому, віднявши їх один від одного, можна цілком виключити смугу $\varphi_2(\lambda)$ і одержати одну смугу $\varphi_1(\lambda)$ з амплітудою, рівною $a_1 - a_2$. Звідси отримуємо

$$a_2 f_1(\lambda) = a_2 \varphi_1(\lambda) + a_2 \varphi_2(\lambda) \quad (2.5.3)$$

і відповідно

$$f_2(\lambda) - a_2 f_1(\lambda) = (a_1 - a_2) \varphi_1(\lambda) \quad (2.5.4)$$

У подальшому досить просто знаходиться смуга $\varphi_2(\lambda)$. Даний процес віднімання і його кінцевий результат зображені на рис. 2.5.2., г – з. При такому

способі розкладання не потрібно робити ніяких припущень про вид функцій $\varphi(\lambda)$, тобто про форму індивідуальних смуг, крім припущення про спектральні інтервали, де ці функції відмінні від нуля. Саме таке розкладання можна проводити, зображуючи спектри f_1 і f_2 у будь-яких координатах.

При умові, коли в нас є m вихідних спектрів, що складаються з n елементарних смуг, ми маємо:

$$\sum_{i=1}^n \varphi_i(\lambda) = f_i(\lambda), \quad (2.5.5)$$

$$\sum_{i=1}^n a_{ji} \varphi_i(\lambda) = f_i(\lambda) \quad (2.5.6)$$

де j змінюється від 2 до m , а n невідоме. Проводиться низка припущень: - функції $\varphi_i(\lambda)$ описують індивідуальні спектральні смуги, що належать різним об'єктам і немає такої області спектру, де б вони були лінійно залежні між собою;

- функції $\varphi_i(\lambda)$ відрізняються від нуля в обмежених інтервалах і розрізняються хоча б однією стороною.

Прелічені вище умови вважаються достатніми, щоб можна було послідовно виключати індивідуальні смуги способом, аналогічним для двох смуг.

Висновки до розділу 2

Проведено опис методу молекулярної динаміки, у якому взаємодія між атомами описується емпіричними силовими полями, які параметризовані на основі досліджень спектроскопії малих молекул і квантовомеханічних обчислень, описано метод теорії функціоналу густини.

Наведено та детально описано метод формування металооксидів, зокрема, отримання нанопорошків лазерною абляцією металічних мішеней в хімічно-активному середовищі. Наведений метод дає змогу ефективно продукувати

нанопорошки з розмірами до 5-100 нм і питомою поверхнею понад 80-190 м²/г при продуктивності, що сягає 30 -50 г/год.

Описаний метод дослідження на X-дифрактометрі ДРОН-4. Усі розміри частинок визначались за допомогою растрових електронно-мікроскопічних зображень та методом «на провіт», отриманих за допомогою мікроскопа ПЕМ-125К чи Carl Zeiss EVO 40XVP.

Детально описано методику лазерного легування нанопорошкових матеріалів, а саме лазерний відпал та імпульсне лазерне напилення тонкої плівки на нанопорошок. Детально подано методику дослідження фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів на спеціально змонтованій установці та описано метод розділення отриманих спектрів.

Література до розділу:

109-117

РОЗДІЛ 3

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ ТА СТРУКТУР ТИПУ «ЯДРО-ОБОЛОНКА»

У даному розділі наведені результати фізико-математичного моделювання процесів формування структури та електронних властивостей нанопорошкових металооксидів. Для досліджень були вибрані матеріали на основі оксиду цинку та ZnO легованого різними металами, а також TiO_2 і в тому числі, наноструктур типу «ядро-оболонка», що мають великі переваги використання. Дані матеріали є досить перспективними для побудови газосенсорної системи нового покоління.

3.1. Математичне моделювання процесів формування наночастинок з лазерної плазми методом молекулярної динаміки

Процеси формування наночастинок Zn-ZnO моделювали за допомогою методу молекулярної динаміки. У класичному вигляді методу молекулярної динаміки, взаємодія між атомами описуються емпіричними силовими полями, а частинки, які взаємодіють між собою, представлені у вигляді точкових мас [118, 119]. Визначальним кроком у створенні коректної моделі є вибір потенціалу міжатомних зв'язків у системі. Шляхом аналізу характеру формування таких наноструктур та посиляючись на джерела про потенціали міжатомних зв'язків, нами був вибраний потенціал Reactive Force Field (ReaxFF) [120, 121].

ReaxFF є емпіричним потенціалом, який походить з квантовомеханічних обчислень. Порядковий зв'язок безпосередньо обчислюється з міжатомних відстаней і оновлюється кожною ітерацією для всіх зв'язаних взаємодій, включаючи ковалентний зв'язок, валентність і кути Торсіна. Крім того, ReaxFF описує незв'язані вандерваальсову та кулонівську взаємодії. Такі взаємодії розраховуються для всіх пар атомів, і, включивши терм екранування, надзвичайно близькі взаємодії можуть бути змінні. Поляризаційні ефекти також

розглянуті за допомогою геометрично-залежного розподілу заряду виведеного методом вирівнювання електронегативності [122].

Початковими умовами моделювання процесу оксидації наночастинок Zn були шість конфігурацій. Ми змінювали розмір початкового кластера Zn (2-4 нм), а також концентрацію кисню ($2,6 \times 10^{19}$, 6×10^{19} , $1,18 \times 10^{20}$ атомів/см³) в досліджуваному об'ємі (8000 нм³) та температуру системи (300, 600 K). Розміри комірок для даних конфігурацій були однаковим ($200 \times 200 \times 200$ Å³) і зроблено це для того, щоб задати різні початкові концентрації газу. З метою уникнення передчасного об'єднання атомів на початкових етапах моделювання, атоми розташовувалися в вузлах кубічної ґратки і відстань між атомами задавалась більшою радіусу зрізу потенціалу, а, отже, атоми газу ніяк не були зв'язані між собою в початковий момент часу.

Напрямки початкових швидкостей для атомів кисню вибиралися випадковим чином, значення початкових швидкостей задавалися у відповідності до температури системи. Температура в досліджуваному об'ємі підтримувалась певного фіксованого значення ($T = 300, 600$ K). Ключовим моментом моделювання є зв'язок системи з термостатом для підтримки конкретної температури системи. Оскільки значна кількість енергії виділялась при процесі окислення нанокластерів, то такий зв'язок необхідний для того, щоб уникнути додаткових підвищень температур. У реальних експериментах цей зв'язок забезпечується інертним чи реактивним газом. У нашому комп'ютерному моделюванні, контроль температури забезпечувався з використанням методу термостата Бересена [123, 124]. Цей метод широко використовують для моделювання методом молекулярної динаміки систем з великим числом ступенів свободи. Для підтримки температури система з'єднана із зовнішнім термостатом з фіксованою температурою. При цьому швидкості градуюються на кожному кроці у такий спосіб, що зміна швидкості температури прямо пропорційна різниці температур системи і термостату.

Протягом моделювання зображення системи зберігалися кожні 0,5 пс. Дані знімки, окрім візуального спостереження, також використовувалися для

аналізу форми, розмірів, структури та товщини оксидного шару новоутворених наночастинок. Для аналізу внутрішньої структури кластерів ми використовували метод Common Neighbor Analysis (CNA) [125].

3.2. Моделювання процесів формування наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка»

Досліджувальними об'єктами в нашій роботі були нанокластери Zn-ZnO типу «ядро-оболонка» [5]. Під час дослідження було встановлено, що структура, товщина оксидного шару і форма наночастинок перебуває в залежності від початкових умов формування, а саме, від початкових концентрації газу і температури в системі.

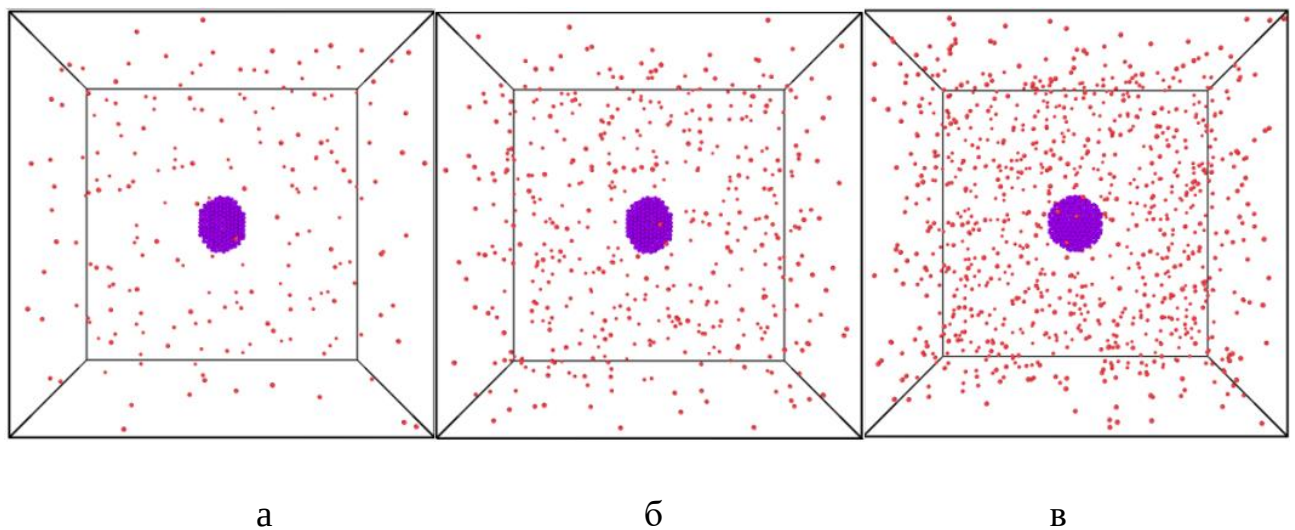
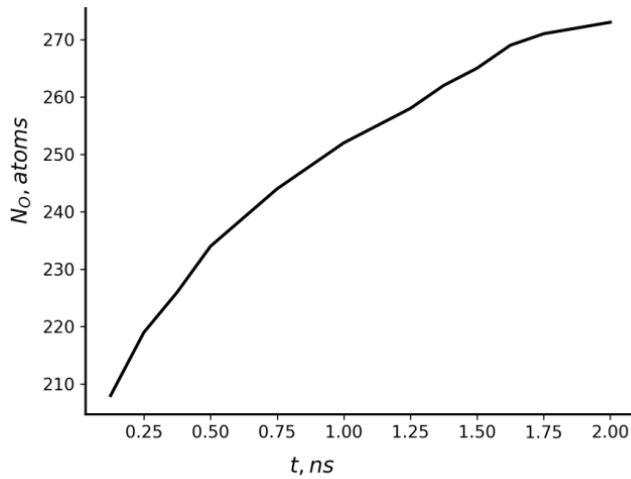


Рис.3.2.1. Вигляд системи у початкові моменти часу при різних початкових концентраціях кисню: (а) $2,6 \times 10^{19}$, (б) 6×10^{19} , (в) $1,18 \times 10^{20}$ атомів/см³.

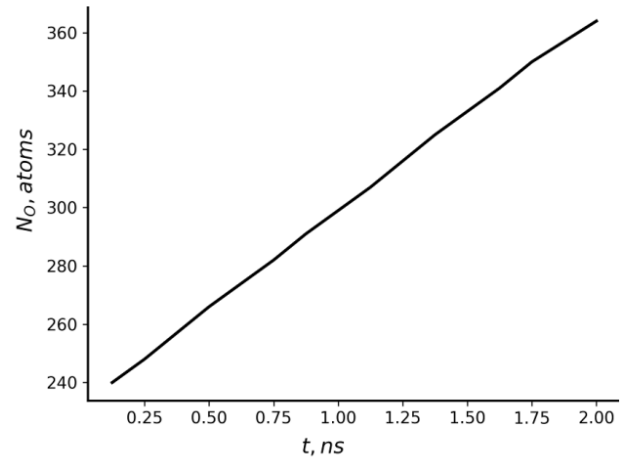
моменти часу для різних конфігурацій. Концентрації газу вибирались відносно великим для того, щоб мати змогу промодельовати процес оксидації наночастинок для відносно невеликого заданого часу моделювання (2 нс). Для того, щоб продемонструвати, як впливає температура на товщину оксидного шару наночастинок, ми провели моделювання при двох різних температурах (300 і 600 K). Для нанокластерів діаметром 2 нм при зазначених початкових умовах не спостерігалось поділу між ядром і оксидною оболонкою, а атоми кисню дифундували в об'єм кластера повністю і утворювалися нанокластери ZnO .

Зображення зрізів наночастинок в кінцевий момент часу наведені на рис.3.2.2. Як видно з рисунків, в міру зростання температури не фіксується чіткого розмежування між оксидною плівкою і ядром і утворюються нанокластери ZnO . Це пов'язано з тим, що нанокластери з такими розмірами при температурі 600 K починають плавитися, структура стає аморфною, атомам кисню стає набагато легше проникнути в глиб наночастинки. На рис.3.2.2 зображено зміну товщини оболонки кінцевих нанокластерів зі зміною тиску газу. Як видно, при збільшенні значення початково тиску газу спостерігається збільшення товщини плівки, і структура плівки відрізняється від структури ядра.

На рис.3.2.3.а продемонстровано залежність кількості атомів кисню на поверхні нанокластера Zn з діаметром 4 нм при температурі 300 K, а при температурі 600 K на рис.3.2.3.б. Звідки випливає, що за кімнатної температури оксидна плівка виходить на пік товщини, а при $T = 600$ K плівка росте допоки кластер повністю не окислиться і не утвориться наночастинка ZnO . Процес зумовлений тим, що для зазначеного розміру нанокластерів температура 600 K є достатньою для розплавлення наночастинки.



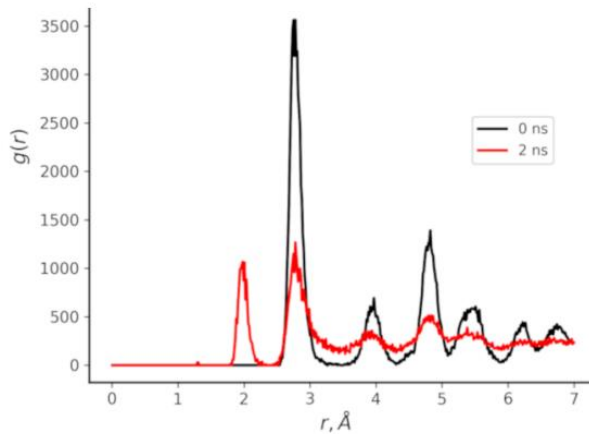
а)



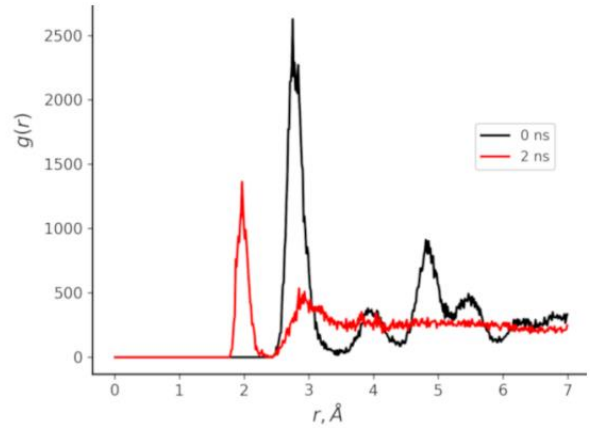
б)

Рис.3.2.3. Графіки залежності кількості атомів кисню (N_0) на поверхні нанокластера Zn з діаметром 4 нм з часом (t) при різних початкових температурах: (а) 300 K; (б) 600 K.

Встановлені закономірності формування функцій радіального розподілу для наночастинок за різних початкових умов (рис. 3.2.4.). Ця функція дозволяє



а)



б)

Рис. 3.2.4. Функції радіального розподілу для наночастинок за різних початкових умов: а) $n = 2.6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 300$ K; б) $n = 6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 600$ K

визначити ймовірність того, що два атоми перебувають на певній віддалі один від одного [126] і в залежності від розміщення атомів можна визначити який нанокластер: аморфний або кристалічний. Піки кривих радіального розподілу корелюються з міжатомними відстанями. Як видно, у початкові моменти часу чітко виражений один найбільший пік. У міру збільшення початкової концентрації газу прослідковується зменшення початкового піку і збільшення піку в околі 2 Å. Процес зумовлений тим, що атоми кисню проникають в чистий нанокластер Zn і збільшується ймовірність знаходження атомів О в нанокластері. Зі зміни $g(r)$ від температури, видно, що початковий пік, який відповідає чистому нанокластеру Zn, майже повністю зникає при температурі

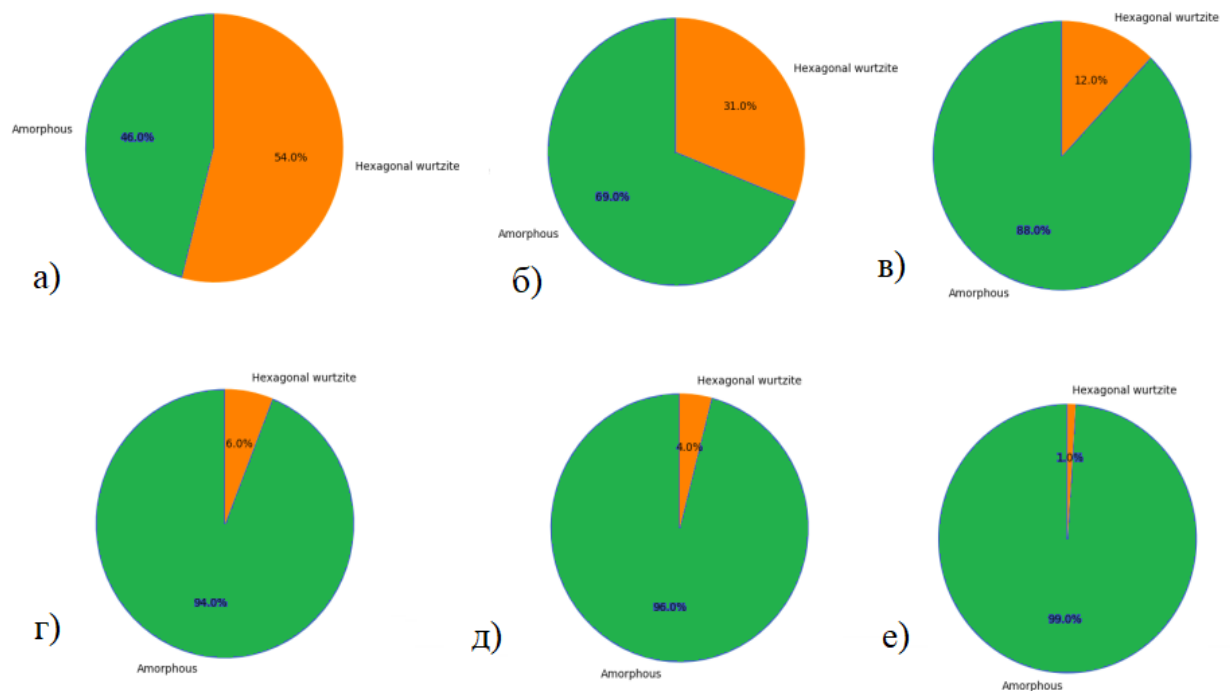


Рис.3.2.5. Наведення зміни структури нанокластерів Zn-ZnO зі зміною температури й тиску газу у відсотковому співвідношенні при різних початкових умовах: (а) $n=2,6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T=300$ K; (б) $n=6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T=300$ K; (в) $n=1,18 \times 10^{20}$ атомів/см³, $T=300$ K; (г) $n=2,6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T=600$ K; (д) $n=6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T=600$ K; (е) $n=1,18 \times 10^{20}$ атомів/см³, $T=600$ K.

600 K, а, отже, не спостерігається розділення між ядром і оксидним шаром, атоми O проникають у весь об'єм нанокластера. Таким чином, товщина оболонки в структурі “ядро-оболонка” залежить від величини відстані до мішені в процесі лазерного випаровування, що і спостерігалось у експерименті [127].

На рис.3.2.5. продемонстрована зміну структури нанокластерів $Zn-ZnO$ при зміні температури й тиску газу в процентному співвідношенні. Протягом аналізу виявлено, що для температури 300 K нанокластери зберігають структуру ядра, але структура оболонки майже завжди аморфна, а для температури 600 K в основному структура кластерів аморфна, розділення між ядром і оболонкою не спостерігається. При рості концентрацій газу видно, що процент аморфної структури росте, це обумовлено ростом оксидної плівки.

3.3. Моделювання методом молекулярної динаміки процесів адсорбції газів на поверхні нанопорошкових металооксидів

Було проведене моделювання з використанням методу молекулярної динаміки процесів адсорбції газу O_2 на нанокластерах ZnO . У класичному методі молекулярної динаміки, взаємодія між атомами описується емпіричними силовими полями, які параметризовані на основі дослідження спектроскопії малих молекул і квантово-хімічних обчислень. Отже, центральним елементом методу молекулярної динаміки виступає потенціал міжатомної взаємодії за допомогою якого здійснюється обрахунок сили взаємодії між частинками. Найчастіше, частинки в класичній молекулярній динаміці представлені у вигляді точкових мас. Вибір потенціалу визначається характером поставленої задачі. Моделювання наноструктур повністю ґрунтується на детальному описі частинок, які входять до їх складу. Міжатомний потенціал (ReaxFF) - це метод, що поєднує результати розрахунків квантової механіки та емпіричний міжатомний потенціал у межах формалізму порядкового зв'язку. Отже, ReaxFF може неявно описувати хімічний зв'язок. Для опису адсорбційних процесів були використані залежності повної енергії системи і функцій радіального

розподілу (*RDF*). а для вивчення поверхневих властивостей були використані *CSP* (*centro-symmetry parameter*).

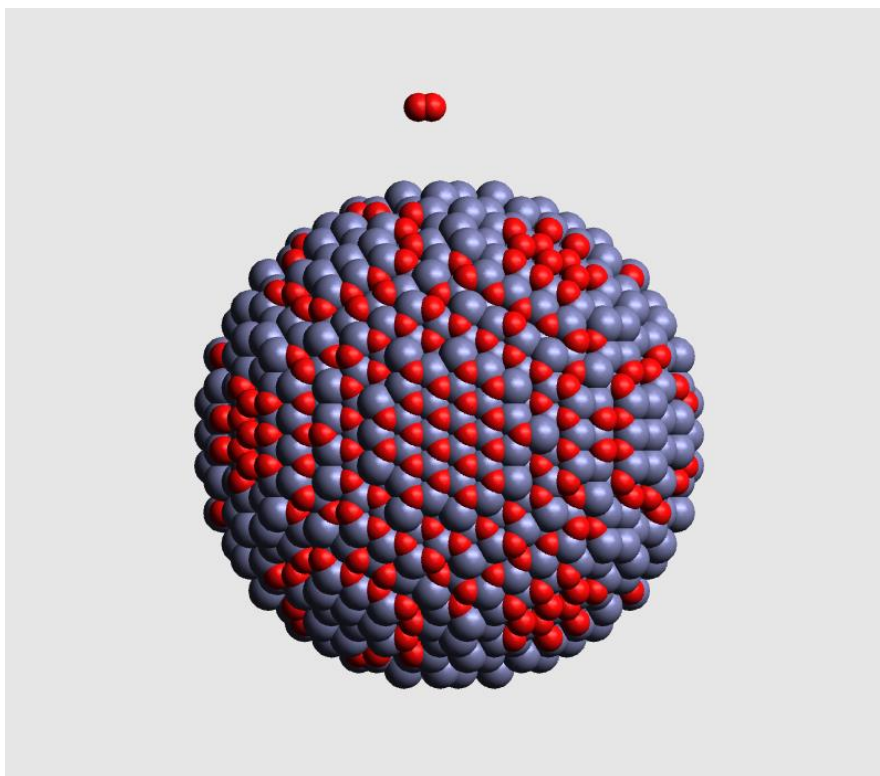


Рис. 3.3.1. *Вигляд системи ZnO при адсорбції однієї молекули кисню в початковий момент моделювання.*

Для того, щоб дослідити механізми адсорбції молекул кисню на поверхні ZnO, спершу були проведені моделювання адсорбції однієї молекули O_2 на поверхні нанокластерів при $T=300$ K. На рис. 3.3.1 наведені зображення такої системи.

Було встановлено, що процес адсорбції однієї молекули O_2 на поверхні відбувся протягом 4 пс від початку моделювання. Час адсорбції змінюється зі зміною початкових віддалей молекули від поверхні нанокластера. При кімнатній температурі (300 K) тепловими коливаннями атомів нанокластера можна знехтувати, якщо нас цікавить, головним чином, взаємодія з поглиненою

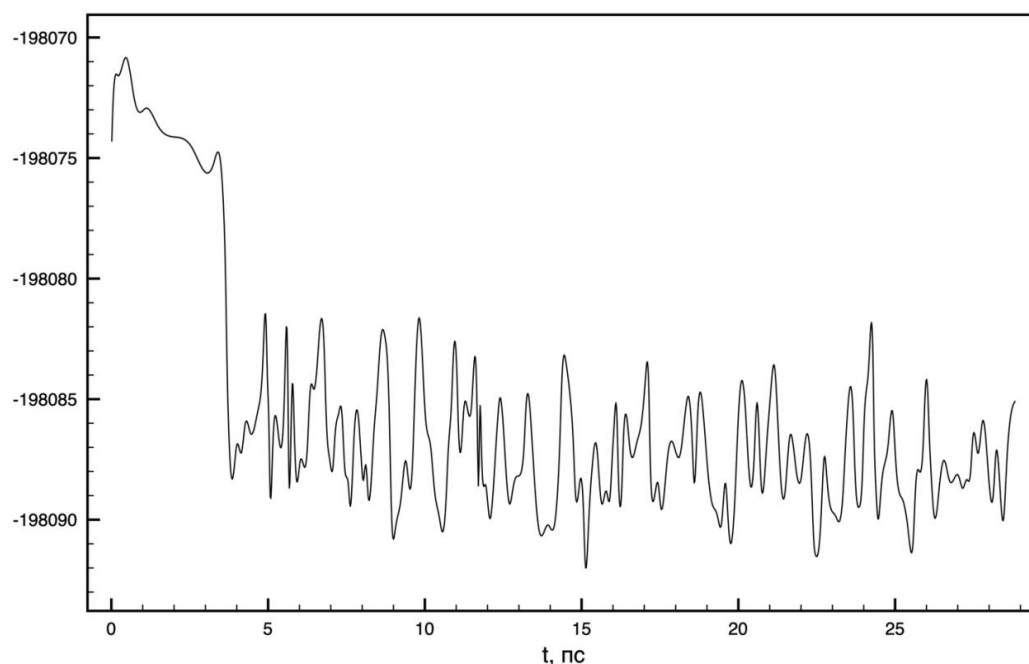


Рис. 3.3.2. *Зміна потенціальної енергії молекули O_2 з часом.*

молекулою, а не фізична поведінка самого кристала. Отже, при моделюванні одномолекулярної адсорбції всі атоми нанокластера були зафіксовані, але при цьому сили взаємодії зберігались. Крок 0,2 пс був вибраний в наступних одномолекулярних моделях адсорбції для більш детального спостереження процесу структурної еволюції. Процес адсорбції можливо дослідити за зміною потенціальної енергії молекули з часом (рис. 3.3.2). Виявлено різке зменшення значення енергії молекули в околі 4 пс, що відповідає часу адсорбції молекули на поверхні нанокластера.

Також, нами було проведені моделювання для більшої концентрації молекул O_2 у обраній нами системі, де було встановлено залежність кінцевих параметрів системи від концентрацій молекул O_2 (рис. 3.3.3). Установлено, що більшій концентрації молекул O_2 в системі відповідає більша кількість адсорбованих частинок, які в подальшому дифундують в приповерхневий шар змінюючи кристалічну структуру наночастинки.

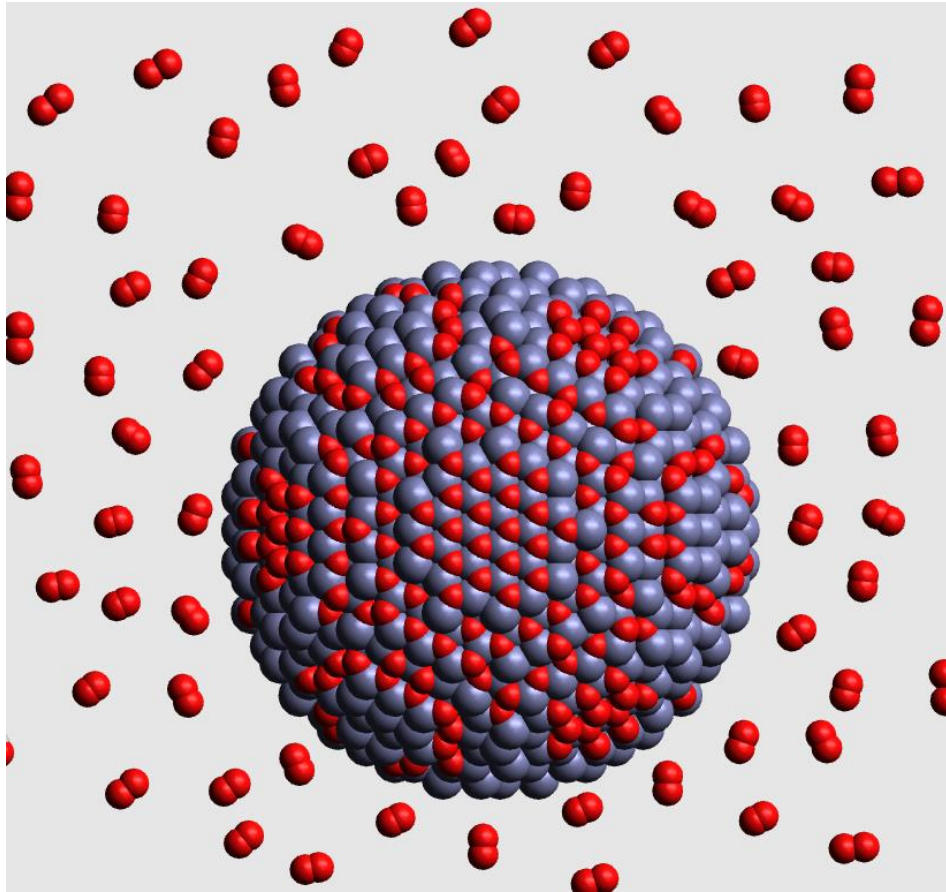


Рис. 3.3.3. *Зображення системи ZnO при адсорбції 104 молекул кисню в початковий момент моделювання.*

Цікавою залежністю $g(r)$ є зв'язок O – Zn (рис. 3.3.4), оскільки атоми кисню у гідрогрупах є провідними атомами в адсорбційних процесах. Усі обчислення функцій радіального розподілу проводилися з останніх конфігурацій систем.

Функція радіального розподілу надає можливість визначити ймовірність того, що два атоми знаходяться на певній взаємній віддалі. Рівняння (3.3.1) показує, як обчислюється $g(r)$ функція радіального розподілу в молекулярно-динамічних моделюваннях.

$$g(r) = \frac{1}{\rho 4\pi r^2 \delta r} \cdot \frac{\sum_{t=1}^T \sum_{j=1}^N \Delta N(r \rightarrow r+dr)}{N \times T} \quad (3.3.1)$$

де ρ - концентрація в системі, T - загальний час моделювання (кроки), N - загальне число атомів і r - радіус, відстань від атома.

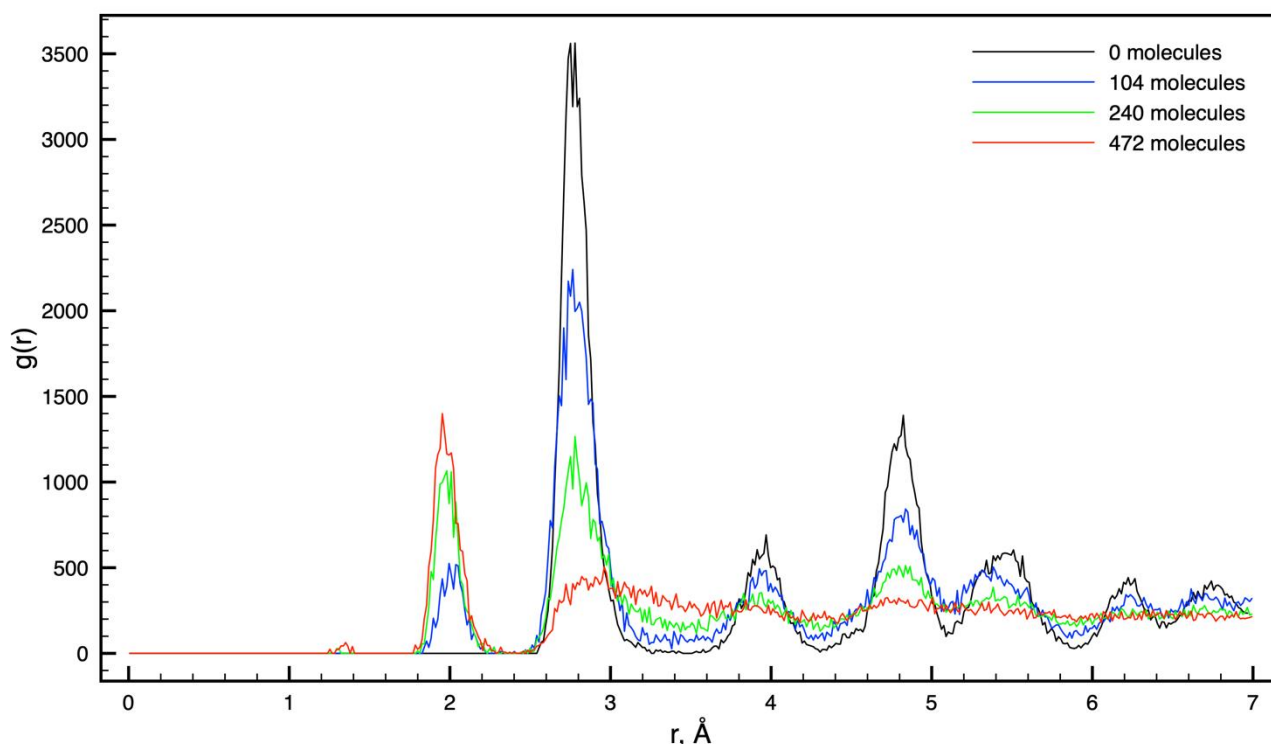


Рис. 3.3.4. Функції радіального розподілу для пар $O - Zn$ за 300 K.

Піки кривих радіального розподілу відповідають міжатомним відстаням. Видно, що в початкові моменти часу можна спостерігати один найбільш чітко виражений пік в околі 3 Å. Встановлено ріст піку в околі 2 Å функції радіального розподілу у міру збільшення концентрації молекул O_2 в системі, що відповідає за зростання кількості $O - Zn$ пар.

Проведені дослідження засвідчують, що весь процес адсорбції можна поділити на два етапи, на першому етапі відбувається швидке зростання кількості адсорбованих молекул, на другому - зростання флуктуацій в зміні адсорбованих молекул на поверхні з часом. При цьому, більшому тиску газу в системі відповідає більша кількість молекул O_2 , що дифундують в об'єм нанокластера ZnO , а кристалічна структура поверхні нанокластера ZnO перетворюється на аморфну.

Нами було проведено розрахунки параметру центральної симетрії (CSP) для приповерхневих шарів нанокластерів. Даний параметр обчислюється за допомогою формули:

$$CSP = \sum_{i=1}^{N/2} |\vec{R}_i + \vec{R}_{i+N/2}|^2 \quad (3.3.2)$$

де N – найближчі сусідні атоми i -го атома, R_i і $R_{i+N/2}$ – вектори від центрального атома до конкретної пари найближчих сусідів. У твердотільних системах CSP є корисною характеристикою локального розпорядкованості ґратки навколо атома, і може бути використаний для визначення того, чи є атом частиною ідеальної ґратки, чи є локальним дефектом чи просто знаходиться на

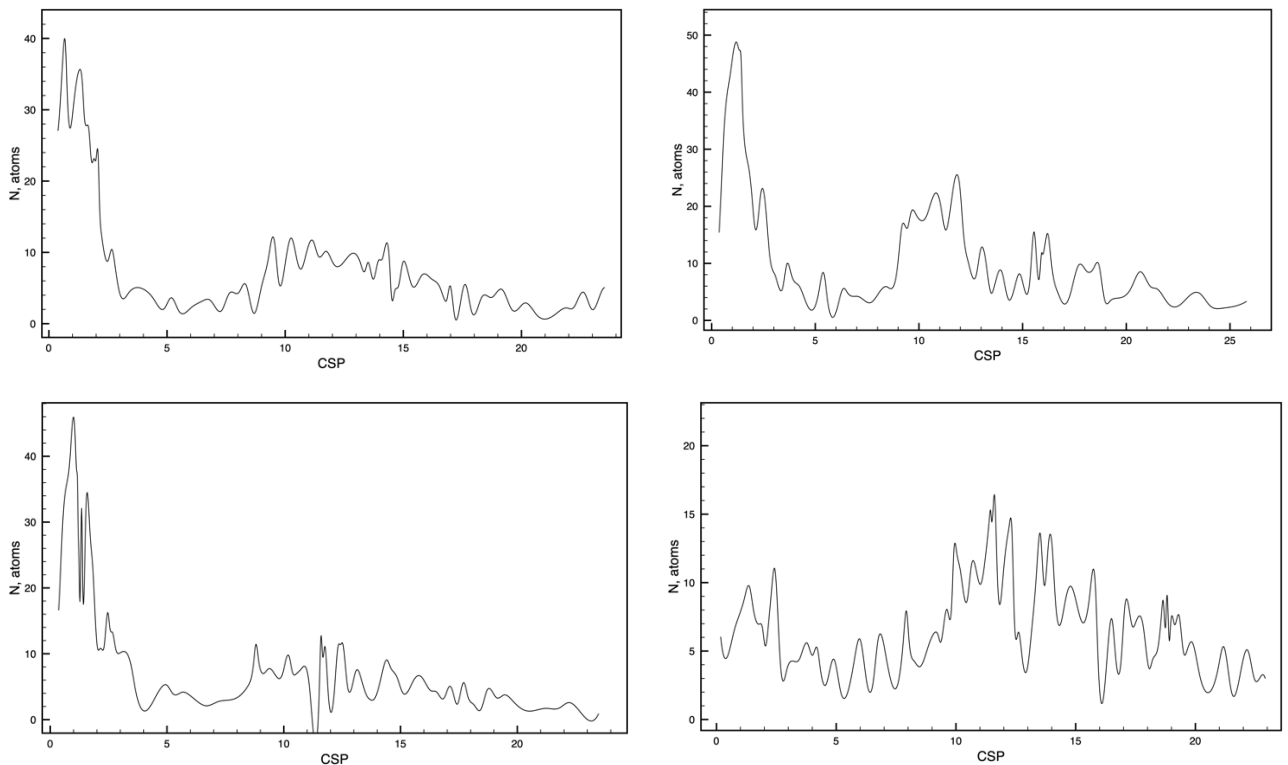


Рис. 3.3.5. CSP аналіз приповерхневих шарів нанокластера ZnO за 300 K і різних концентраціях кисню.

поверхні. Для кубічної гранецентрованої ґратки, коли значення CSP дорівнює 0, це означає, що атом оточений сусідніми атомами на ідеальній ґратці, і чим більше значення параметру центральної симетрії, тим структура більше відхиляється від ідеальної. На рис. 3.3.5 наведені результати розрахунків CSP. Встановлено, що тенденції розподілу залежності параметру із концентрацією кисню в системі менше 100 молекул подібні: всі вони мають виражений пік в діапазоні 0 - 4 Å°, що вказує на те, що вони все ще підтримують відносно кристалічну структуру на своїй поверхні. Однак, справа йде зовсім інакше у випадку коли кількість молекул кисню збільшується: величина параметру центральної симетрії поверхневих атомів розподіляється більш рівномірно і з'являється один очевидний пік близько 11 Å°, який не можна розглядати як кристалічний стан. Виходячи з вищезазначеного аналізу, припущення є обґрунтованим.

3.4. Моделювання структури і електронних властивостей нанопорошкового ZnO методом теорії функціоналу густини

Було вивчено вплив адсорбції молекул різних газів (O_2 , CO , NO_2 , NH_3) на поверхні нанокластерів із різними точковими дефектами (вакансія кисню (V_O), вакансія цинку (V_{Zn}), анти вузловий дефект кисню (O_{Zn}), антивузловий дефект цинку (Zn_O)) на електронні властивості «магічних» нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$. Для кожного типу молекул адсорбату на поверхні кластерів розглянуто різні можливі варіанти розташування молекул над дефектами та різний характер адсорбції: фізичну адсорбцію, хемісорбцію і молекулярну хемісорбцію. Молекулярна хемісорбція характеризується слабким перенесенням заряду між адсорбованою молекулою і поверхнею адсорбента, і займає проміжну нішу між фізичною адсорбцією і хемісорбцією.

Значення енергії адсорбції молекул газу на поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ обчислювали за таким виразом:

$$E_{ad} = E_{nm} - (E_n + E_m), \quad (3.4.1)$$

де E_n і E_m – повні енергії поверхні нанокластера $(\text{ZnO})_n$ $n=(34, 60)$ без молекул і вільної молекули газу, а E_{nm} – повна енергія системи нанокластер-адсорбат. Більш енергетично вигідна конфігурація системи володіє вищим за модулем значенням енергії адсорбції. Адсорбція молекул на поверхні нанокластерів змінює їх локальну геометричну структуру у місці зв'язку.

У таблиці 3.4.1 наведені отримані значення енергії адсорбції E_{ad} (eV), ширини забороненої зони системи молекула NH_3 – нанокластер $(\text{ZnO})_n$ $n=34, 60$

Таблиця 3.4.1.

Енергія адсорбції E_{ad} (eV), ширина забороненої зони E_g (eV), перенесення заряду Δq (e) та довжина зв'язку d (Å) молекули NH_3 на поверхні нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ $n=34, 60$ з різними точковими дефектами.

	E_g , eV	E_{ad} , eV	d , Å	Δq (e)
$\text{ZnO}_{34} \text{ V}_\text{O}$	2,81	-1,31	2,14	0,17
$\text{ZnO}_{60} \text{ V}_\text{O}$	2,96	-1,39	4,054	0,156
$\text{ZnO}_{34} \text{ V}_\text{Zn}$	2,45	-1,07	1,148	0,809
$\text{ZnO}_{60} \text{ V}_\text{Zn}$	2,5	-2,3	1,483	0,781
$\text{ZnO}_{34} \text{ O}_\text{Zn}$	2,77	-1,12	2,917	0,188
$\text{ZnO}_{60} \text{ O}_\text{Zn}$	2,06	-1,57	1,500	0,736
$\text{ZnO}_{34} \text{ Zn}_\text{O}$	2,649	-1,347	2,176	0,174
$\text{ZnO}_{60} \text{ Zn}_\text{O}$	2,843	-1,428	2,349	0,216

E_g (eV), переносу заряду Δq (e) та довжини зв'язків між атомом молекули NH_3 і атомом поверхні нанокластера d (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула NH_3 – нанокластер з різними точковими дефектами.

Тип адсорбції визначався аналізом розподілів густини електронних станів і просторовим виглядом найвище заповненої молекулярної орбіталі (HOMO) і найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO) молекул адсорбату. Для встановлення характеру адсорбції розглянуто два механізми перенесення заряду: а) перенесення заряду виникає в залежності від відносного розташування на розподілі густини станів системи HOMO- і LUMO-орбіталей адсорбату. Зокрема, якщо HOMO лежить вище рівня Фермі нанокластера, то заряд переноситься до адсорбованої молекули; б) перенесення заряду між адсорбованою молекулою і поверхнею кластера ZnO визначається гібридизацією молекулярних HOMO- і LUMO-орбіталей із кластерними електронними орбіталями.

На рис. 3.4.1. наведені моделі адсорбції молекул NH_3 на поверхні нанокластерів з різними точковими дефектами та розподіл енергетичних рівнів систем нанокластер- NH_3 для кожного типу дефекту. Червоними лініями позначено додаткові енергетичні рівні утворені адсорбованою молекулою всередині забороненої зони системи нанокластер- NH_3 .

У випадку молекули NH_3 для усіх чотирьох дефектів спостерігається молекулярна хемісорбція на поверхні нанокластерів. Для вакансії кисню (V_{O}) додатковий рівень формується поблизу енергетичної мітки 1,64 eV та 1,57 eV для нанокластерів $(\text{ZnO})_{34}$ та $(\text{ZnO})_{60}$ відповідно. Адсорбція на вакансії цинку (V_{Zn}) нанокластера $(\text{ZnO})_{60}$ характеризується найбільшим значенням енергії адсорбції серед усіх досліджуваних дефектів. Адсорбція на вакансії цинку (V_{Zn}) та антивузловому кисні (O_{Zn}) відзначається значним перенесенням заряду ($\Delta q = 0.781$) для $\text{ZnO}_{60} V_{\text{Zn}}$ та ($\Delta q = 0.736$) для $\text{ZnO}_{60} \text{O}_{\text{Zn}}$ відповідно, від молекули до поверхні нанокластерів. Аналіз заселеності орбіталей вказує, що заряд втрачають іони нітрогену, тоді як гідрогени у молекулі практично не змінюють

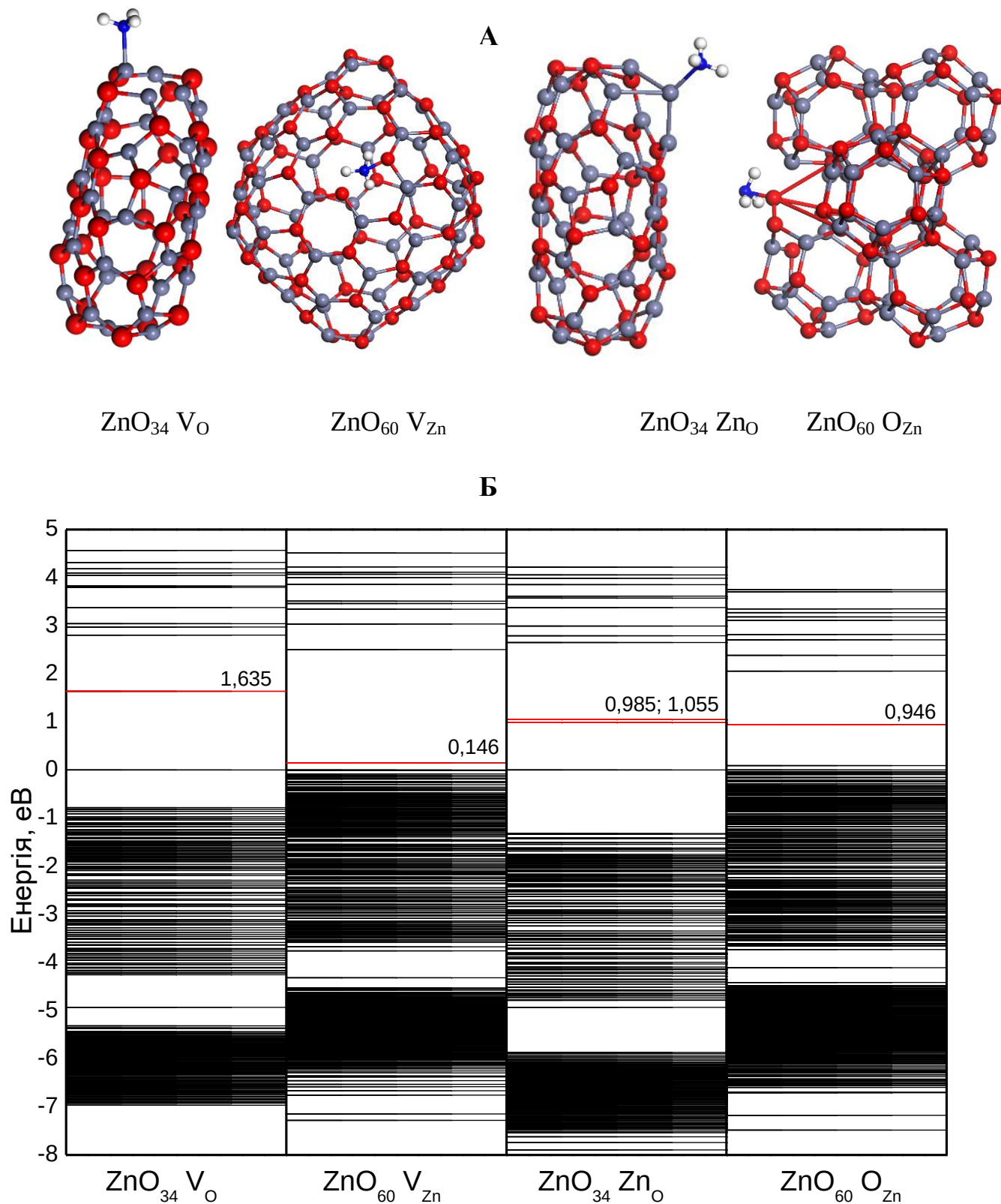


Рис. 3.4.1. Оптимізовані структурні моделі нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ $n = 34, 60$ з різними точковими дефектами при адсорбції молекули NH_3 (А), розподіл енергетичних рівнів системи нанокластер- NH_3 із точковими дефектами (Б).

заряду. Найбільша зміна ширини забороненої зони спостерігається для нанокластера із антивузловим дефектом $\text{ZnO}_{60} \text{O}_{\text{Zn}}$ $E_g = 2,06$ eV ($E_g = 2,81$ eV для нанокластера без молекули).

У таблиці 3.4.2 наведені отримані значення енергії адсорбції E_{ad} (eV), ширини забороненої зони системи молекула CO – нанокластер $(\text{ZnO})_n$ $n=34, 60$ E_g (eV), переносу заряду Δq (e) та довжини зв'язку між атомом молекули CO і атомом поверхні нанокластера d (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула CO – нанокластер з різними точковими дефектами.

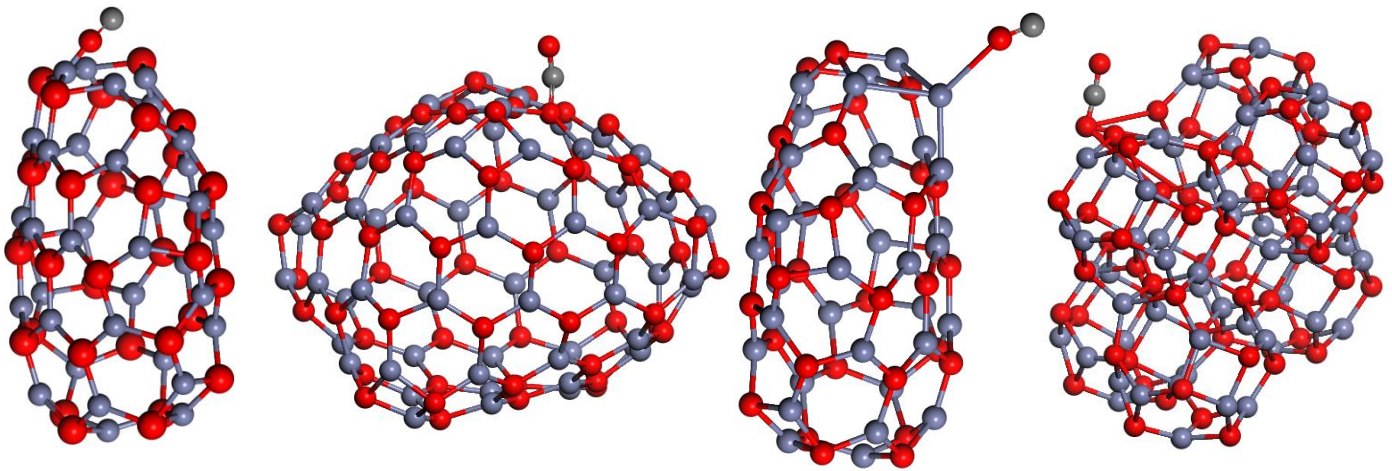
Таблиця 3.4.2.

Енергія адсорбції E_{ad} (eV) , ширина забороненої зони E_g (eV), перенесення заряду Δq (e) та довжина зв'язку d (Å) молекули CO на поверхні нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ $n=34, 60$ з різними точковими дефектами.

	E_g , eV	E_{ad} , eV	d , Å	Δq (e)
$\text{ZnO}_{34} \text{V}_{\text{O}}$	3,00	-0,32	1,373	0,047
$\text{ZnO}_{60} \text{V}_{\text{O}}$	3,45	-0,33	2,12	0,087
$\text{ZnO}_{34} \text{V}_{\text{Zn}}$	2,57	-0,13	3,381	0,002
$\text{ZnO}_{60} \text{V}_{\text{Zn}}$	2,49	-0,12	1,663	0,14
$\text{ZnO}_{34} \text{O}_{\text{Zn}}$	2,60	-0,29	3,563	0,371
$\text{ZnO}_{60} \text{O}_{\text{Zn}}$	2,22	-0,26	1,185	0,375
$\text{ZnO}_{34} \text{Zn}_{\text{O}}$	2,632	-0,39	2,881	0,083
$\text{ZnO}_{60} \text{Zn}_{\text{O}}$	2,596	-0,37	1,843	0,138

Адсорбція молекули чадного газу (CO) на поверхні нанокластерів для усіх дефектів має донорний характер. Величина донорного перенесення заряду суттєво залежить від орієнтації молекули відносно поверхні нанокластера, яка виникає внаслідок різного ступеня перекриття 5σ НОМО орбіталей молекули

А

 $\text{ZnO}_{34} \text{V}_{\text{O}} \text{CO}$ $\text{ZnO}_{60} \text{V}_{\text{Zn}} \text{CO}$ $\text{ZnO}_{34} \text{Zn}_{\text{O}} \text{CO}$ $\text{ZnO}_{60} \text{O}_{\text{Zn}} \text{CO}$

Б

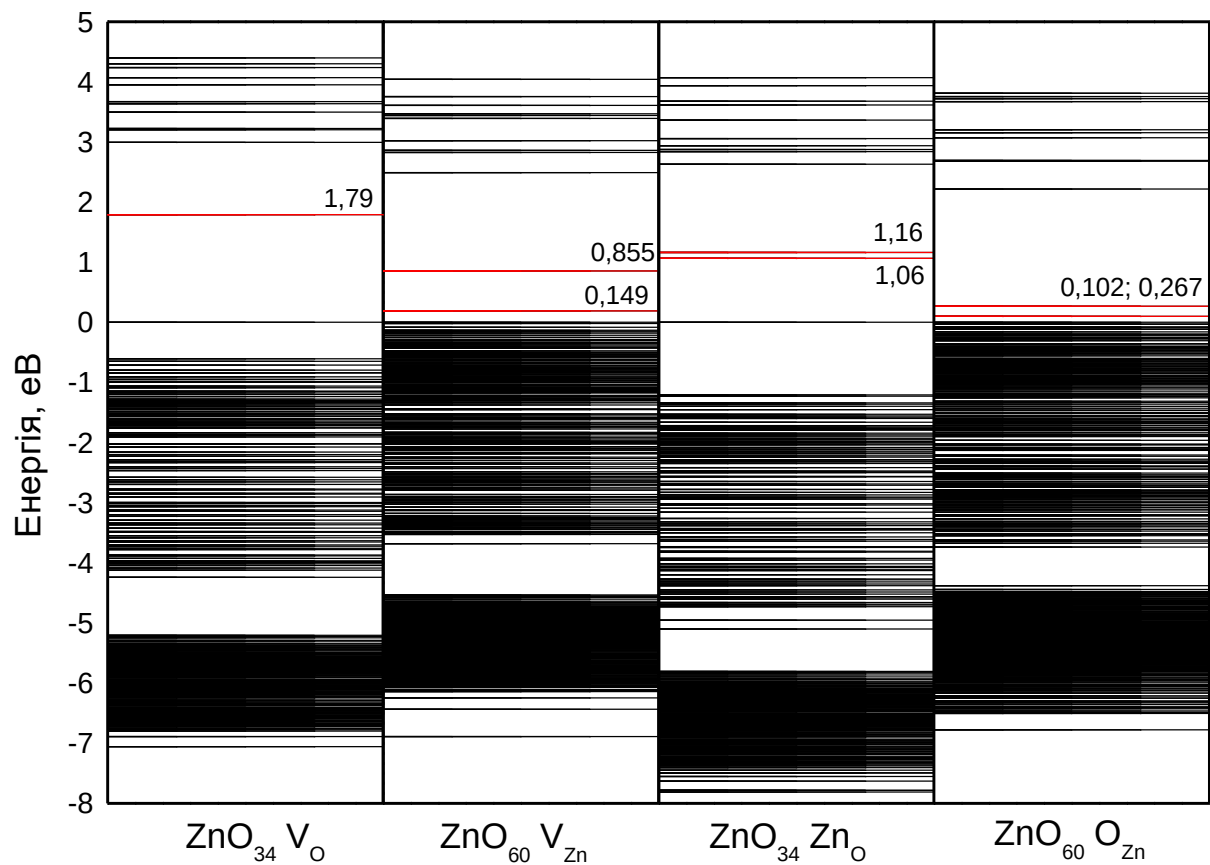


Рис.3.4.2. Оптимізовані структурні моделі нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ $n = 34, 60$ з різними точковими дефектами при адсорбції молекули CO (А), розподіл енергетичних рівнів системи нанокластер-CO із точковими дефектами (Б).

CO із станами ZnO. Варто відзначити, що LUMO 2 π -орбіталь відіграє визначальну роль у типі зв'язування молекул CO із сенсорною поверхнею нанокластера, оскільки її енергетичне розташування є ближчим до рівня Фермі, ніж у НОМО-орбіталі.

У випадку антивузлового кисню (O_{Zn}) спостерігається утворення подвійного адсорбційного енергетичного рівня нижче рівня Фермі поряд із вершиною валентної зони ($E_l = 0,178, 0,228$ для $(ZnO)_{34}$, $E_l = 0,102, 0,267$ для $(ZnO)_{60}$), що може пояснювати вище значення переносу заряду для даних конфігурацій. Донорний тип перенесення заряду узгоджується із експериментальними даними, згідно з якими концентрація електронів у наноструктурах оксиду цинку *n*-типу зростає під впливом парів NH_3 і CO. На рис. 3.4.2. наведені моделі адсорбції молекул CO на поверхні нанокластерів з різними точковими дефектами та розподіл енергетичних рівнів систем нанокластер- CO для кожного типу дефекту.

Червоними лініями позначено додаткові енергетичні рівні утворені адсорбованою молекулою всередині забороненої зони системи нанокластер-CO.

У таблиці 3.4.3. наведені отримані значення енергії адсорбції E_{ad} (eV), ширини забороненої зони системи молекула O_2 – нанокластер $(ZnO)_n$ $n=34, 60$ E_g (eV), переносу заряду Δq (e) та довжини зв'язку між атомом молекули O_2 і атомом поверхні нанокластера d (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула O_2 – нанокластер з різними точковими дефектами.

Взаємодія молекулярного кисню із поверхнею нанокластера $((ZnO)_n, n=34, 60)$, відбувається за типом фізичної адсорбції для усіх типів дефектів окрім кисневої вакансії (V_O), для якої характерна молекулярна хемісорбція. У разі взаємодії молекул O_2 із поверхнею нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$ для випадків вакансії кисню (V_O) та антивузлового цинку (Zn_O) індукуються акцепторні домішкові стани вище рівня Фермі, що свідчить про перенесення електронів від нанокластера до O_2 . Адсорбція молекули кисню на антивузловому кисні (O_{Zn}) спричиняє утворення подвійного акцепторного рівня на енергетичних мітках 0,325 eV та 0,447 eV. Для випадків вакансії кисню (V_{Zn})

та антивузлового кисню (O_{Zn}) аналіз значень переносу заряду свідчить про слабку взаємодію між молекулою та поверхнею нанокластерів.

Акцепторний характер перенесення заряду нанокластер $\rightarrow$ молекула O_2 підтверджують експериментальні дослідження сенсорних властивостей нанодротин та нанопорошків ZnO.

Таблиця 3.4.3.

Енергія адсорбції E_{ad} (eV) , ширина забороненої зони E_g (eV), перенесення заряду Δq (e) та довжина зв'язку d (Å) молекули O_2 на поверхні нанокластерів $(ZnO)_n$ $n=34, 60$ з різними точковими дефектами.

	E_g , eV	E_{ad} , eV	d , Å	Δq (e)
$ZnO_{34} V_O$	3,175	-1,08	2,038	-0,54
$ZnO_{60} V_O$	3,23	-0,73	2,052	-0,738
$ZnO_{34} V_{Zn}$	2,887	-0,16	1,679	-0,091
$ZnO_{60} V_{Zn}$	2,7	-0,30	1,621	-0,173
$ZnO_{34} O_{Zn}$	2,851	-0,36	2,596	-0,156
$ZnO_{60} O_{Zn}$	2,22	-0,34	3,103	-0,117
$ZnO_{34} Zn_O$	2,902	-0,39	2,094	-0,444
$ZnO_{60} Zn_O$	2,934	-0,41	2,149	-0,715

На рис. 3.4.3. наведені моделі адсорбції молекул O_2 на поверхні нанокластерів з різними точковими дефектами та розподіл енергетичних рівнів систем нанокластер- O_2 для кожного типу дефекту. Червоними лініями позначено додаткові енергетичні рівні утворені адсорбованою молекулою всередині забороненої зони системи нанокластер- O_2 .

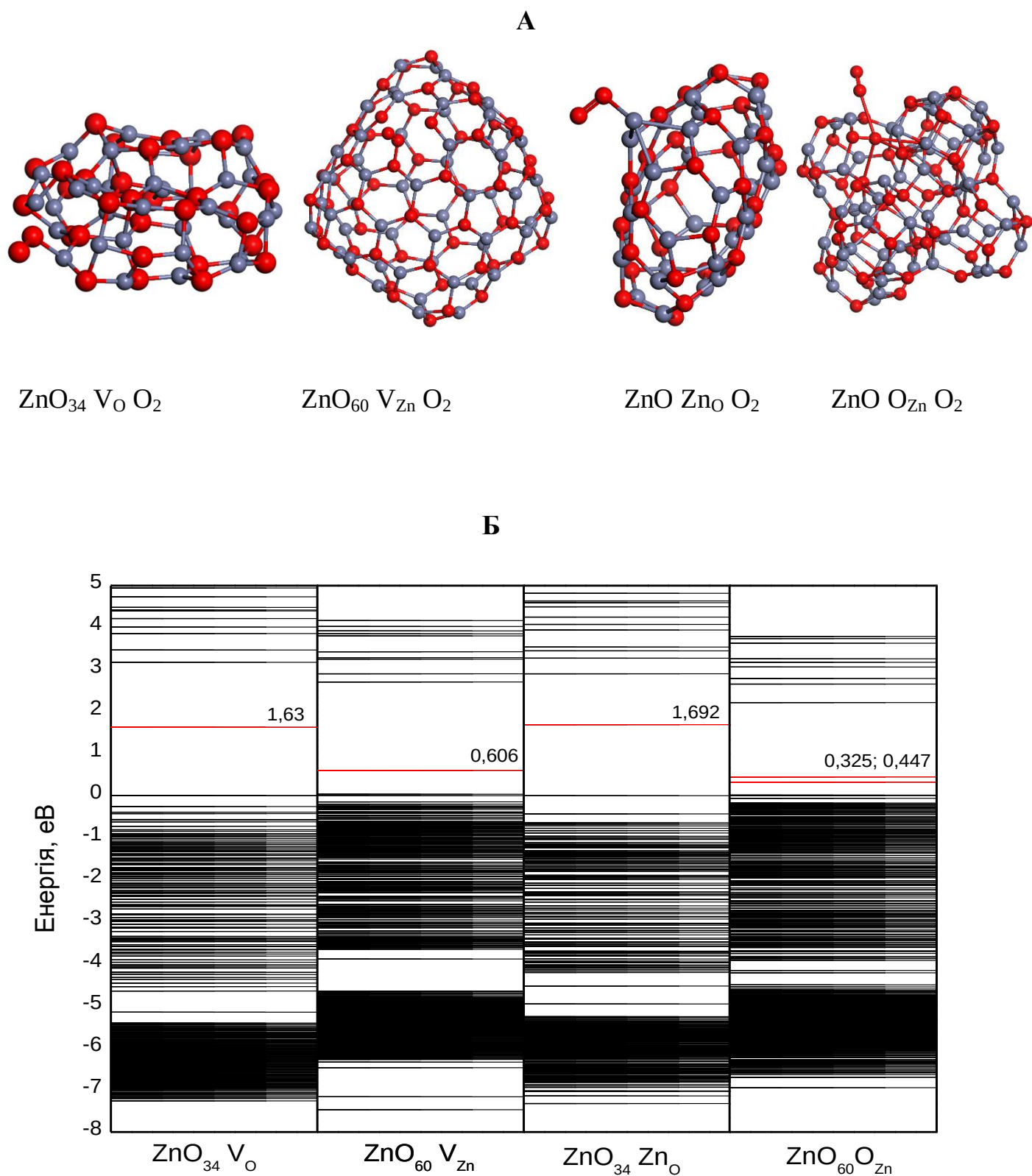


Рис.3.4.3. Оптимізовані структурні моделі нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ $n = 34, 60$ з різними точковими дефектами при адсорбції молекули O_2 (A), розподіл енергетичних рівнів системи нанокластер- O_2 із точковими дефектами (B).

Таблиця 3.4.4.

Енергія адсорбції E_{ad} (eV) , ширина забороненої зони E_g (eV), перенесення заряду Δq (e) та довжина зв'язку d (Å) молекули NO_2 на поверхні нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ $n=34, 60$ з різними точковими дефектами.

	E_g , eV	E_{ad} , eV	d , Å	Δq (e)
$\text{ZnO}_{34} \text{ V}_\text{O}$	2,85	-0,63	2,049	-0,448
$\text{ZnO}_{60} \text{ V}_\text{O}$	3,21	-0,94	1,965	-0,528
$\text{ZnO}_{34} \text{ V}_\text{Zn}$	2,492	-0,19	1,397	-0,116
$\text{ZnO}_{60} \text{ V}_\text{Zn}$	2,4	-0,31	1,330	-0,073
$\text{ZnO}_{34} \text{ O}_\text{Zn}$	2,292	-0,81	1,543	-0,121
$\text{ZnO}_{60} \text{ O}_\text{Zn}$	1,95	-0,73	1,481	-0,119
$\text{ZnO}_{34} \text{ Zn}_\text{O}$	2,43	-0,37	2,133	-0,483
$\text{ZnO}_{60} \text{ Zn}_\text{O}$	2,657	-0,56	2,437	-0,448

При взаємодії молекули NO_2 з різними точковими дефектами геометрична конфігурація адсорбції NO_2 залежить від типу дефекту. У випадку вакансії цинку, взаємодіють із поверхнею нанокластерів. В результаті такої взаємодії адсорбція на даних дефектах характеризується значно вищою енергією адсорбції та переносом заряду. Особливістю адсорбції на антивузловому кисні (O_Zn) є поява подвійного акцепторного рівня поблизу рівня Фермі нанокластера. (V_Zn) та антивузлового кисню (O_Zn) стабільною являється конфігурація в якій атом нітрогену взаємодіє із поверхнею нанокластера. При взаємодії молекули NO_2 із вакансією кисню (V_O) та антивузловим цинком (Zn_O) стабільною являється конфігурація, при якій обидва атоми кисню адсорбованої молекули.

На рис. 3.4.4. наведені моделі адсорбції молекул NO_2 на поверхні нанокластерів з різними точковими дефектами та розподіл енергетичних рівнів систем нанокластер- NO_2 для кожного типу дефекту. Червоними лініями

позначено додаткові енергетичні рівні утворені адсорбованою молекулою всередині забороненої зони системи нанокластер- NO_2 .

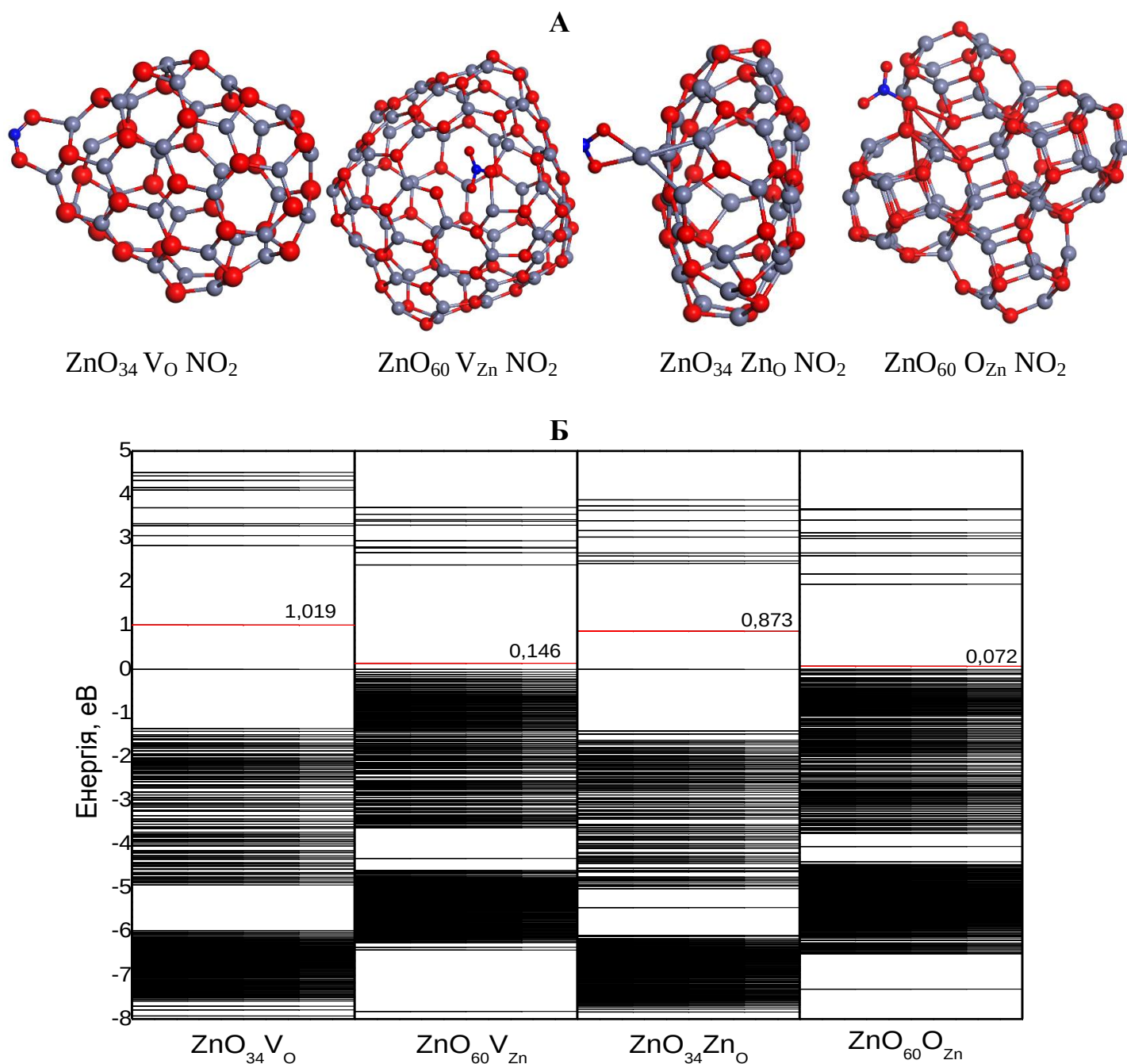


Рис. 3.4.4. Оптимізовані структурні моделі нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ $n = 34, 60$ з різними точковими дефектами при адсорбції молекули NO_2 (А), розподіл енергетичних рівнів системи нанокластер- NO_2 із точковими дефектами (Б).

3.5. Формування структури нанопорошкових металооксидів

Фазовий та структурний аналізи нанопорошків проводилися на X-променевому дифрактометрі ДРОН-4. Розміри частинок визначались за даними електронно-мікроскопічних знімків, одержаних з допомогою електронного мікроскопів ПЕМ-125К чи Carl Zeiss EVO 40XVP. Згідно з X-дифракційними дослідженнями нанопорошки демонструють кристалічну структуру вюрциту для зразків ZnO, а середній розмір досліджуваних нанопорошків становить $5 \div 100$ нм. Розмір частинок нанопорошку також оцінювали за допомогою формули Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \rho(r) \quad (3.5.1)$$

Де β – напівширина піку відбитого від площини (110).

Відповідно до отриманих X-дифракційних спектрів було встановлено, що нанопорошки ZnO володіють вюрцитною структурою та відсутністю сторонніх фаз (рис. 3.5.1) [107]. Параметри ґратки складають $a=0,324935$ нм, $c=0,52056$ нм

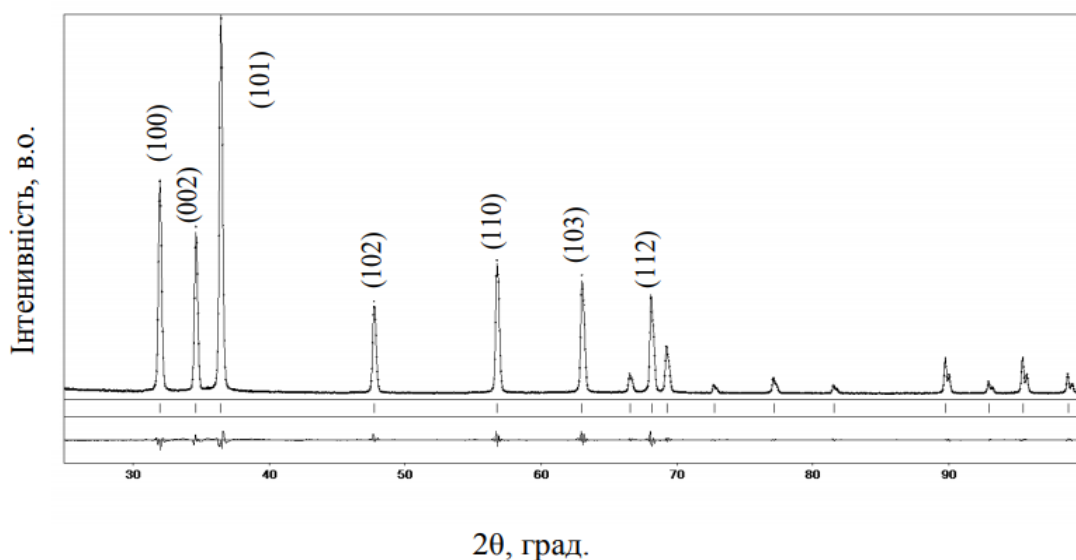


Рис.3.5.1. X-променеві дифрактограми нанопорошкового ZnO.

зі співвідношенням $c/a=1,6021$, об'єм комірки складає $V=47,599$ нм. Значення 2θ та $\sin T/1(\max)$ при цьому становлять 109,0 і 0,528, відповідно. Спектр X-променевої дифрактометрії представлений на рис. 3.5.2. Також наведені морфологічні дослідження вихідного нанопорошку ZnO на рис. 3.5.2. На рис. 3.5.3 (а,б) наведено електронно-мікроскопічні зображення вихідного і обробленого нанопорошку, відповідно, серією лазерних імпульсів ($n=5$), енергією ($E_c=20$ Дж/імпульс) і тривалістю імпульсів ($\tau=50$ нс), довжина хвилі випромінювання ($\lambda=1,06$ мкм). Як видно, при лазерній обробці спостерігається подрібнення конгломерованого нанопорошкового матеріалу, що є важливим для росту ефективної поверхні нанопорошку.

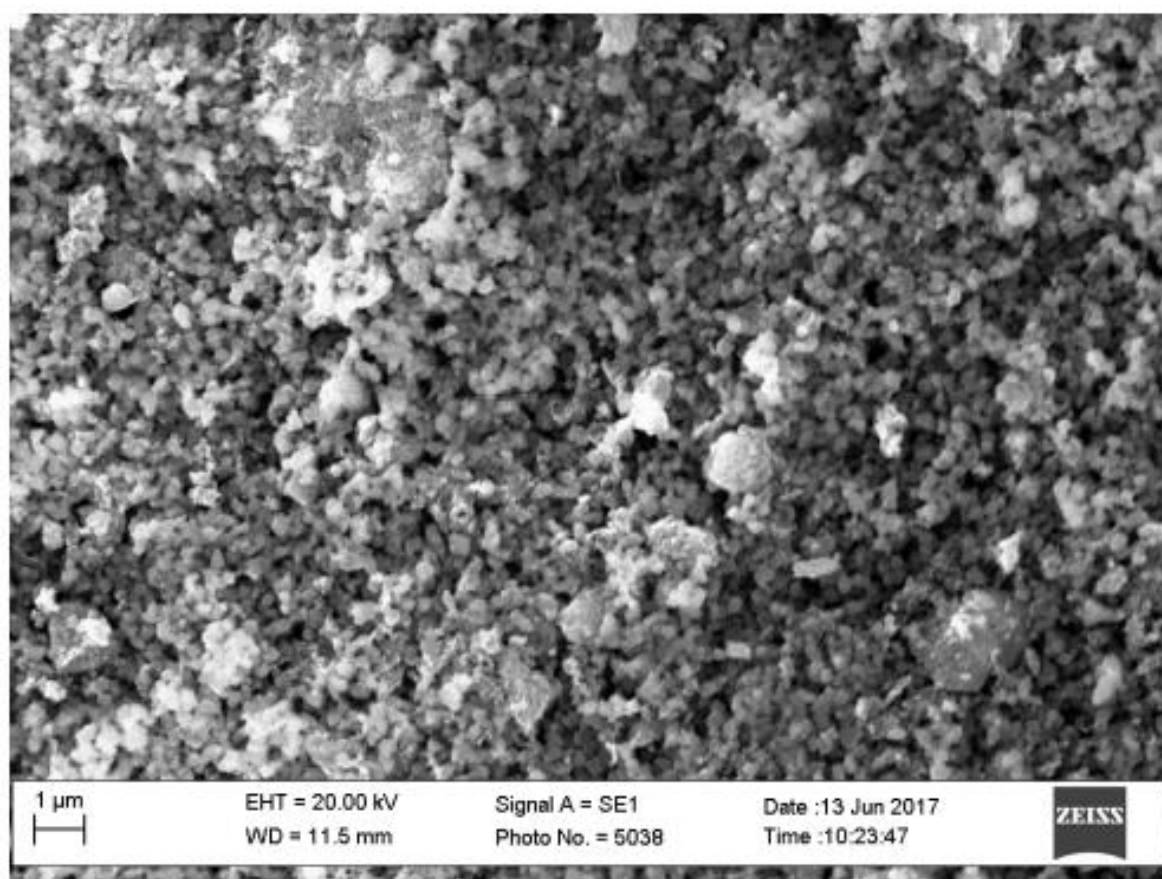


Рис. 3.5.2 Електронно мікроскопічне зображення ZnO.

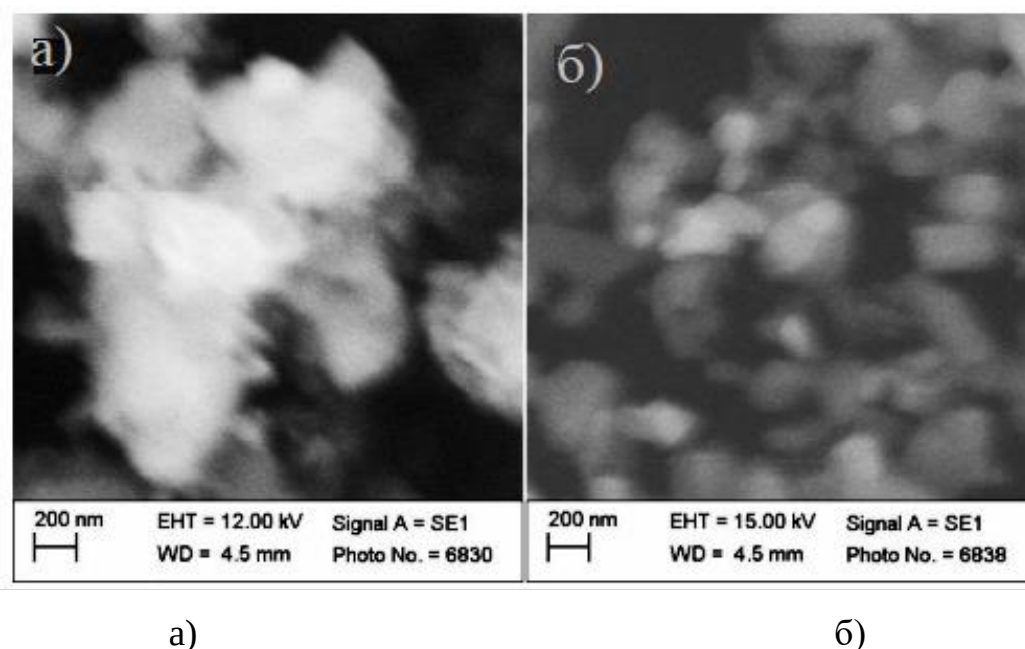


Рис. 3.5.3 Електронно-мікроскопічні зображення вихідного (а) та лазерно обробленого (б) нанопорошку ZnO.

3.6. Особливості оптичних властивостей нанопорошкових металооксидів

З метою встановлення фізичних закономірностей формування електронних властивостей нанопорошкових ZnO і TiO₂ були вивчені та проаналізовані їх оптичні властивості. Згадані нанопорошки одержувались в процесі імпульсного лазерного випаровування матеріалу металічної мішені (Zn, Ti) з допомогою YAG:Nd³⁺ - лазера ($\lambda=1,06$ мкм, $\tau=10^{-7}$ - 10^{-5} с, $q=10^6 \div 10^7$ Вт/см², $\nu=14$ -56 Гц, $d=5$ мм, $E_i=0,005$ -0,350 Дж) у направленому потоці при атмосферному тиску суміші реактивного (O₂) й інертного (He, Ar) газів у заданій пропорції, яку скеровують паралельно випаровуваній мішені.

На рисунку 3.6.1 наведені спектри комбінаційного розсіювання вихідного та лазерно відпалених нанопорошків ZnO. Вюрцитна структура ZnO належить до просторової групи C_{6v}⁴ (P6₃mc). З теорії груп, відомо, що A₁+E₁+2E₂ моди є Рамано-активними. Серед них, E₂^{low} і E₂^{high} моди є неполярними модами, які пов'язують з коливаннями важкої Zn підгратки і рухом атомів кисню. На отриманих спектрах спостерігаються дві інтенсивні моди E₂^{low} на 99 см⁻¹ і E₂^{High}

на 438 см^{-1} , що вказує на кристалічну якість вюрцитної структури ZnO. Мода E_2^{low} відповідає коливанням атомів в катіонній підгратці Zn, а E_2^{high} — коливанням атомів кисню в аніонній підгратці в площині, перпендикулярній с-осі вюрцитного ZnO.

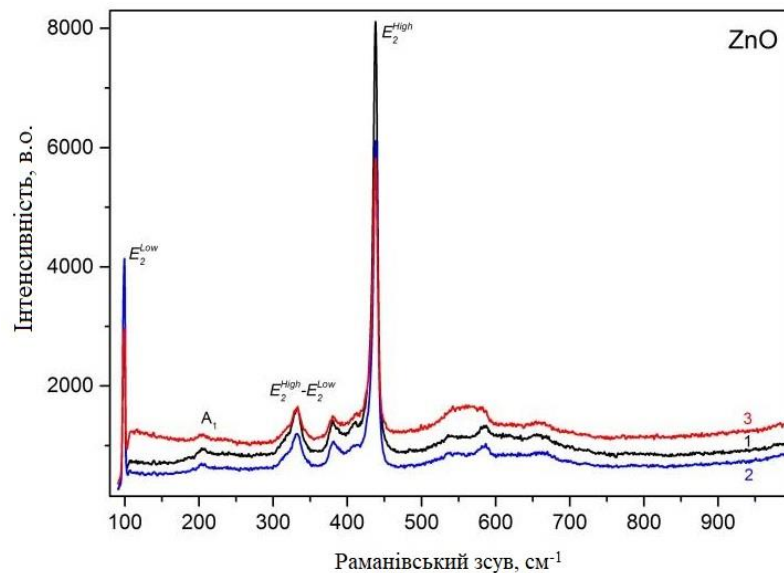


Рис. 3.6.1. Раманівські спектри нанопорошкового ZnO при зміні ступення лазерного відпалу (криві 1-3).

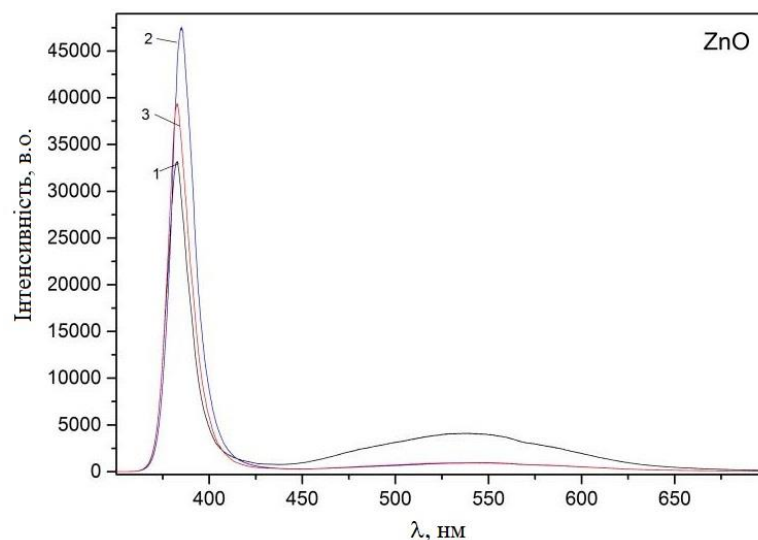


Рис. 3.6.2. Фотолюмінесцентні спектри спектри вихідного (1) та лазерно відпалених ($\tau=10\text{ нс}$, $n=28\text{ Гц}$, $E=82\text{ мА}$ протягом 40 хв (2), 80 хв (3)) нанопорошків ZnO.

Лазерний відпал призводить до спадання моди E_{2}^{High} , що свідчить про погіршення кристалічної структури матеріалу. Мода A_1 (LO) практично відсутня у всіх зразках, можливо тому, що має дуже малий поперечний переріз розсіювання і її вклад, у наших зразках, зливається з фоновим сигналом. Результати узгоджуються з даними дифракційних і мікроскопічних досліджень.

На рисунку 3.6.2 наведені спектри ФЛ вихідного та лазерно відпалених нанопорошків ZnO. Встановлено, що у спектрах ФЛ для всіх зразків ZnO при кімнатній температурі спостерігається інтенсивний ультрафіолетовий пік (385 нм) та широка жовто-зелена смуга (~540 нм). Спостережувана жовто-зелена смуга випромінювання нанопорошкового ZnO, очевидно зумовлена кисневими дефектами, зокрема, надлишком кисню. Заряджена негативно цинкова вакансія може локалізуватися біля тих або інших позитивно заряджених дефектів кристалічної ґратки ZnO, формуючи при цьому декілька різних за складом центрів свічення. Зміщення смуги випромінювання нанопорошкового ZnO після лазерного відпалу, очевидно, і є результатом перерозподілу інтенсивностей елементарних смуг, які складають складну жовто-зелену смугу.

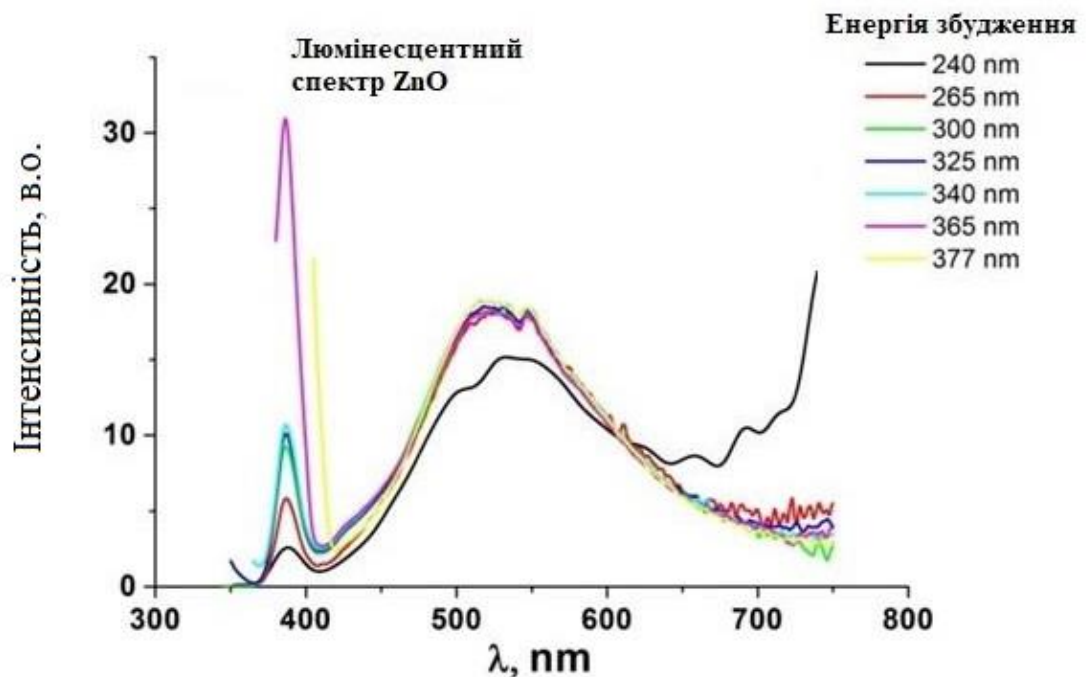


Рис.3.6.3. Спектри збудження фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO.

З метою встановлення особливостей поверхневих енергетичних станів нанопорошкових ZnO, пов'язаних з видимим випромінюванням, проведені дослідження зміни інтенсивності ультрафіолетового (387 нм) і зеленого (520 нм) піків в залежності від довжини хвилі збудження рис. 3.6.3. При збудженні нанопорошкового ZnO енергією значно більшою за ширину забороненої зони ($265 > \lambda > 225$ (нм)) має місце плавний ріст інтенсивності свічення аж до $\lambda = 265$ нм для головного ($\lambda = 565$ нм) максимуму люмінесценції. Спостерігається пік на 380 нм, що різко спадає до 405 нм, що свідчить про те, що більшість енергії збудження знаходиться поблизу забороненої зони і вихідні стани розташовані дещо нижче зони провідності.

Виявлені оптимальні довжини хвилі для збудження видимої люмінесценції, що лежать в широкому діапазоні ($\lambda = (250-385)$ нм) і свідчать про однакову природу центрів люмінесценції. У подальшому спостерігається незначне зниження свічення до $\lambda = 375$ нм та прояв явно вираженого піку свічення в області $\lambda = 380$ нм, що відповідає, очевидно, енергії збудження екситонів і різким спадом інтенсивності люмінесценції аж до її повного гасіння при $\lambda_{\text{зб}} \geq 400$ нм. Для максимуму свічення люмінесценції $\lambda = 387$ нм при рості довжини хвилі збудження від 220 нм до 350 нм спостерігається плавний ріст інтенсивності свічення з подальшим різким його збільшенням при наближенні до екситонного збудження (рис.3.6.3.). В свою чергу характер спектру фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO практично не залежить від довжини хвилі збудження в діапазоні $\lambda = 265-377$ (нм).

Х-променеві дифракційні дослідження показали, що зразки TiO_2 мають кристалічну структуру рутилу. Діаметр отриманих нанопорошків знаходиться в межах 40–100 нм. В спектрах ЕДС наявні піки хімічних елементів *Ti* та *O*, а піків, що можуть відповідати домішкам не виявлено і це може свідчити про належну чистоту отриманого матеріалу.

Раманівські спектри (рис. 3.6.4.) вихідного та лазерно відпалених зразків TiO_2 є типовими для кристалічної фази рутилу, на спектрах спостерігаються інтенсивні моди з частотним положенням мод 145 см^{-1} (B_{1G}), 446 см^{-1} (E_G), 610

cm^{-1} (A_{1G}) та мода з положення 233 cm^{-1} , що відповідає ефектам другого порядку (SOE). Лазерна обробка призводить до зростання інтенсивності піків всіх мод, що може бути обумовлено покращенням структурної впорядкованості TiO_2 всередині об'єму. Ефект спадання інтенсивності мод в четвертому зразку, після тривалого лазерного відпалу, може бути викликаний збільшенням поверхневих напружень та погіршенням стехіометрії хімічного складу зразків.

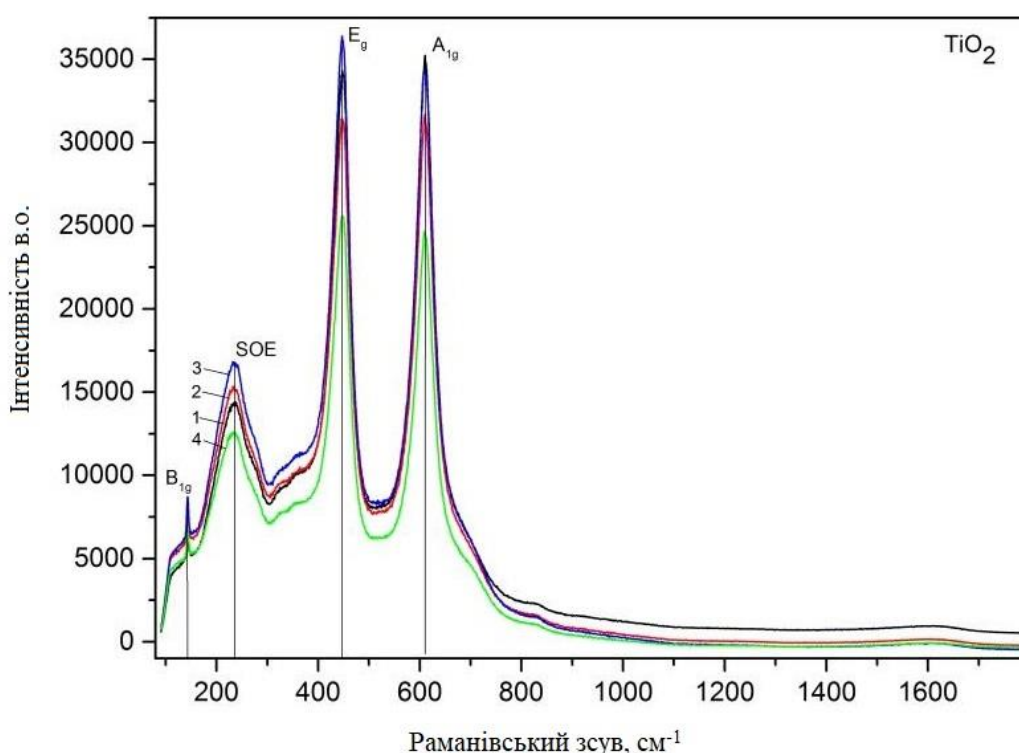


Рис. 3.6.4. *Зображення Раманівських спектрів нанопорошкового TiO_2 при зміні ступеня лазерного відпалу (криві 1-4).*

Для нанопорошкових TiO_2 має місце широка смуга фотолюмінесцентного свічення у видимій області (400-650 нм) (рис. 3.6.5). Найбільш ймовірними дефектами що відповідають за видиму смугу ФЛ, є вакансії кисню. Нейтральна вакансія кисню відповідає за пік 470 нм, позитивно зарядженій вакансій кисню, може відповідати смуга ФЛ з максимумом на 525 нм. Виявлено, що імпульсний лазерний відпал дає змогу значно модифікувати люмінесцентні властивості

нанопорошкового TiO_2 шляхом зміни його власнодефектної структури. Спектр збудження фотолюмінесценції нанопорошкового TiO_2 характеризується ростом

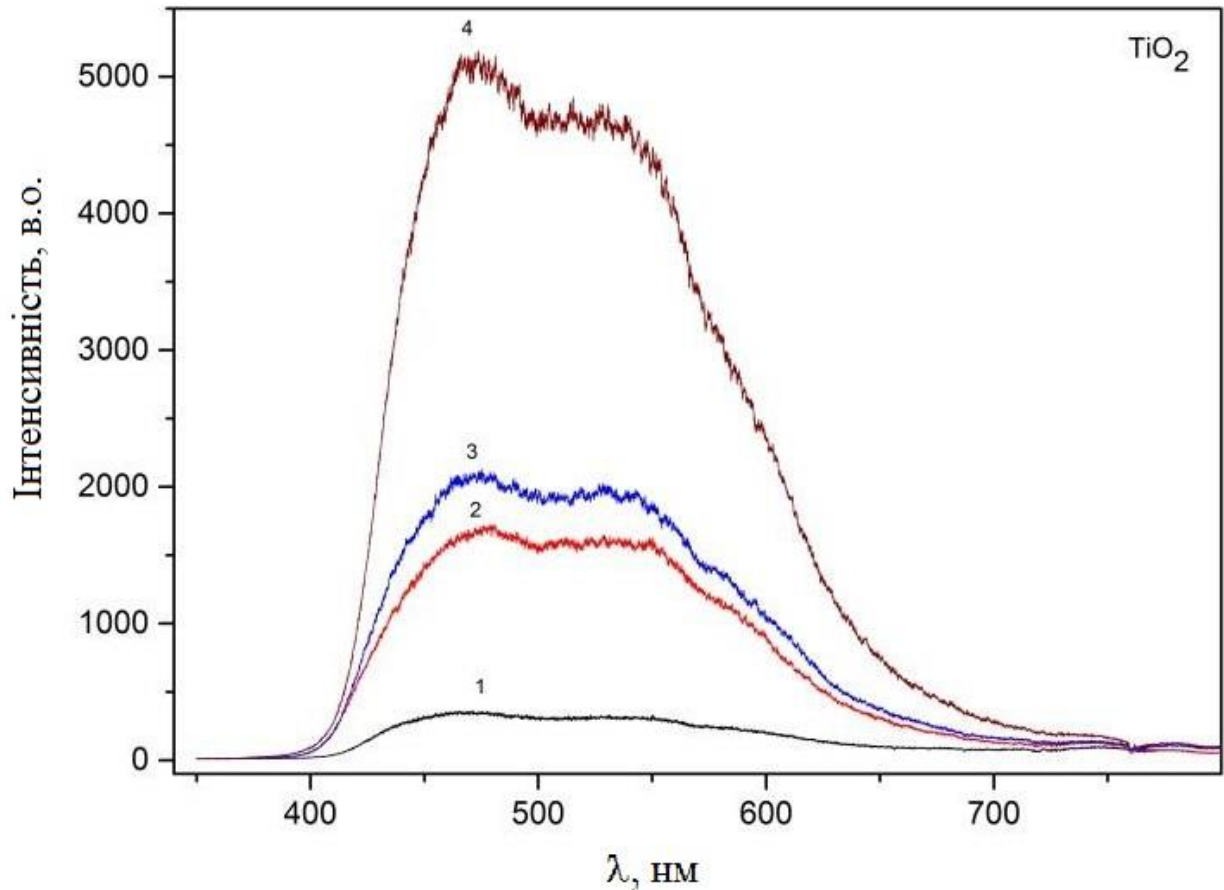


Рис. 3.6.5. Фотолюмінесцентні спектри спектри вихідного (1) та лазерно відпалених ($\tau=10$ нс, $n=28$ Гц, $E=82$ мА) протягом 10 хв (2) , 20 хв (3), 40 хв (4) нанопорошків TiO_2 .

інтенсивності свічення в міру зростання довжини хвилі збудження ($\lambda=265$ - 405 (нм)) без відчутної зміни характеру самого спектру свічення. Однак, у випадку нанопорошкового TiO_2 інтенсивність люмінесцентного свічення в максимумах ($\lambda=438 - 470$ нм) зі зростанням довжини хвилі збудження ($\lambda=250$ - 375 нм) плавно збільшується з подальшим проявом резонансів свічення в області фундаментального поглинання матеріалу (рис. 3.6.6.).

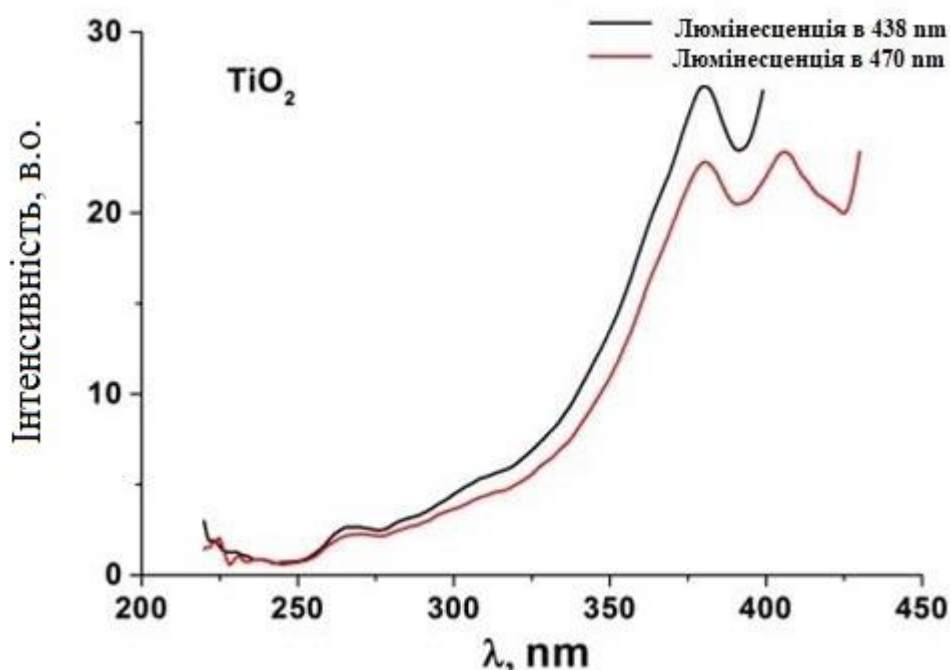


Рис.3.6.6. *Спектри збудження фотолюмінесценції нанопористого TiO_2 .*

Висновки до розділу 3

Встановлено, що процес адсорбції однієї молекули O_2 на поверхні відбувся протягом 4 пс від початку моделювання. Час адсорбції змінюється зі зміною початкових віддалей молекули від поверхні нанокластера.

Вивчено вплив адсорбції молекул різних газів (O_2 , CO , NO_2 , NH_3) на поверхні нанокластерів зі різними точковими дефектами (вакансія кисню (V_{O}), вакансія цинку (V_{Zn}), анти вузловий дефект кисню (O_{Zn}), антивузловий дефект цинку (Zn_{O})) на електронні властивості «магічних» нанокластерів $(\text{ZnO})_{34}$ та $(\text{ZnO})_{60}$. Для кожного типу молекул адсорбату на поверхні кластерів розглянуто різні можливі варіанти розташування молекул над дефектами та різний характер адсорбції: фізичну адсорбцію, хемisorбцію і молекулярну хемisorбцію та встановлено тип адсорбції для кожного дефекту.

Виявлені оптимальні довжини хвилі для збудження видимої люмінесценції, що лежать в широкому діапазоні ($\lambda=(250-385)$ нм) та свідчать

про однакову природу центрів люмінесцентного свічення нанопорошкових матеріалів.

Література до розділу:

5, 107, 118-127

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛОКСИДІВ

В умовах зростання забруднення навколишнього середовища виникає потреба у вдосконаленні засобів вимірювання хімічного складу газових середовищ і створення нових, високоефективних та недорогих приладів. Зокрема, в період досить високого забруднення середовища промисловими викидами шкідливих газів, зростанню небезпеки викиду чадного газу, загрози терористичних небезпек зі застосуванням отруйних газів, контролю робочого середовища підприємств і установ. Сенсорні системи, які на даний час можуть реєструвати токсичні гази володіють не достатньою високою чутливістю, селективністю та швидкодією до газових компонент. Тому, виникає потреба у вдосконаленні та побудові нових високоефективних пристроїв.

4.1. Структурні особливості складних нанопорошкових металооксидів

Дослідження структури та фазовому аналізу нанопорошків проводилися на X-променевому дифрактометрі ДРОН-4. Розміри частинок визначалися за даними електронно-мікроскопічних знімків, одержаних з допомогою електронного мікроскопів ПЕМ-125К чи Carl Zeiss EVO 40XVP. X-променеві дослідження демонструють вюрциту кристалічну структуру для зразків ZnO, а середній розмір досліджуваних нанопорошків 40÷60 нм.

На рис.4.1.1. наведено зображення типової морфології поверхні одержаних зразків $ZnTiO_3$, дещо занижене значення розміру наночастинок виходячи з аналізу дифрактограм може бути пов'язано з наявністю механічних напружень в системі.

X-променеві дифрактограми ZnO і TiO_2 демонструють піки, що характерні для цих сполук, зокрема, кристалічну структуру нанопорошку ZnO з гексагональною фазою вюрциту і відсутністю сторонніх фаз і рутилову фазу

для TiO_2 . На рис.4.1.2. наведена типова X-променева дифрактограма одержаного нанопорошку ZnTiO_3 . Типовий діаметр одержуваних нанопорошків

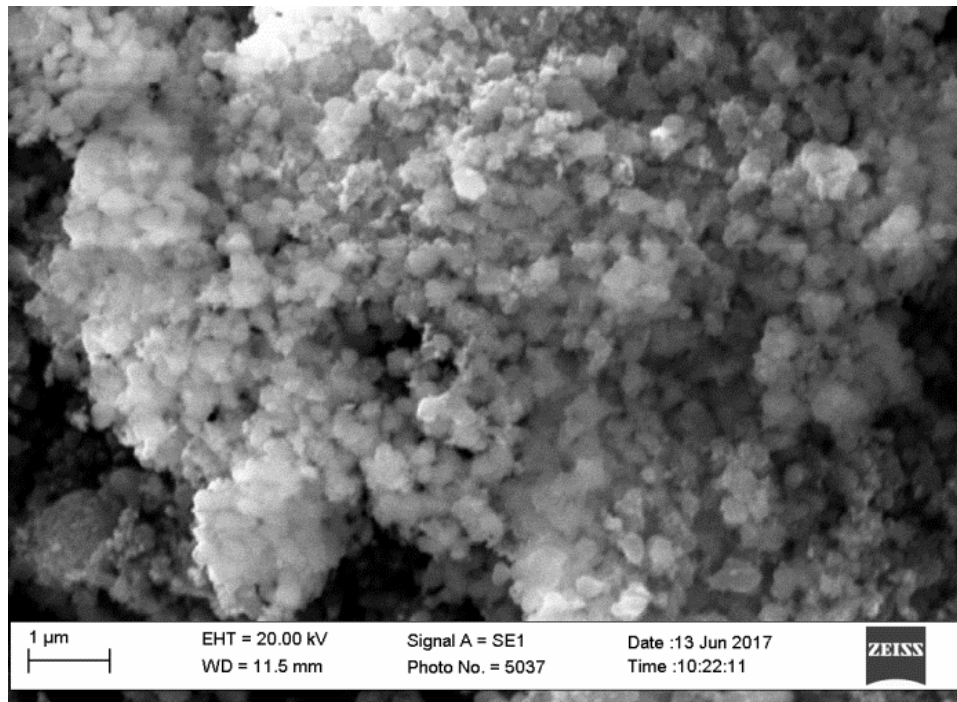


Рис.4.1.1. Електронно-мікроскопічні зображення суміші нанопорошків ZnO/TiO_2 .

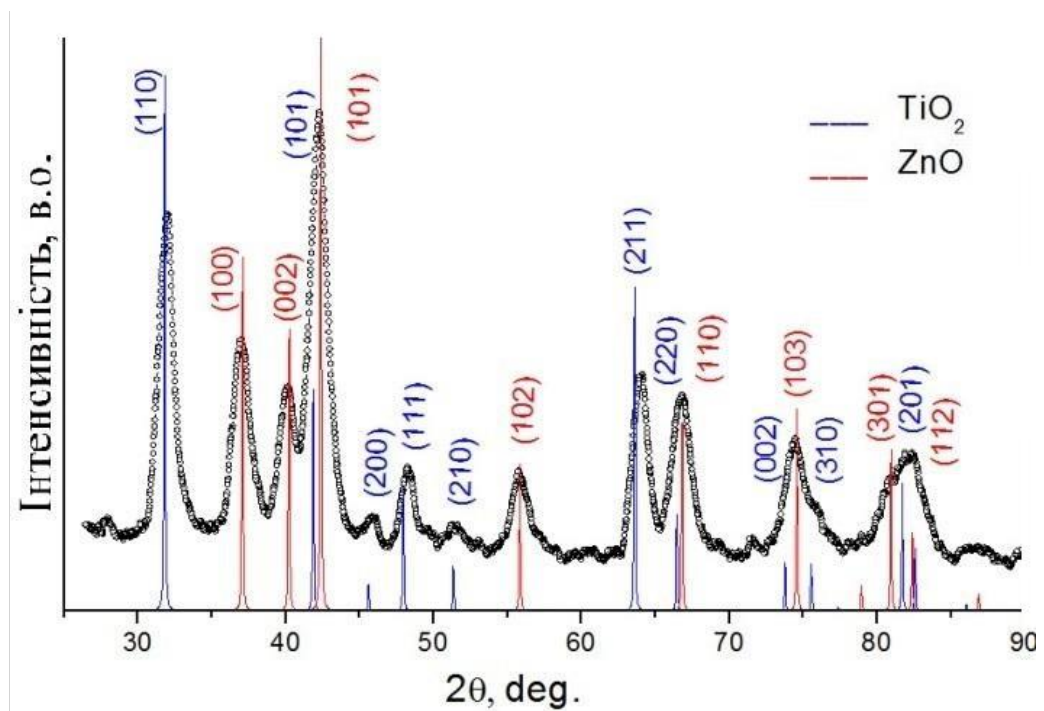


Рис 4.1.2. X-променеві дифрактограми нанопорошкового ZnO/TiO_2 .

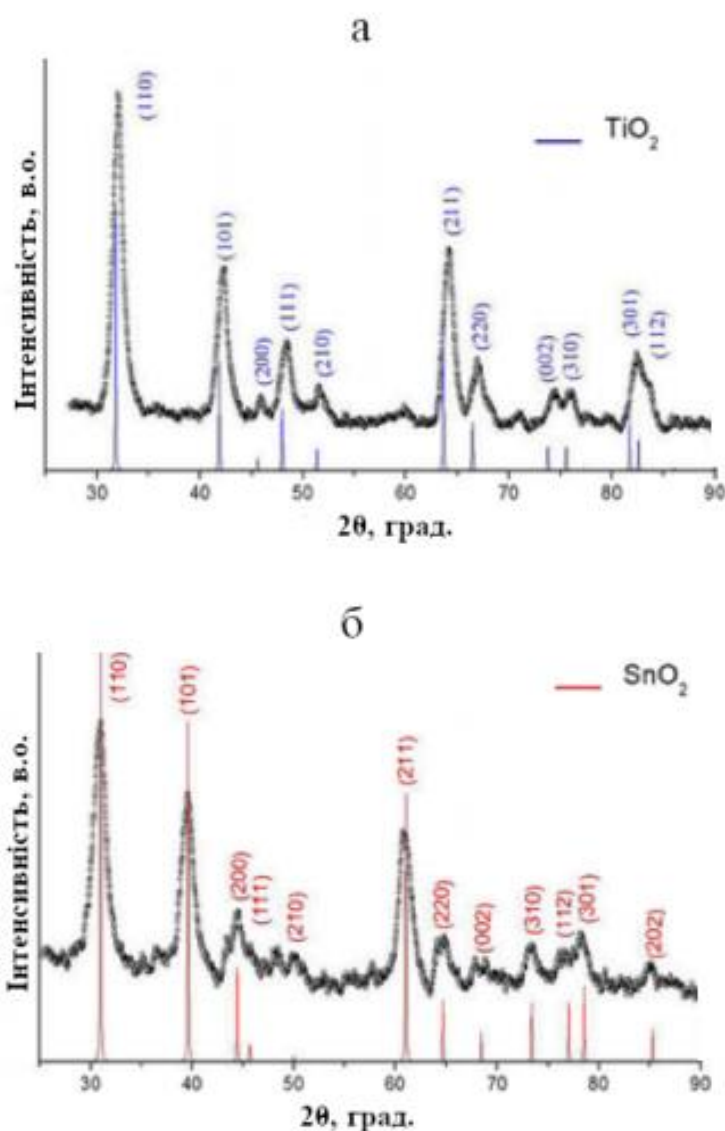


Рис. 4.1.3. X-променеві дифрактограми нанопорошкових металооксидів:
а) TiO_2 ; б) SnO_2 .

знаходиться в межах 30–100 нм. На рис. 4.1.3-4.1.4 представлені X-променеві дифрактограми для TiO_2 , SnO_2 , ZnO/TiO_2 та ZnO/SnO_2 . X-променеві дифрактограми ZnO і TiO_2 демонструють піки, що є характерними для цих сполук, зокрема, кристалічну структуру нанопорошкового ZnO з вираженою гексагональною фазою вюрциту, а також відсутністю сторонніх фаз і рутилову фазу для TiO_2 . X-променеві дифрактограми для ZnTiO_3 і ZnSnO_3 виявляють дві серії дифракційних моделей, що відповідають хімічним сполукам ZnO , TiO_2 (для зразка ZnTiO_3) та ZnO , SnO_2 (для зразка ZnSnO_3). Саме тому, їх можна

розглядати як суміші бінарних сполук ZnO і TiO_2 (SnO_2). Виявлено піки, що відповідають елементам Zn, Ti (Sn) та O в енергодисперсійному спектрі нанопорошків (рис. 4.1.5).

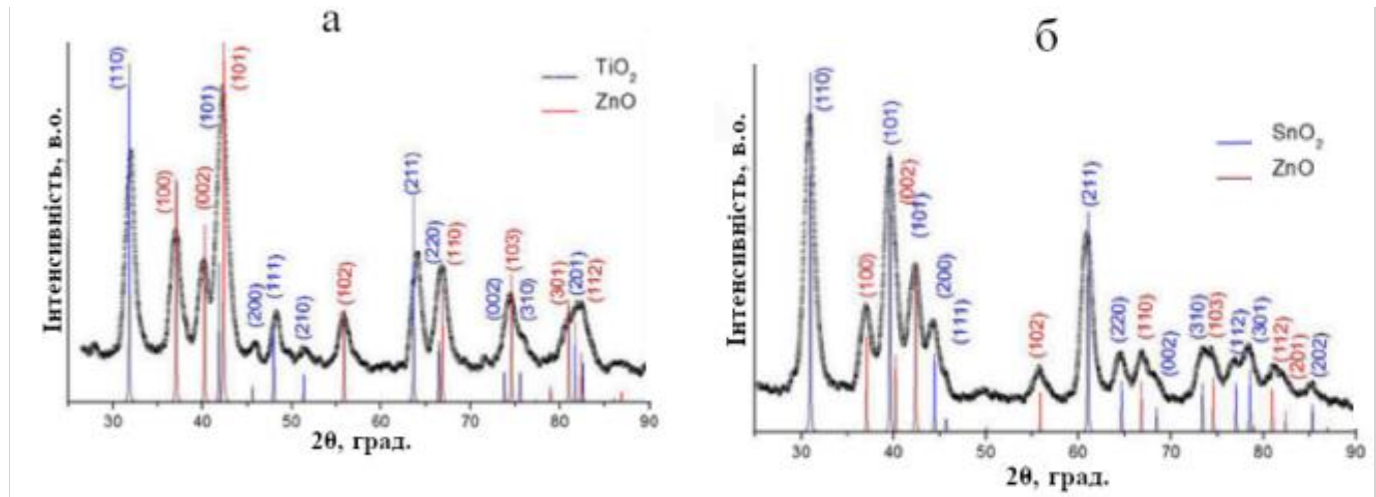


Рис. 4.1.4. X-променеві дифрактограми нанопорошкових металооксидів: а) ZnO/TiO_2 ; б) ZnO/SnO_2 .

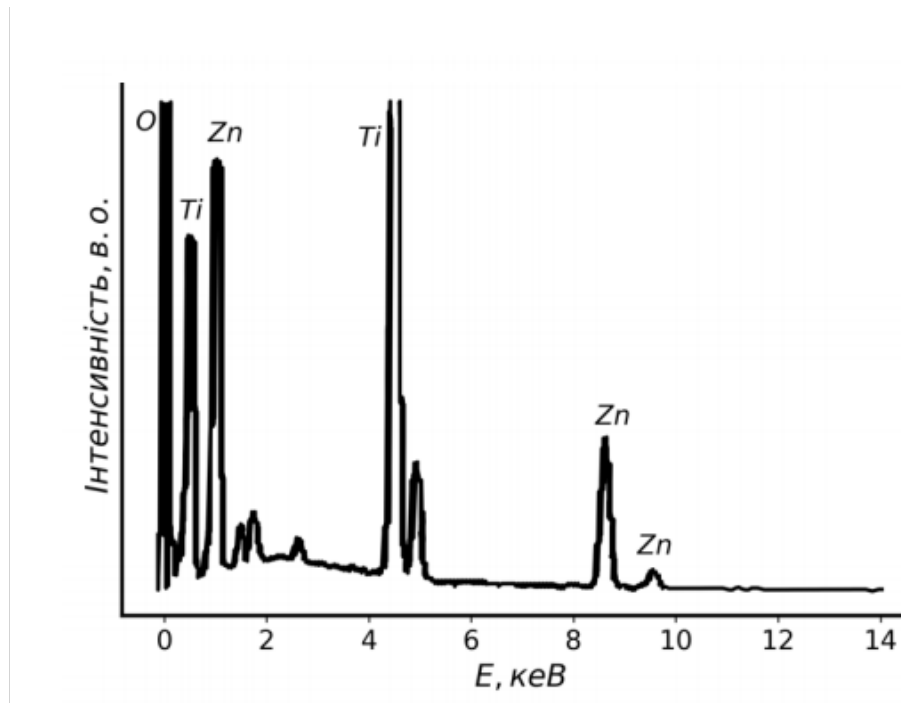
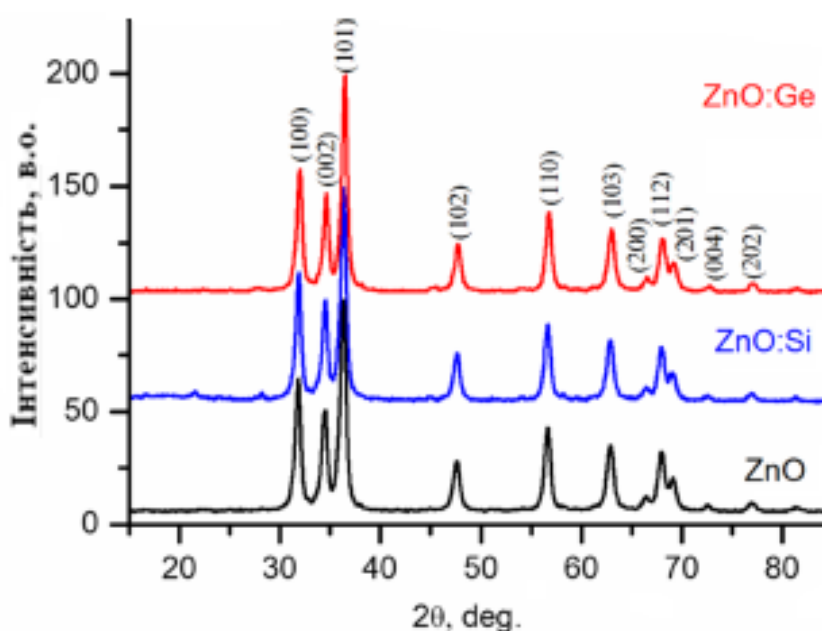


Рис. 4.1.5. Енергодисперсійна характеристика нанопорошкового ZnO/TiO_2 .

X - дифрактограми для вихідного ZnO і легованого Si та Ge наведені на рисунку 4.1.6. Структури дифракції нанопорошків мають пікову характеристику гексагональної структури вюрциту індексовану як площини (100), (002), (101), (102), (110) та (103) ZnO. Піків, що відповідають іншим оксидам або сполукам, не виявлено. Виявлено незначні зміни у дифрактограмі легованого ZnO, що свідчить про включення домішки у ґратку, яка спричиняє незначні зміни її параметрів.



4.1.6. X-променеві дифрактограми для чистого ZnO та легованого Si і Ge.

4.2. Фотолюмінесцентні властивості модифікованих ZnO і TiO₂ в газах

Досліджувані нанопорошкові матеріали одержували методом імпульсної лазерної абляції в хімічно-активному середовищі. Легування нанопорошкових матеріалів проводилось методом імпульсного лазерного напилення тонкої плівки на нанопорошковий матеріал з подальшим активуванням лазерним відпалом. Фотолюмінісцентні дослідження нанопорошкових окисів в газових середовищах проводилися на змонтованій комп'ютеризованій лабораторній установці.

Адсорбційні процеси газів пов'язані з електронними переходами на поверхні матеріалу, що призводить до різноманітних ефектів в люмінесцентному свіщенні. Сформовані нанопорошкові матеріали мають велику ефективну адсорбційну поверхню, що веде до суттєвих змін електронних поверхневих станів і, відповідно, люмінесцентного свічення. Леговані та лазерномодифіковані нанопорошкові матеріали є особливо чутливими індикаторами адсорбованого газофазового складу на їх поверхні. Шляхом поверхневого легування матеріалу домішками, зокрема, Ge, Si, тощо, можна збільшувати чутливість аналізу до відповідних газових компонент і цілеспрямовано реалізовувати каталітичні процеси на поверхні наногранул. Оскільки різні матеріали володіють певними перевагами, такими як підвищена газочутливість, висока адсорбційна здатність, велика каталітична активність та висока термодинамічна стабільність, однак, складно знайти один матеріал, який володів би всіма цими перевагами, тому використання сумішей і складних металооксидних нанопорошків може значно покращити сенсорні характеристики.

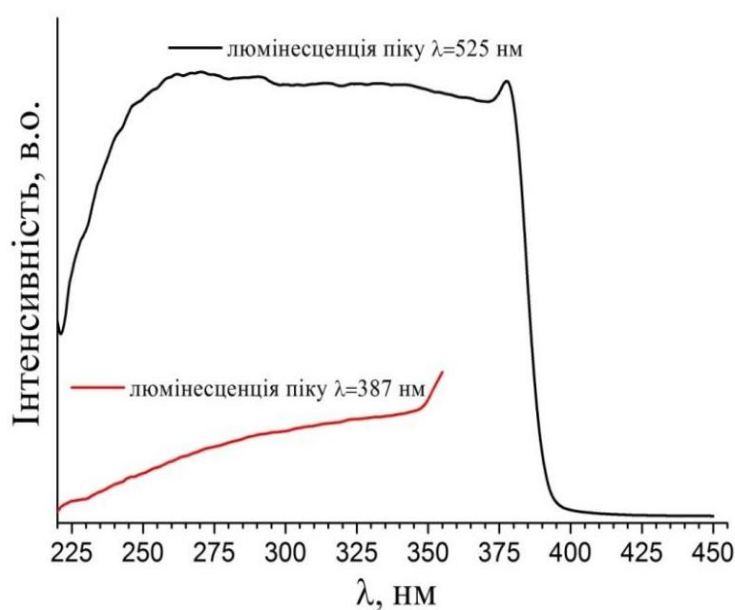


Рис.4.2.1. Залежність інтенсивності ФЛ нанопорошкового ZnO від довжини хвилі збудження ($\lambda_{зб}$).

Шляхом зміни довжини хвилі УФ-свічення можна збуджувати різні поверхневі електронні адсорбційні стани та, відповідно, суттєво підвищити селективність і чутливість газового аналізу. Для вивчення особливостей формування енергетичних поверхневих станів нами проведені дослідження зміни інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкових ZnO і TiO_2 від довжини хвилі збудження рис.4.2.1, рис.4.2.2. Встановлені оптимальні довжини хвилі для збудження видимої люмінесценції, що лежать в широкому діапазоні ($\lambda=(250-385)$ нм) та свідчать про однакову природу центрів люмінесценції.

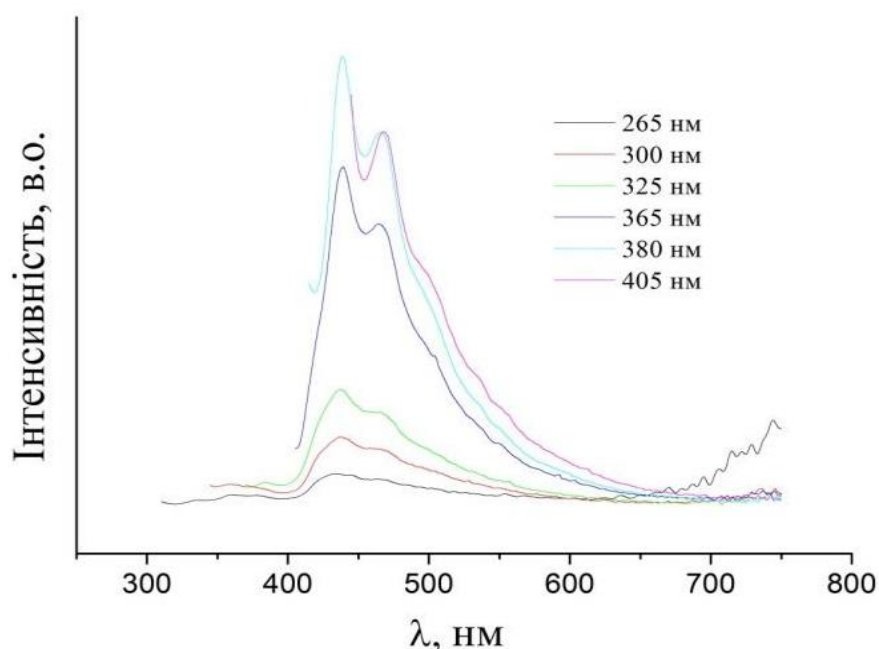


Рис.4.2.2. Спектри збудження люмінесценції нанопорошків TiO_2

Як видно із рис.4.2.1. при збудженні нанопорошкового ZnO з енергією значно більшою за ширину забороненої зони ($265 > \lambda > 225$ (нм)) має місце плавний ріст інтенсивності свічення аж до $\lambda=265$ нм для головного ($\lambda=565$ нм) максимуму люмінесценції. В подальшому спостерігається незначне зниження свічення до $\lambda=375$ нм та прояв явно вираженого піку свічення в області $\lambda=380$ нм, що відповідає, очевидно, енергії збудження екситонів і різким спадом інтенсивності люмінесценції аж до її повного гасіння при $\lambda_{36}=400$ нм. Для

максимуму свічення люмінесценції $\lambda=387$ нм при рості довжини хвилі збудження від 220 нм до 350 нм спостерігається плавний ріст інтенсивності свічення з подальшим різким його збільшенням при наближенні до екситонного збудження. В свою чергу характер спектру фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO практично не залежить від довжини хвилі збудження в діапазоні $\lambda=265-377$ (нм).

Для нанопорошкового TiO_2 спектр фотолюмінесценції характеризується зростанням інтенсивності свічення ($\lambda=350-700$ (нм)) в міру збільшення довжини хвилі збудження ($\lambda=265-405$ (нм)) без відчутної зміни характеру самого спектру свічення (див. рис. 4.2.2).

Однак, у випадку нанопорошкового TiO_2 інтенсивність люмінесцентного свічення в максимумах $\lambda=438$ і 470 нм зі зростанням довжини хвилі збудження ($\lambda=250-375$ нм) зростає плавно з подальшим проявом резонансів свічення в області фундаментального поглинання матеріалу (рис.4.2.3).

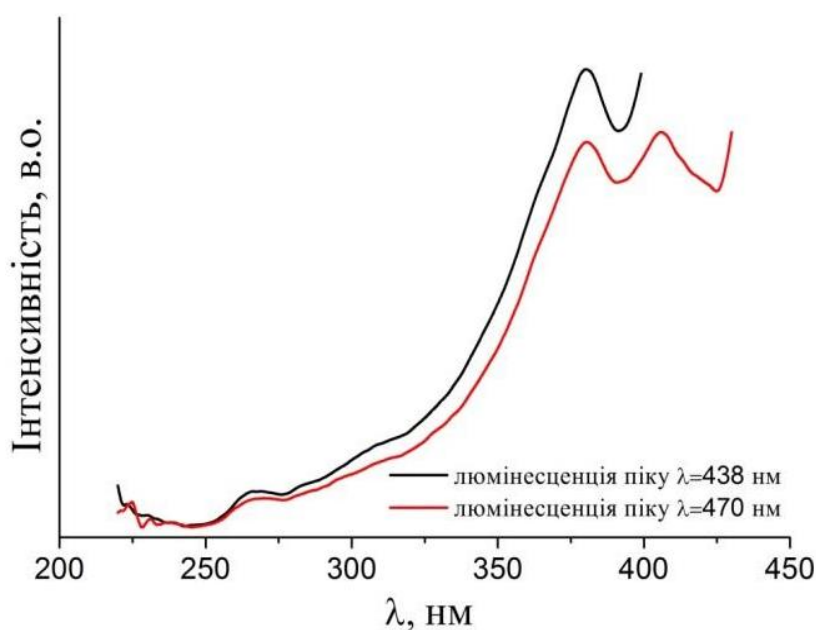


Рис.4.2.3. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкового TiO_2 від довжини хвилі збудження (λ).

На рисунку 4.2.4(а) наведено спектри фотолюмінесценції нелегованого ZnO у вакуумі $P=10$ Па та, відповідно, повітрі ($P=10^5$ Па) і атмосфері CO .

Спектри вказують на широку смугу випромінювання у видимій області від 450 нм до 650 нм із максимумом 515 нм та слабку смугу випромінювання в області від 405 нм до 440 нм з максимум близько 430 нм. Для правильної інтерпретації електронних переходів, що відповідають цим смугам були визначені параметри окремих піків за складом повного спектру люмінесценції. Для цього був використаний спрощений метод Аленцева-Фока, який є одним із найпоширеніших методів розкладання таких спектрів.

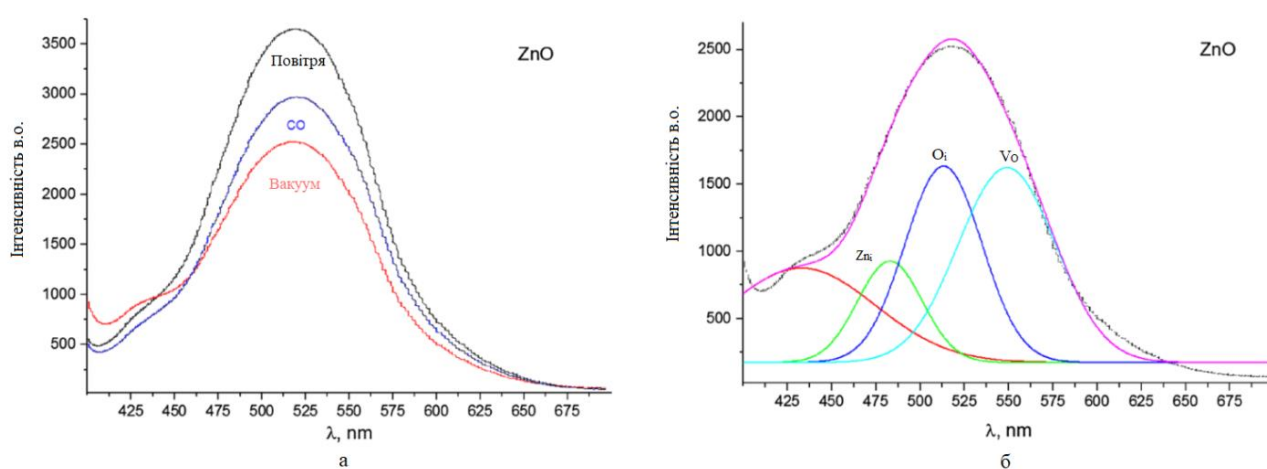


Рис. 4.2.4. Спектри фотолюмінесценції вихідного ZnO у різних газових середовищах (а) та розкладання спектру на елементарні смуги (б).

Наведено розклад спектру ZnO на рисунку 4.2.4(б) у чотирьох смугах люмінесценції, а саме з максимумами 430, 480, 515, та 555 нм, відповідно. Смуга випромінювання в області від 410 до 440 з максимумом 430 нм може бути спричинена переходами електронів від енергетичного рівня Zn_i що знаходиться на 0,22 eV нижче зони провідності, до валентної зони [128]. Якщо енергії падаючих фотонів недостатньо для збудження електронів до рівня Zn_i , більшість електронів можуть бути безпосередньо захоплені центрами дефектів, що призведе до ефективних переходів від рівня енергії Zn_i до її валентної зони. Інтенси́вність у вакуумі при максимумі 430 нм є більшою ніж у повітрі, за

рахунок того що кисень деабсорбувався з поверхні нанопорошку, як наслідок кількість дефектів цинку збільшується.

Смуга випромінювання з максимумом 480 нм відповідає електронному переходу між рівнями Zn_i та V_{Zn} , що на 3,06 eV нижче зони провідності. Зелена люмінесценція ($\lambda_{max}=515$ нм) пов'язана з дефектами кисню такі як внутрішньоцентровий кисень O_i та вакансії V_O . Велика кількість дефектів та моделей запропонованих у літературі, ілюструє відмінності походження цієї смуги [128]. Для максимуму 515 нм інтенсивність спектру свічення у повітрі перевищує інтенсивність ніж у вакуумі за рахунок того, що надлишок адсорбованого кисню на поверхні нанопорошку, тоді як кисень у вакуумі є недостатнім. Вакансії кисневого V_O , які рекомбінують, коли електрони потрапляють із зони провідності, можуть служити центрами люмінесценції з максимумом близько 555 нм [129]. Адсорбція газів на поверхні нанопорошків призводить до змін спектрів люмінесценції. Вплив адсорбції газу CO на люмінесценцію зображено на рисунку 4.2.4(a). Адсорбція молекул CO на поверхні відбувається за рахунок утворення зв'язку з поверхневими станами. Спектри люмінесценції при напуску газу CO не змінюється при піку 430 нм, але спостерігається збільшення максимуму 515 нм порівняно з люмінесценцією на повітрі. Якщо порівнювати з люмінесцентним свіченням нанопорошку у вакуумі, максимум 430 нм гаситься, а 515 нм збільшується. Такі зміни можна пояснити тим, що кисень у CO зв'язується з відповідними рівнями дефектів, але в меншій кількості, ніж кисень із повітря. [130]

Спектри люмінесценції ZnO, легованого різними концентраціями Ge зображені на рис 4.2.5(a). Дослідження показали, що збільшення концентрації до 5% призводить до збільшення інтенсивності викидів свічення, а при подальшому збільшенні концентрації до 8% спостерігається незначне зниження інтенсивності. Легування ZnO домішкою Ge змінює зарядовий стан Zn^{2+} на

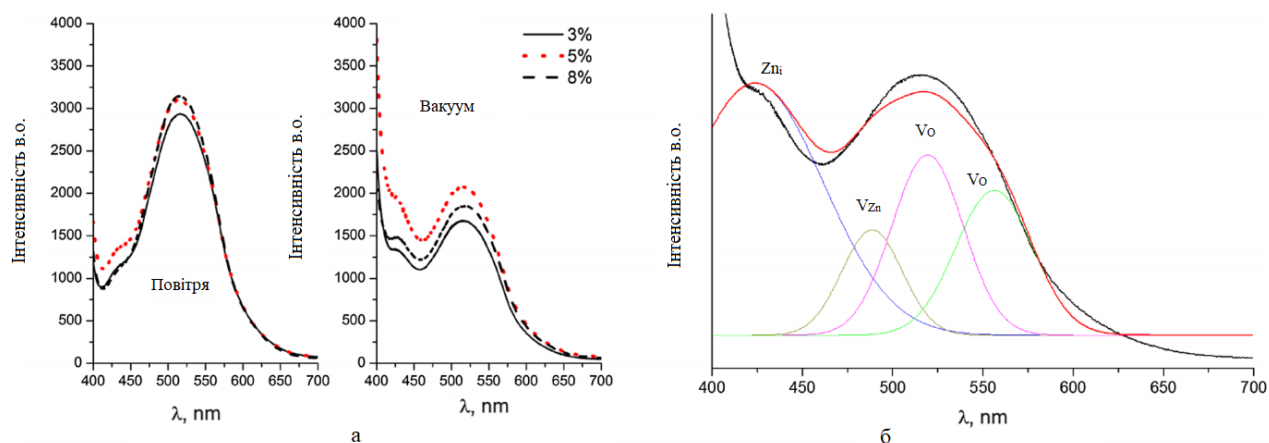


Рис. 4.2.5. Спектри фотолюмінесценції ZnO , леговані різними концентраціями Ge в різних газових середовищах(а)) розкладання спектру на елементарні смуги(б).

Ge^{4+} , а два додаткові електрони можуть збуджуватись в зоні провідності і генерувати вільні носії заряду, як результат інтенсивність люмінесценції зростає. Зменшення інтенсивності світіння при 8% вказує на концентраційне гасіння люмінесценції.

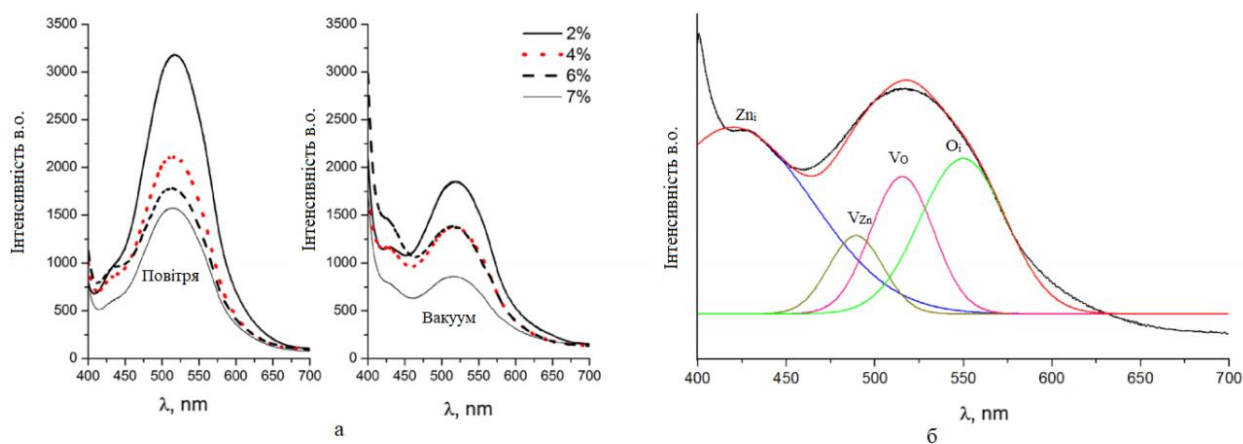


Рис 4.2.6. Спектри фотолюмінесценції ZnO , леговані різними концентраціями Si а в різних газових середовищах і (б) розкладання спектру на елементарні криві.

Розкладання на гаусіани рис. 4.2.5(б) показало, що спектр містить ті самі елементарні смуги, що і нелегований ZnO, однак, відбувається перерозподіл інтенсивностей елементарних смуг. Інтенсивність піку ($\lambda_{\max}=430$ нм), пов'язано з міжвузловим цинком та вона зростає, тоді як інтенсивність піку ($\lambda=480$ нм), пов'язана з вакансіями цинку, зменшується. Це вказує на те, що вакансії цинку заповнюються атомами Ge, і внаслідок цього кількість дефектів цього типу зменшується також за рахунок заміщення атомів Ge атомами Zn та збільшується кількість дефектів типу Zn_i [6]. Перерозподіл інтенсивностей піків свічення ($\lambda_{\max}=515$ нм, $\lambda_{\max}=555$ нм) пов'язаний з дефектами кисню через появу в системі додаткових валентних електронів із легуючої домішки, які впливали на співвідношення кількості вакансій іонізованого кисню та їх ступеня іонізації.

На рис. 4.2.6(а) наведені спектри ZnO, леговані різними концентраціями домішки Si. Природа люмінесценції ZnO: Si подібна до люмінесценції ZnO: Ge, оскільки обидві домішки мають вищий заряд, ніж оксид цинку. Однак, із збільшенням концентрації кремнію відбувається зменшення інтегральної інтенсивності люмінесценції. Це можна пояснити ефектом більш успішного включення іонів Si^{4+} в ґратку ZnO [131], що призводить до значного зменшення вакансій цинку та утворення великої кількості міжвузлових дефектів заміщеними атомами цинку. Це припущення підтверджено перерозподілом інтенсивностей елементарних смуг (рис. 4.2.6(б)), що свідчить про значне збільшення пікової інтенсивності 430 нм за рахунок присутності міжвузлового цинку та загасання піку, пов'язаного з вакансіями цинку.

Вивчено вплив Pt на модифікацію поверхні нанопорошкового ZnO. На рис. 4.2.7. наведені фотолюмінесцентні спектри ZnO:Pt у різних газових середовищах. Легування платиною впливає на чутливість до кисню, а сам механізм визначається формуванням збіденого шару. Збільшенням товщини збіденого шару призводить до зменшення концентрації електронів шару ZnO

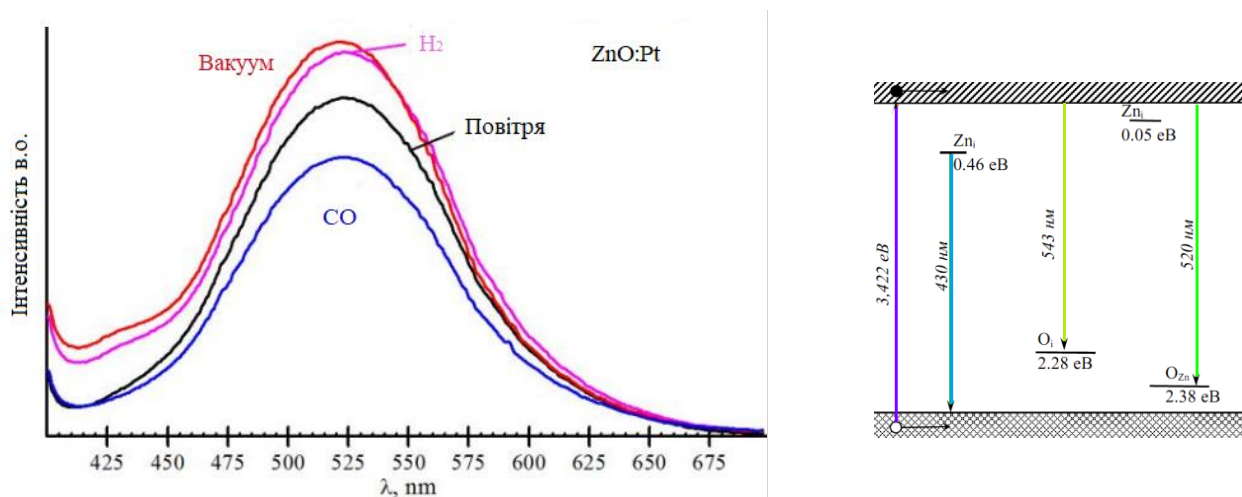


Рис. 4.2.7. Фотолюмінесцентний спектр нанопорошкового ZnO:Pt у різних газових середовищах.

Для збільшення чутливості наночастинок ZnO до інших газів, зокрема CO, присутнє зростання кількості захоплених електронів від адсорбованого кисню і, таким чином, отримання більш збідненого шару, а відтак, максимальної зміни люмінесценції. Наявне підвищення чутливості наночастинок ZnO до кисню можна пов'язати з двома ефектами, а саме, електронної сенсibiliзації і наслідком ефекту каталітичної дії Pt на поверхні нанопорошкового ZnO.

4.3. Фотолюмінесцентні властивості складних металооксидів в газах

Досліджено фотолюмінесцентні властивості (рис. 4.3.1 складних нанопорошків ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂, Zn₂SiO₄:Mn, та Zn₂SiO₄:Ti в різних газових середовищах, які можуть в подальшому бути використані при детектуванні газів. Отримані спектральні характеристик у вакуумі та на повітрі свідчать про складні механізми люмінесценції при адсорбції газів, яка визначається характером власнодефектної структури матеріалу та типом легуючої домішки у ньому. Для ZnO/SnO₂ фотолюмінесцентний спектр складається з двох основних видимих смуг випромінювання - синьої ($\lambda=460$ nm) та більш інтенсивної жовтої смуги ($\lambda=550$ nm). Це зумовлено десорбцією кисню з поверхні нанопорошку, яка призводить до гасіння жовтої фотолюмінесценції, проте не впливає на синю

смугу. Найбільш вагомі зміни для фотолюмінесцентного спектру спостерігалися у змішаних нанопорошків ZnO/TiO_2 . Такі значні зміни є результатом перерозподілу, як існуючих центрів люмінесценції та формування нових адсорбційних центрів люмінесценції на поверхні нанопорошків, так і каталітичних процесів. Фотолюмінесцентний спектр змішаних нанопорошків ZnO/TiO_2 наведено на рис. 4.3.1. Отже, при

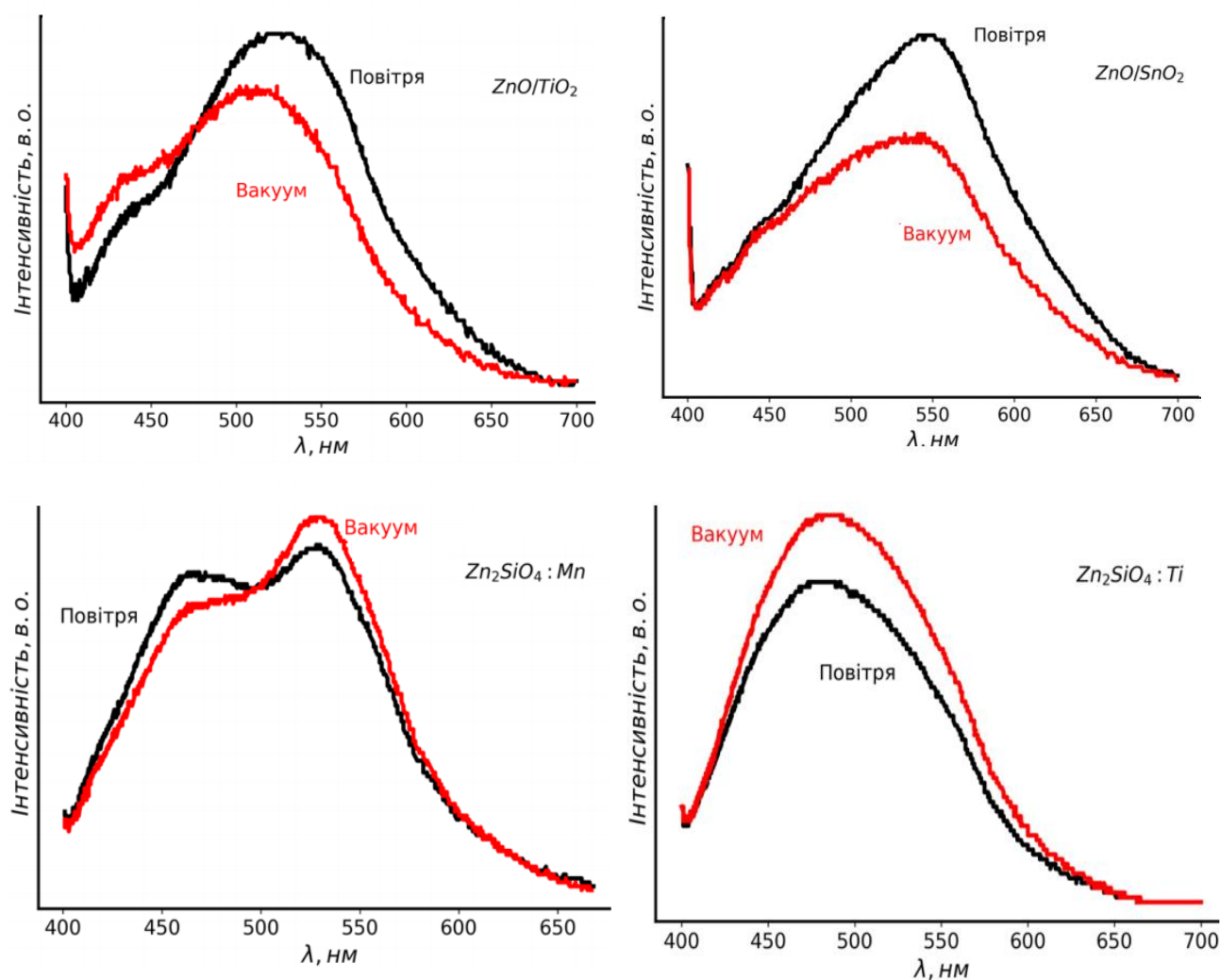


Рис. 4.3.1. Спектри фотолюмінесценції ZnO/TiO_2 , ZnO/SnO_2 , Zn_2SiO_4 легованими Mn і Zn_2SiO_4 легованим Ti у вакуумі та на повітрі.

збудженні ультрафіолетовим світлодіодом ($\lambda=365$ нм) можна спостерігати серію емісійних смуг, яка змінюється від ультрафіолетової до зеленої області, а

основні смуги зосереджені при 430 та 525 нм. Таким чином, десорбція газу з поверхні нанопорошку має наслідком гасіння піку 525 нм і збільшення смуги 430 нм. Даний ефект може бути зумовлений нестехіометрією, яка утворюється дефіцитом кисню в системі. А менш інтенсивний піку фотолюмінесценції при 412 нм зумовлено радіаційною рекомбінацією фотогенерованої дірки з електроном, який займає вакансію кисню. Смуга за 525 нм відповідає рекомбінації делокалізованого електрона, що близький до зони провідності з однозарядною вакансією кисню.

Нанопорошкові металооксиди на основі Zn_2SiO_4 привертають до себе увагу за рахунок яскраво виражених фотолюмінесцентних властивостей. На рис. 4.3.1 зображено фотолюмінесцентні спектри $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ при збудженні ультрафіолетовим джерелом $\lambda_{\text{max}}=365$ нм. З даних залежностей видно чітко виражених два інтенсивні піки свічення з довжиною хвилі в області 465 та 528 нм. Один пік, з максимумом 465 нм, можна віднести до дефектів у цинковій підгратці, де він виглядає типовим для поверхневих дефектів ZnO . Також, наведені спектри фотолюмінесценції нанопорошкового $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ti}$ у вакуумі та атмосфері повітря. Отриманий спектри свічення є досить інтенсивним, що лежить в області 485 нм, та проявляє високу чутливість до повітря.

Проведені дослідження спектрів фотолюмінесценції нанопорошкового ZnGa_2O_4 у вакуумі та на повітрі, які подані на рис. 4.3.2. Максимум спектру свічення у вакуумі знаходиться в області 500 нм та 435 нм, відповідно, люмінесценція ZnGa_2O_4 в синій області спектру пов'язується з центрами самоактивації в октаедричних комплексах (GaO_6) . Зокрема, її приписують до смуги перенесення заряду від оточуючих іонів O^{2-} , які октаедрично координують іон Ga^{3+} [99]. Нанопорошковий ZnGa_2O_4 привертає до себе увагу за рахунок яскраво вираженого широкого спектру фотолюмінесцентного свічення та досить високої чутливості до тиску повітря. Перспективним матеріалом з наявною газочутливістю, як видно, з рис. 4.3.3. є $\text{ZnGdO}_3:\text{Eu}$.

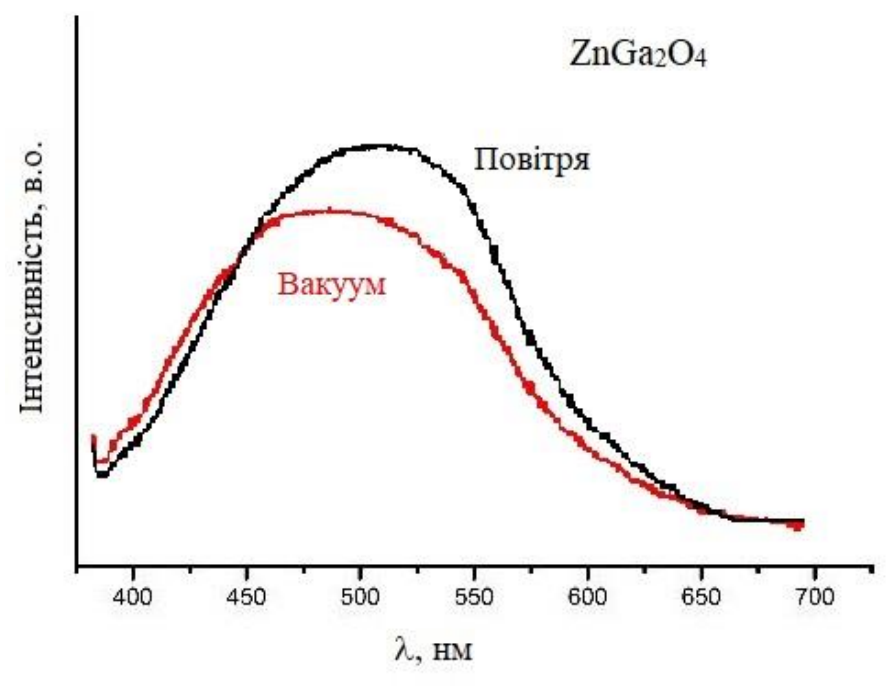


Рис. 4.3.2. Спектри фотолюмінесценції ZnGa_2O_4 у вакуумі та на повітрі.

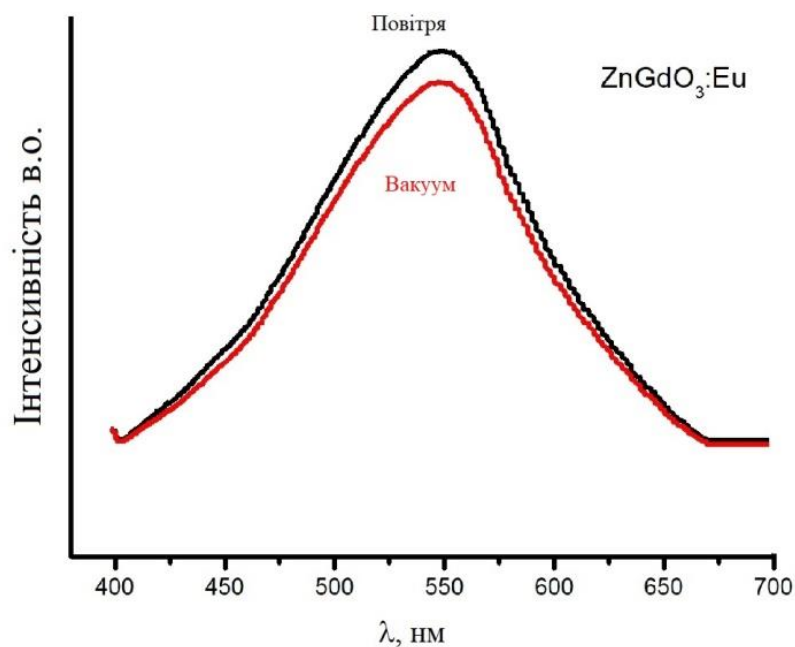


Рис. 4.3.3. Спектри фотолюмінесценції $\text{ZnGdO}_3:\text{Eu}$ у вакуумі та на повітрі.

Встановлено, що зміна складу навколишнього газу веде до значних змін інтенсивності спектру фотолюмінесценції і його деформації. Аналіз отриманих

спектральних характеристик фотолюмінесценції на повітрі та у вакуумі (рис. 4.3.2, рис. 4.3.3) засвідчують наявність складного механізму люмінесценції при адсорбції газів, що власне визначається характером дефектної структури матеріалу та типом легуючої домішки в ньому.

4.4. Особливості конструкції та елементної бази газосенсорної системи

Для підвищення ефективності газоаналізу нами запропоновано вдосконалену схему використання мультисенсорної системи (4x4) (рис.4.4.1), що має, відповідно, набір 16 адсорбентів нанопорошкових металооксидів різної модифікації (рис.4.4.4), спектральні характеристики яких наведені на рис. 4.4.2-4.4.3, які характеризуються відмінною чутливістю по відношенню до різного роду частинок газу.

Головною особливістю побудованої нами сенсорної системи є реєстрація фотолюмінісцентного свічення нанопорошкового матеріалу металооксиду адсорбованими на ньому частинками газу. Результати фотолюмінісцентних досліджень дали змогу встановити, що при адсорбції газів на нанопорошкових металооксидах має місце незначне зміщення максимумів свічення зі суттєвою зміною їх інтенсивностей. А тому, було запропоновано реєстрацію зміни саме не власних спектральних характеристик нанопорошкових матеріалів, а кольорів їх свічення, які суттєво змінюються при адсорбції газів.

Для рівномірного збудження фотолюмінісцентного свічення комірок, УФ-джерело розташовується довкола реєструючої CCD-камери. В якості УФ-джерела свічення використовується набір УФ-діодів з різними максимумами свічення. Одночасна реєстрація свічення всіх комірок сенсорної матриці і їх цифрова обробка дають змогу визначати концентрації і рід багатьох активних адсорбованих частинок на поверхні металооксиду. На рис.4.4.5-4.4.8 наведено свічення комірок сенсорної матриці у різних газових атмосферах. Аналіз характеру змін кольорів свічення комірок матриці при зміні оточуючої атмосфери дає змогу визначити якісний і кількісний склади газових компонент в аналізованому середовищі. При цьому було розроблено та використано

програмне забезпечення «lab-spectra» (див. додаток А),. яке дає змогу проводити аналіз складу газового середовища.

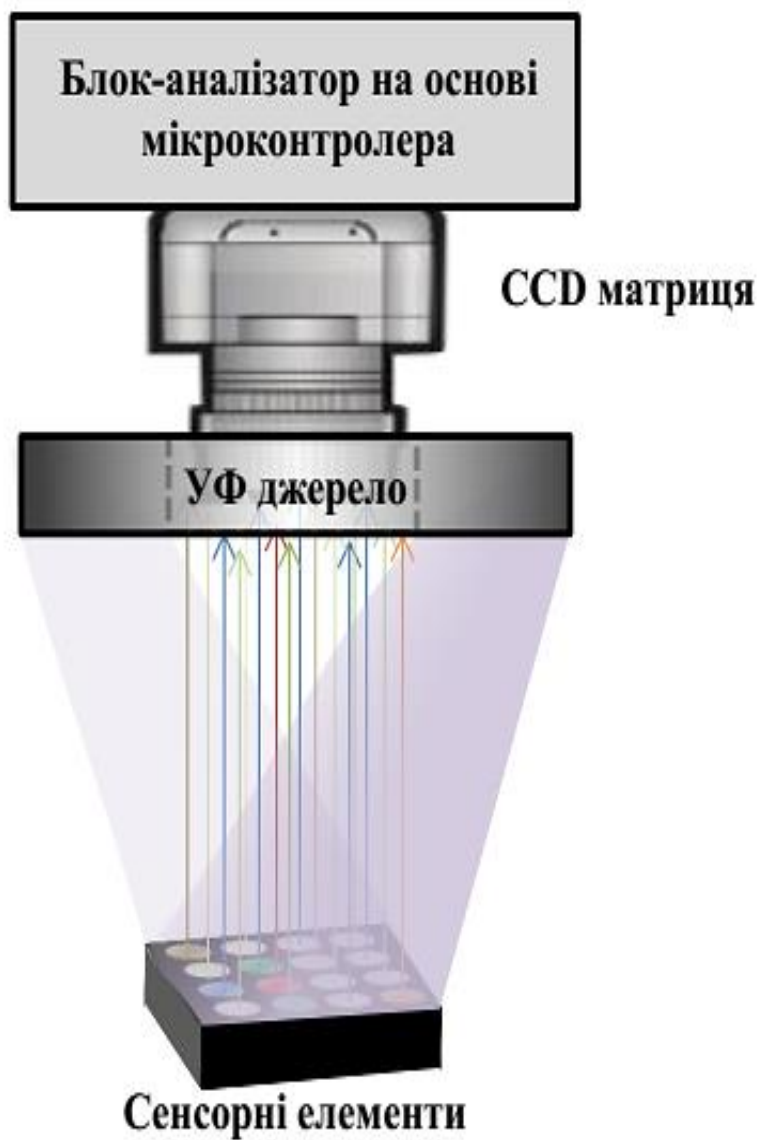


Рис.4.4.1. *Схема лабораторного макету мультисенсорної (4x4) багатоканальної системи*

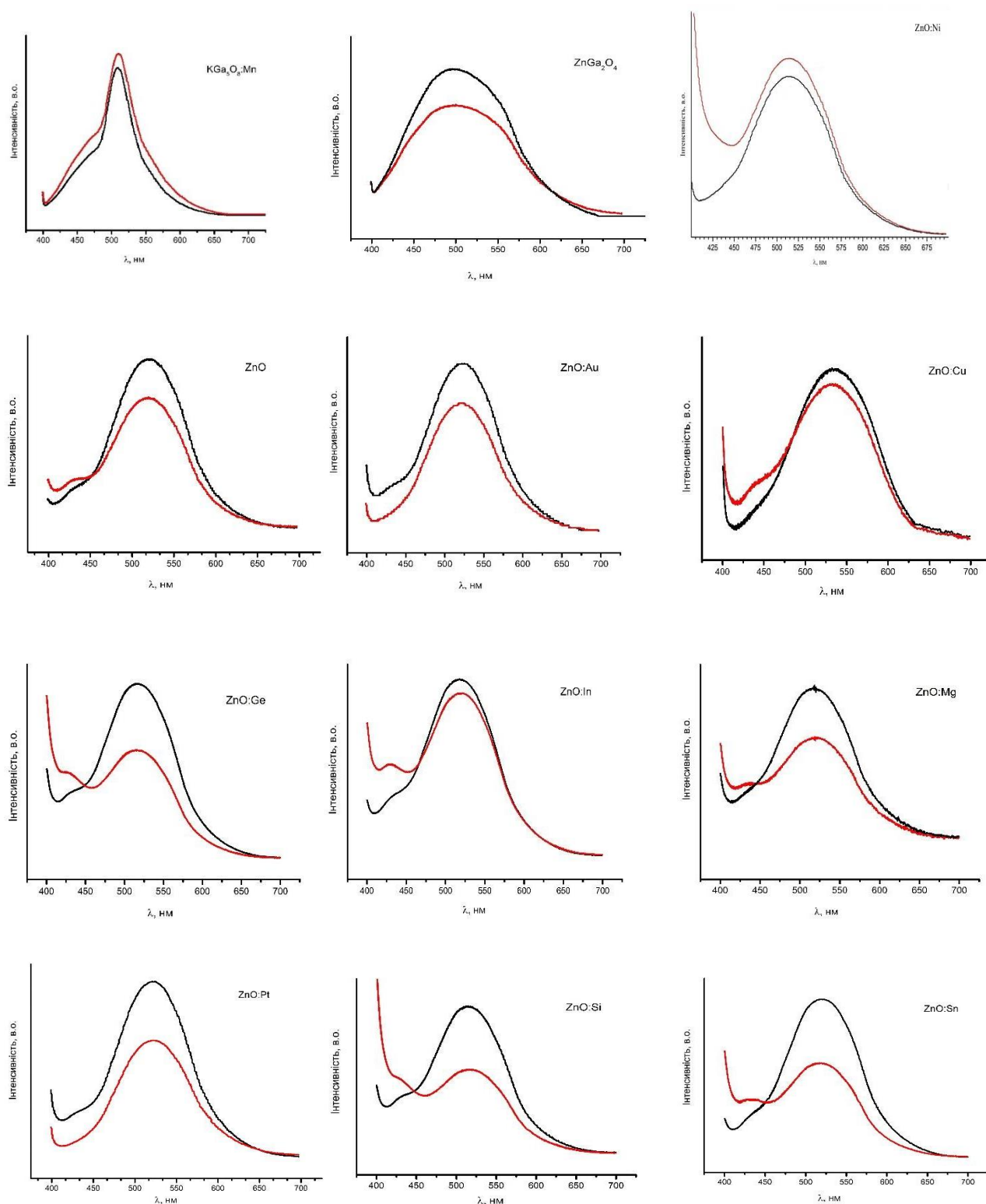


Рис. 4.4.2. Спектри фотолюмінесценції $KGa_5O_8:Mn$, KGa_2O_4 , ZnO і ZnO легованого (Au , Cu , Ni , Ge , In , Mg , Pt , Si , Sn) у вакуумі (червона лінія) та на повітрі (чорна лінія).

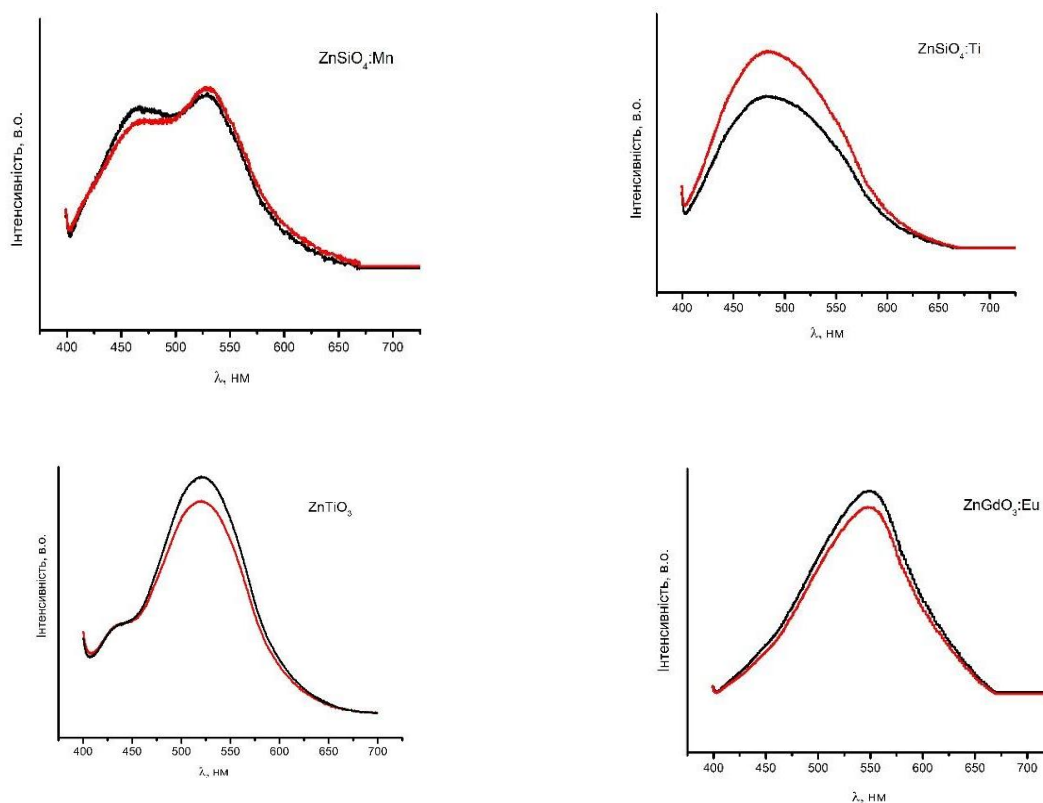


Рис. 4.4.3. Спектри фотолюмінесценції $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}$, ZnTiO_3 , $\text{ZnGdO}_3:\text{Eu}$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ti}$ у вакуумі (червона лінія) та на повітрі (чорна лінія).

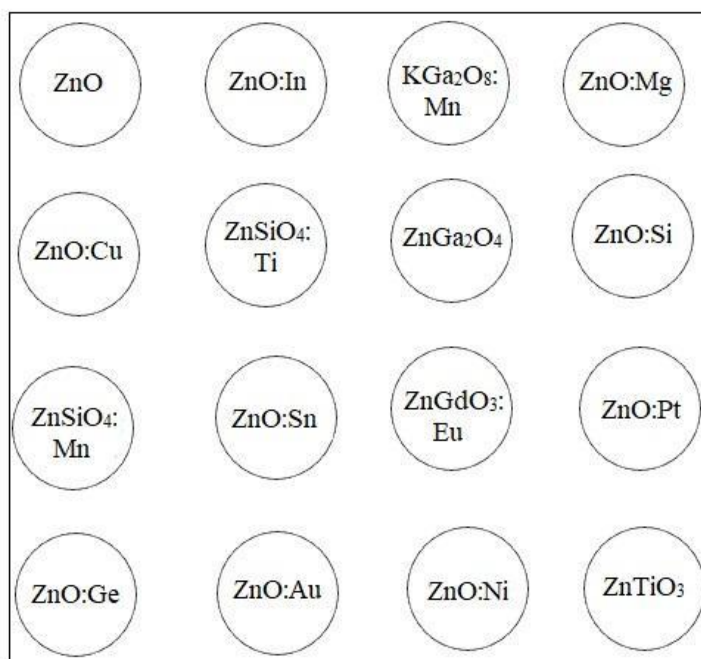


Рис.4.4.4. Набір комірок мультисенсорної матриці (4x4)

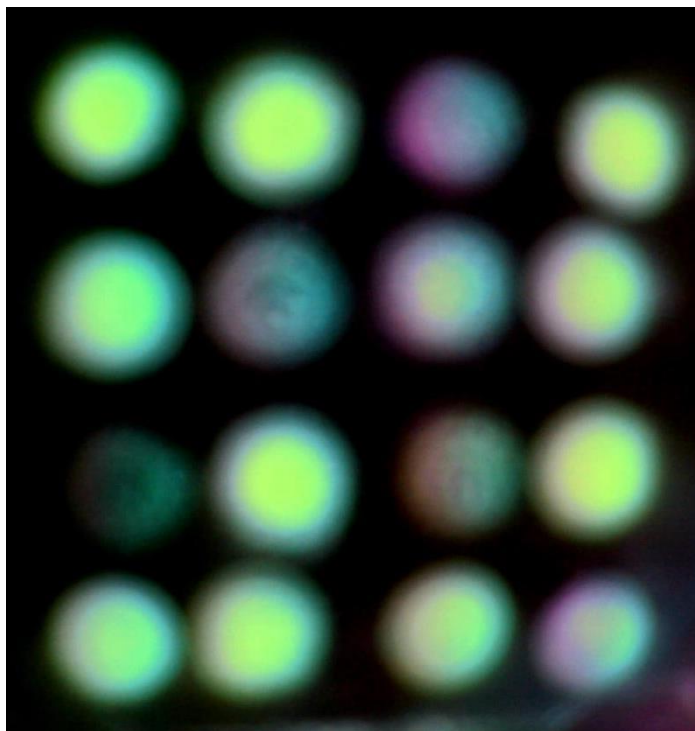


Рис.4.4.5. Люмінесцентне свічення комірок мультисенсорної матриці у вакуумі.

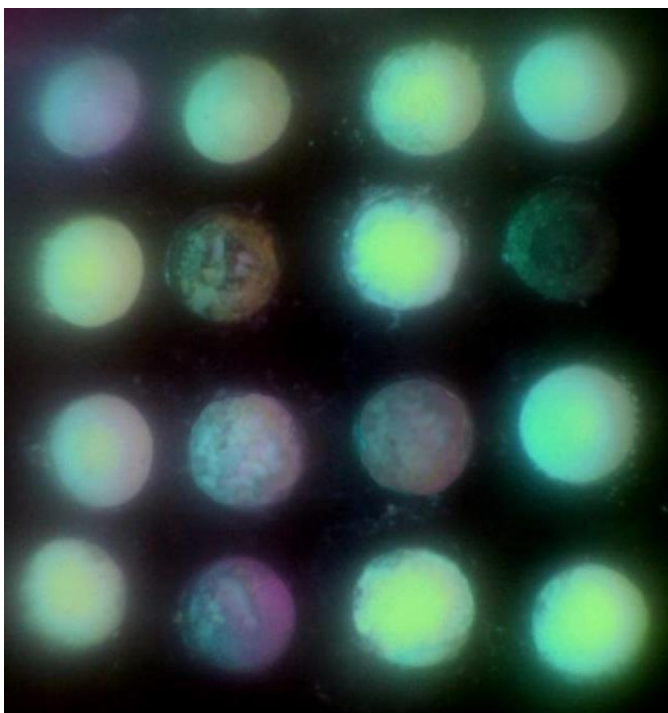


Рис.4.4.6. Люмінесцентне свічення комірок мультисенсорної матриці в атмосфері з воднем.

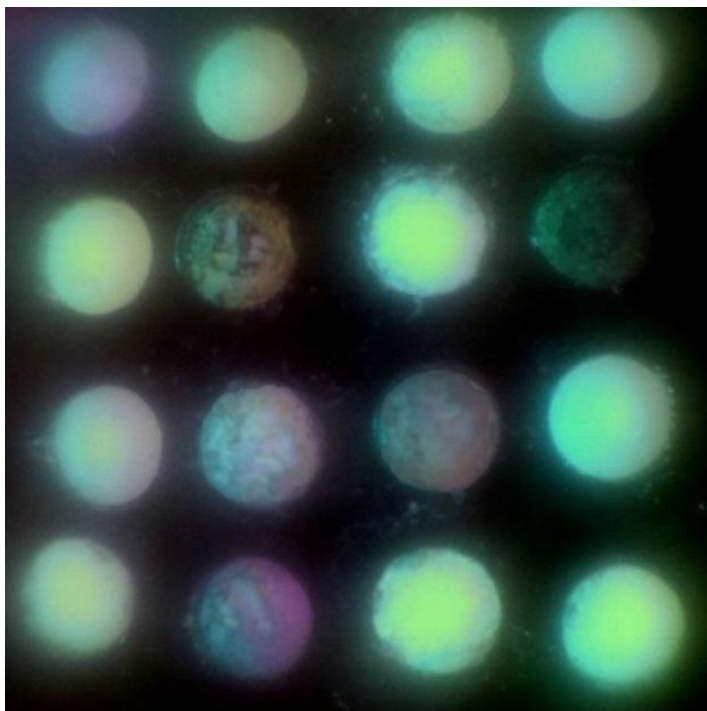


Рис.4.4.7. Люмінесцентне свічення комірок мультисенсорної матриці у середовищі CO_2 .

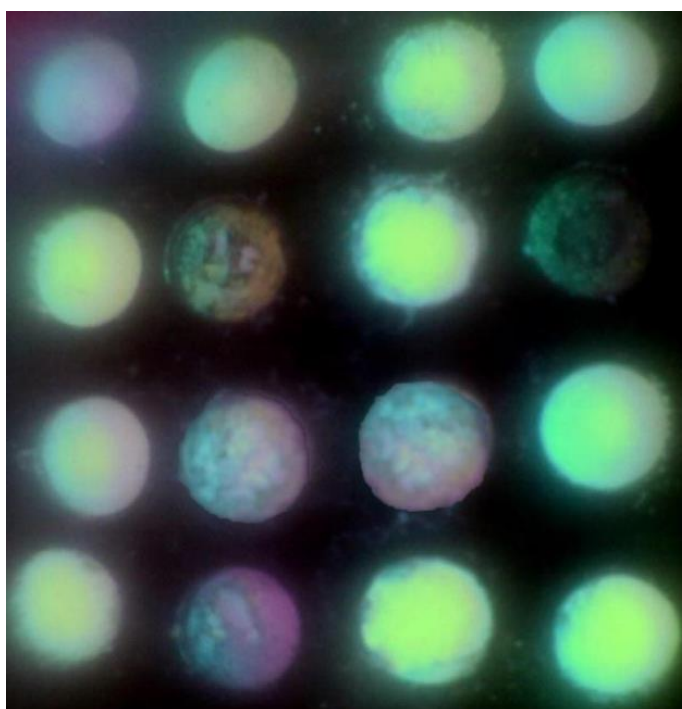


Рис.4.4.8. Люмінесцентне свічення комірок мультисенсорної матриці на повітрі.

Встановлено вплив вологості повітря на газочутливість наноматеріалів, яка знижується при $\psi \geq 70\%$.

Висновки до розділу 4

Встановлено, що нанопорошки ZnO характеризуються кристалічною структурою вюрциту, а їх розмір становив $3\div 100$ нм і більше. Встановлено, що типовий діаметр отримуваних нанопорошків ZnO/TiO₂ та ZnO/SnO₂ знаходиться в межах 30–100 нм. В енергодисперсійному спектрі нанопорошків ZnO/TiO₂ та ZnO/SnO₂ виявлено піки, що відповідають елементам Zn, Ti (Sn) та O без наявності піків, які відповідають домішкам і стороннім фазам.

Досліджено фотолюмінесцентні властивості складних нанопорошків ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂ та Zn₂SiO₄:Ti у різних газових середовищах і встановлено, що зміна складу навколишнього газу має наслідком значні зміни інтенсивності спектру фотолюмінесценції.

Встановлено характер зміни електронних властивостей нанопорошкових металооксидів та вибрано конструкцію і матеріали для побудови реєструючої багатокомпонентної матриці (4x4). Створено алгоритм і програму розпізнавання газових компонент з використанням аналізу характеру світіння комірок матриці.

Література до розділу:

6, 99, 128-131

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Методом молекулярної динаміки встановлені закономірності процесів окиснення нанокластерів Zn в кисневому середовищі. Виявлено залежності структури й форми отриманих нанокластерів від початкових температур системи, концентрації газу і розмірів нанокластерів Zn.
2. Методом молекулярної динаміки проведено моделювання процесів адсорбції газу O_2 на поверхні нанокластера ZnO. Встановлено що процес адсорбції однієї молекули кисню на поверхні відбувся протягом 4 пс від початку моделювання і час адсорбції змінюється зі зміною початкових віддалей молекул від поверхні. Встановлено, що більшій концентрації молекул O_2 в системі відповідає більше число адсорбованих частинок, що в подальшому дифундують в приповерхневий шар змінюючи кристалічну структуру наночастинки.
3. Проведено моделювання методом теорії функціоналу густини структури і електронних властивостей нанопорошкового ZnO та встановлено вплив адсорбції молекул різних газів (O_2 , CO, NO_2 , NH_3) на поверхні нанокластерів із різними точковими дефектами (вакансія кисню (V_O), вакансія цинку (V_{Zn}), анти вузловий дефект кисню (O_{Zn}), антивузловий дефект цинку (Zn_O)) на електронні властивості «магічних» нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$.
4. Виявлені закономірності фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів на основі ZnO, TiO_2 , лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками Pt, Si, Ge у різних газових середовищах.
5. Встановлено вплив різних газових середовищ на люмінесцентні властивості складних нанопорошків ZnO/ TiO_2 , ZnO/ SnO_2 , $Zn_2SiO_4:Mn$ і $Zn_2SiO_4:Ti$, $ZnGa_2O_4$, $ZnGdO_3:Eu$, де при зміні газового середовища спостерігається деформація спектрів свічення та зміна їх інтенсивностей.

6. Встановлені фізико-технологічні закономірності, засади побудови та функціонування багатоелементної матричної системи (4x4) для створення газового сенсора нового покоління.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bobitski Ya.V., Bovhyra R.V., Popovych D.I., Savka S.S., Serebnytski A.S., Shevchuk V.N., **Venhryn Yu.I.** The Influence of Surface Doping on Adsorption Ability of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9, №5. P.05008(5pp).
2. Savka S.S., **Venhryn Yu. I.**, Serebnytski A.S., Popovych D.I. Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes and Luminescence Properties of Zn-ZnO Core-Shell Nanostructures. *Jouranl of Nano- and Electronic Physics*. 2018. V. 10, №3. -P.03008(5).
3. R.V.Bovhyra, S.I.Mudry, D.I.Popovych, S.S.Savka, A.S.Serebnytski, **Yu.I.Venhryn** Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing. *Applied Nanoscience*. 2019. V. 9, №5. P.775–780.
4. **Yu.I.Venhryn**, S.S.Savka, R.V.Bovhyra, V.M.Zhyrovetsky, A.S.Serebnytski, D.I.Popovych Obtaining, structure and gas sensor properties of nanopowder metal oxides. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 35, №4. P. 588-594.
5. Савка С.С., **Венгрин Ю. І.**, Середницький А.С., Попович Д.І. Моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка». *Журнал Фізичних Досліджень*. 2019. Т. 23, № 2. С. 2603(6).
6. Lazoryk I.V., Popovych I.D., **Venhryn Yu.I.**, Savka S.S., Bovhyra R.V., Serebnytski A.S., Mudry S.I. Peculiarities of photoluminescence in gas ambient of doped ZnO nanopowders. *Applied Nanoscience*. 2020. V. 10. P. 5003–5008.
7. **Венгрин Ю.І.**, Попович Д.І., Середницький А.С. Фотолюмінісцентні властивості наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка» при адсорбції газів. *V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Київ, Україна, 1-2 грудня, 2016)*. Тези Наук. конф. Київ. 2016.
8. Попович Д.І., Середницький А.С., Бовгира Р.В., Савка С.С., **Венгрин Ю.І.** Газосенсорна система. *Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ. Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного*. 2017. Р.283-284.

9. Ostafiychuk B.K., Bovgyra R.V., Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., **Venhryn Y.I.** Obtaining, Structure and Physicochemical Properties of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors. *XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems*. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. 2017. P.240.
10. Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., **Venhryn Y.I.** Photoluminescent Properties of the Complex Metal Oxide Nanopowders. *E-MRS 2017 Spring Meeting. Symposium N: Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device*. E-MRS. 2017.
11. Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., **Venhryn Y.I.** Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing. *5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017)*. Abstract Book. Kiev: Burlaka. 2017. P.341.
12. **Venhryn Y.I.**, Bovgyra R.V., Savka S.S., Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescent properties of doped ZnO nanopowders for gas sensors. *6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27 - 30 August, 2018)*. Abstract Book. Kiev: Burlaka. -2018. P.522.
13. Бовгира Р.В., **Венгрин Ю.І.**, Жировецький В.М.,Павлюк В.С., Попович Д.І., Савка С.С., Середницький А.С. Газосенсорна система на основі нанопорошкових матеріалів. *Науково-технічна конференція «Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ» (Львів, Україна, 17-18 травня, 2018)*. -Збірник тез доповідей. Львів: АСВ. 2018. С. 261.
14. **Venhryn Yu.I.**, Kolomys O.F., Luchechko A.P., Serednytski A.S., Popovych D.I., Strelchuk V.V. Optical Properties of ZnO and TiO₂ Nanopowders, Obtained by Pulsed Laser Reactive Ablation. *E-MRS Spring Meeting, Symposium N: Nanostructures for phononic applications*. (Strasbourg (France), 18-22 June, 2018). OWIJ7.

15. **Venhryn Y.I.**, Savka S.S., Bovgyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Serednytski A.S., Popovych D.I. Obtaining, Structure and Gas Sensors Properties of Nanopowder Metal Oxides. *XVII International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems*. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. 2019. P. 28.
16. **Venhryn Yu.I.**, Savka S.S., Bovhyra R.V., Serednytski A.S., Popovych D.I. The peculiarities of doped ZnO nanopowders luminescence in gas. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 (Lviv, Ukraine, 27 - 30 August, 2019)*. 2019. P. 416.
17. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения. *УФН*. 1974. Т. 113 (1). С. 129 - 155.
18. Євтушенко А.І. ZnO-детектори ультрафіолетового випромінювання. *ФХТТ*. 2008. № 4. С. 869-882.
19. Штеплюк І.І. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO. І.І. Штеплюк, Г.В. Лашкарьов, В.Й. Лазоренко. *ФХТТ*. 2010. № 2. С. 277-287.
20. A.B. Djurisic A.B. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in Quantum Electronics*. 2010. 34. P. 191-259.
21. Kasap S. The springer handbook of electronic and photonic materials. *Berlin: Springer*. 2007. 1406 p.
22. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors. V.3. II–VI compound Semiconductors. New York, Boston: *Kluwer Academic publishers*. 2004. 1472 p.
23. Adachi S. Properties of group – IV, III–V and II–VI semiconductors. *New York: John Wiley & Sons*. 2005. 387 p.
24. Bhargava R.N. Properties of wide–bandgap II–VI semiconductor. *London: INSPEC*. 1997. 320 p.

25. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). *Published by the International Centre for diffraction data. USA.* 1988. P.432.
26. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports.* 2003. V. 43. – P.150.
27. Grant F.R. Properties of rutile (titanium dioxide). *Reviews of Modern Physics.* 1959. Vol. 31, Num. 3. P. 646-674.
28. Meyer R. Computer simulations of the condensation of nanoparticles from the gas phase. *Phase Transition.* 2005. V. 78. P. 35
29. K. Gouriet Formation of nanoparticles by short and ultra-short laser pulses. *Proc. SPIE.* 2008. V. 7. P. 50.
30. Воронцов, А.Г. Моделирование зарождения и роста металлических наночастиц в процессе конденсации из пересыщенного пара. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика».* 2009. Вып. 1, № 22(155). С. 39–44.
31. Luemmen, N. Investigation of the formation of iron nanoparticles from the gas phase by molecular dynamics simulations. *Nanotechnology.* 2004. V. 15. P. 525.
32. Palacios, F. J. Molecular-dynamics study of the structural rearrangements of Cu and Au clusters softly deposited on a Cu (001) surface. *Phys. Rev.* 1999.V. 60, Issue 8. P. 29.
33. Bhosle V., Tiwari A., Narayan J. Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 032106.
34. Shukla R.K., Srivastava A., Srivastava A., Dubey K.C. Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition. *J. Cryst. Growth.* 2006. V. 294. P. 400–431.
35. Wanga B., Callahanb M.J., Xuc Ch., Bouthilletteb L.O., Giles N.C., Blissb D.F. Hydrothermal growth and characterization of indium-doped-conducting ZnO crystals. *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 304. P. 73–79.

36. Clark R.J.H. The chemistry of titanium and vanadium. *Amsterdam: Elsevier*. 1968. 332 p.
37. Ardakani H.K. Electrical and optical properties of in situ hydrogen-reduced titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation. *Thin Solid Films*. 1994. Vol. 248. P. 234-239.
38. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. *УФН*. 1998. Т. 168, № 1. С. 55-83.
39. Amendola, V. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Phys. Chem*. 2009. V. 11. P. 3805-3821.
40. Yan, Z. Pulsed laser ablation in liquid for micro-nanostructure generation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012. V. 13, No. 3. P. 204-223.
41. Alonso, J.C. Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser. *Applied Surface Science*. 2009. V. 255, No. 9. P. 4933-4937.
42. Paszti Z. Laser ablation induced formation of nanoparticles and nanocrystal networks. *Applied Surface Science*. 2000. V. 168, No. 1-4. P. 114-117.
43. Bauerle, D. Nanosecond-Laser Ablation. *Laser Processing and Chemistry*. 2011. P. 237-278.
44. Michel G. Ultrafine ZrO₂ Powder by Laser Evaporation: Preparation and Properties. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2004. V. 27, №7. P. 345–349.
45. Мартынюк М.М. Роль испарения и кипения жидкого металла в процессе электрического взрыва проводников. *ЖТФ*. 1974. Т. 44, №6. С. 1262–1276.
46. Котов Ю.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников. *Физика и химия обработки материалов*. 1978. №4. С. 24–29.
47. Wagner M.R., Callsen G., Reparaz J.S. Bound excitons in ZnO: Structural defect complexes versus shallow impurity centers. *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 035313.

48. Heinhold R., Neiman A., Kennedy J.V. Hydrogen-related excitons and their excited-state transitions in ZnO. *Phys. Rev. B*. 2017. V. 95. P. 054120.
49. H. Y. Peng, G. P. Li, J. Y. Ye, Z. P. Wei, Z. Zhang, D. D. Wang, G. Z. Xing, and T. Wu Electrode dependence of resistive switching in Mn-doped ZnO: Filamentary versus interfacial mechanisms. *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 19.
50. П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Венивцев Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра. *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т.125, В.3. С.367.
51. Vempati S., Mitra J., Dawson P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore. *Nanoscale Research Letters*. 2012. V.7. P. 470.
52. S. Prucnal¹, Jiada Wu, Y. Berencén¹, M. O. Liedke, A. Wagner, F. Liu¹, M. Wang¹, L. Rebohle¹, S. Zhou¹, Hua Cai, and W. Skorupa. Engineering of optical and electrical properties of ZnO by non-equilibrium thermal processing: The role of zinc interstitials and zinc vacancies. *Journal of Applied Physics*. 2017. V. 122. P. 035303.
53. Leiter F.H., Alves H.R., Hofstaetter A. The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO. *Phys. Stat. Sol.* 2001. V. 1. P.-226.
54. J. Y. Son, S. J. Lim, J. H. Cho, W. K. Seong, and H. Kim, Synthesis of horizontally aligned ZnO nanowires localized at terrace edges and application for high sensitivity gas sensor. *Appl. Phys. Lett.* 93, 053109 (2008).
55. K. Takanezawa, K. Tajima, and K. Hashimoto. Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer. *Appl. Phys. Lett.* 2008.V. 93. P. 633.
56. P. W. Chou, S. Treschev, P. H. Chung, and C. L. Cheng Observation of carbon-containing nanostructured mixed titania phases for visible-light photocatalysts. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 131.
57. P. Kem, C. Jäggi, I. Utke, V. Friedli, and J. Michler, Local electron beam induced reduction and crystallization of amorphous titania films. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V.89. P. 219.

58. M. H. Cho and G. H. Lee Growth of high quality rutile TiO₂ thin film using ZnO buffer layer on Si(100) substrate. *Thin Solid Films*. 2008. P. 5877-5880.
59. A. Umar, S. Lee, Y. H. Im, and Y. B. Hahn, Flower-shaped ZnO nanostructures obtained by cyclic feeding chemical vapour deposition: structural and optical properties. *Nanotechnology*. 2005. V.16. P. 2462.
60. F. H. Dulin and D. E. Rase, Phase Equilibria in the System ZnO-TiO₂ .*J. Am. Ceram. Soc.* 1960. V. 43. P. 125.
61. S. F. Bartram and R. A. Slepety's Compound Formation and Crystal Structure in the System ZnO-TiO₂ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1961. 44. P 493.
62. H. T. Kim, J. D. Byun, and Y. Kim, Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates (I). *Mater. Res. Bull.* 33. 1998. P. 963.
63. H. Obayashi, Y. Sakurai, and T. Gejo Perovskite-type oxides as ethanol sensors. *Solid State Chem.* 1976. V. 17. P. 299.
64. C. Ye, S. S. Pan, X. M. Teng, T. H. Fan, and G. H. Li Preparation and optical properties of nanocrystalline thin films in the ZnO-TiO₂ system. *Appl. Phys.* 2008. V. 90. P. 375.
65. R. P. Gupta, S. K. Gangwal, and S. C. Jain, U.S. Patent No. 5. 1998. V. 714, P. 431.
66. Y. L. Chai, Y. S. Chang, G. J. Chen, and Y. J. Hsiao, The effects of heat-treatment on the structure evolution and crystallinity of ZnTiO₃ nano-crystals prepared by Pechini process. *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 1066.
67. A. Chaouchi, S. d'Astorg, S. Marinel, and M. Aliouat ZnTiO₃ ceramic sintered at low temperature with glass phase addition for LTCC applications. *Mater. Chem. Phys.* 2007. V. 103. P. 106.
68. Y.-S. Chang, Y.-H. Chang, I.-G. Chen, G.-J. Chen, Y.-L. Chai, T.-H. Fang, and S. Wu. Synthesis formation and characterization of ZnTiO₃ ceramics, *Ceram.* 2004. Int. 30. P. 2183.
69. M. Z. Zheng, X. Xing, J. Deng, L. Li, J. Zhao, L. Qiao, and C. Fang Synthesis and characterization of (Zn, Mn)TiO₃ by modified sol-gel route .*Compd.* 2008 V. 353. P. 456.

70. S. F. Wang, F. Gu, M. K. Lü, C. F. Song, D. Xu, D. R. Yuan, and S. W. Liu, Photoluminescence of sol–gel derived $\text{ZnTiO}_3\text{:Ni}^{2+}$ nanocrystals. *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 223. P. 373.
71. S. F. Wang Photoluminescence characteristics of $\text{ZnTiO}_3\text{:Bi}^{3+}$ nanocrystals. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. V. 65. P. 1243.
72. S. F. Wang Photoluminescence characteristics of Pb^{2+} ion in sol–gel derived ZnTiO_3 nanocrystals. *Inorg. Chem. Commun.* 2003. V. 6. P. 185.
73. K. Iijima, M. Goto, S. Enomoto, H. Kunugita, K. Ema, M. Tsukamoto, N. Ichikawa Influence of oxygen vacancies on optical properties of anatase TiO_2 thin films. *J. Lumin.* 2008. V. 128. P. 911.
74. K. Laurent, B. Q. Wang, D. P. Yu, and Y. Leprince-Wang, Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films.* 2008. V. 617. P. 517.
75. B. X. Lin, Z. X. Fu, and Y. B. Jia Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. B. X. Lin. *Appl. Phys. Lett.* 2001. Nub.79, P. 943.
76. Y. S. Shen, S. C. He, B. Q. Liu, C. G. Jin and X. Shen Preparation, structure and gas sensing properties of $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ complex oxide. *Proc. Third Int. Conf. Chem. Sensors, Cleveland, OH, USA, Sept. 24-26.* 1990. pp. 35-38.
77. X. H. Wu and H. L. Liu, Research on the characteristics and reliability of the ZnSnO , ethanol gas sensor. X. H. Wu . *J. Transduction Technol.* 1990. Nub. 3. pp. 40-43.
78. An Yang, Xiaoming Tao, and Rongxing Wang. Room temperature gas sensing properties of SnO_2 /multiwall-carbon-nanotube composite nanofibers. *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 133110.
79. Dai Z R, Gole J L, Stout J D and Wang Z L. Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes. *J. Phys. Chem.* 2002. V. 106, Nub. 6. P. 1274.
80. Cheng B, Russell J M, Shi W S, Zhang L and Samulski E T. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 5972.

81. Duan J H, Yang S G, Liu H W, Gong J F, Huang H B, Zhao X N, Zhang R and Du Y W. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 6180.
82. Paraguay-Delgado F, Antunez-Flores W, Miki-Yoshida M, Aguilar-Elguezaba A, Santiago P, Diaz R and Ascencio J A. *Nanotechnology*. 2005. V. 16. P. 688.
83. Kolmakov A, Klenov D O, Lilach Y, Stemmer S and Moskovits M. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. *Nano. Lett.* 2005. V. 5. P. 667.
84. Z. Liu D. Zhang S. Han C. Li T. Tang W. Jin X. Liu B. Lei Laser Ablation Synthesis and Electron Transport Studies of Tin Oxide Nanowires. *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 1754.
85. Wang Y L, Jiang X C and Xia Y N. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125 P. 161.
86. Huang H, Tan O K, Lee Y C, Tran T D, Tse M S and Yao X. Semiconductor gas sensor based on tin oxide nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition with postplasma treatment. *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87, Issue 16. P.312.
87. Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, Pan Z and Wang Z L. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81, Issue 10. P. 1869.
88. Arnold M S, Avouris P, Pan Z W and Wang Z L. J. Field-Effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts. *Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 659.
89. Kolmakov A, Zhang Y, Cheng G and Moskovits M. Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowire Sensors. *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 997.
90. Kalinin S V, Shin J, Jesse S, Geohegan D, Baddorf A P, Lilach Y, Moskovits M and Kolmakov A. *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 503.
91. Li Q H, Chen Y J, Wan Q and Wang T H. Thin film transistors fabricated by in situ growth of SnO₂ nanobeltson Au/Pt electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85 P. 1805.
92. Prashant V. Kamat. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106, Nub. 32. pp 7729–7744.

93. K.L. Chopra, S. major, D.K. Pandya. Transparent conductors. *Thin Solid Films*. 1983. V. 102, Nub. 1. P. 46.
94. C.Kilic, A. Zunger. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO_2 . *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88, Issue 9. P. 95501.
95. José Luis Pascual, B. Savoini, and R. Gonzále. Electronic absorption spectra of Cu^{2+} in MgO : Ab initio theory and experiment. *Phys. Rev. B.* 2004.V. 70. P. 045109.
96. A. Dieguez, A.R. Rodriguez, A. Vila, J.R. Morante. The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles. *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 1550.
97. Mingzheng Ge, Chunyan Cao, Jianying Huang, Shuhui Li, Zhong Chen, KeQin Zhang, S.S. Al-Deyab,d and Yuekun Lai. *Journal of Materials Chemistry A*. 2012. P. 26.
98. Бордун О. М. Крайове поглинання тонких плівок ZnGa_2O_4 . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. С. 92-96.
99. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. *Мур*. 1973 г. с.458.
100. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish. Semiconducting Transparent Thin Films. Bristol, *Institute of Physics Publishing*. 1995. P.4.
101. T.P. McLean. The absorption edge spectrum of semiconductor. *Prog. Semicond.* 1960. V. 5. P. 53.
102. Z. G. Wang. Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles. *Physica E*. 2006. V. 35. P. 199.
103. Ü. Özgüra, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Tekeb, M. A. Reshchikov, S. Doğanc, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoçd. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. 2005. V. 98. P. 041301.
104. Shashikant Rajpal, S.R. Kumar Effect of Mg Doped ZnO Thin Film Develpoed by Electrodeposition Method. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2016. V.7, Issue 4. P.1772.
105. Chandra Sekhar Rout Ethanol and Hydrogen Sensors Based on ZnO Nanoparticles and Nanowires. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2007. Vol. 7. P. 1923–1929.

106. Мікроелектронні сенсори фізичних величин: Науково-навчальне видання. В 3 томах. Том 2. За редакцією З.Ю. Готри. Львів: Ліга-Прес. 2003. 595 с.
107. Bovhyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S. Development and Creating of Gas-Sensor System Based on Low Diensional Metal Oxides. *Science and Innovation*. 2016 V. 12, №6. P.59-65.
108. H. Troy Nagle, Ricardo Gutierrez-Osna, Susan S. Schiffman. The How and why of Electronic Nose. *IEEE Spectrum*. 1998. № 9.
109. Rapaport D. C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, Cambridge. 2004. P. 564.
110. Raymand D., van Duin A. C. T., Baudin M. and Hermansson K. A reactive force field (ReaxFF) for zinc oxide. *Surface Science*. 2008 . V. 602. P. 1020 – 1031.
111. Van Duin A. C. T., Verners O. and Shin Y.-K. Reactive Force Fields: Concepts of Reaxff and Applications to Hight Energy Materials. *Int. I. Energ. Matter. Chem. Propul*. 2013. V. 12. P. 95 – 118.
112. Mortier W. J., Ghosh S. K. and Shankar S. Electronegativity-Equalization Method for the Calculation of Atomic Charges in Molecules. *J. Am. Chem. Soc*. 1986. V. 108. P. 4315 – 4320.
113. J.P.Perdew, K.Burke,M.Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett*. 1996. Vol.77, Iss.18-28. P.3865.
114. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13, № 12. P. 5188- 5192.
115. Gafiychuk V.V. ZnO nanoparticles produced by reactive laser ablation / Gafiychuk V.V., Ostafiychuk B.K., Popovych D.I., Popovych I.D. and Serednytski A.S. *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 8396 – 8401.
116. М. В. Фок. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева. Тр.ФИАН. 1972. 59, 3–24, 142 с.

117. Г. П. Пека, В. Ф. Коваленко и В. Н. Куценко. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов. *Техніка*. 1986. 152 с.
118. D. Frenkel, B. Smit. Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. *San Diego: Academic Press*. 2002.
119. D.C. Rapaport. The Art of Molecular Dynamics Simulation. *Cambridge: Cambridge University Press*. 2004.
120. Craig J. Tainter and George C. Schatz. Reactive Force Field Modeling of Zinc Oxide Nanoparticle Formation. *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120, Issue 5. P. 2950–2961.
121. Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard III. Reactive Force Field for Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105. P. 9396-9409
122. W.J. Mortier, S.K. Ghosh, S. Shankar. Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108, Nub. 15. P. 4315.
123. P.H. Hunenberger. Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations. *Adv. Polymer. Sci.* 2005. V. 173. P. 105-149.
124. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* 1984. V.81. P. 3684.
125. J.D. Honeycutt, H.C. Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *J. Phys. Chem.* 1987. V.91. P.4950.
126. F. Daan, S. Berend. Understanding molecular simulation from algorithms to applications (2nd ed.) (San Diego: Academic Press: 2002).
127. V. Zhyrovetsky, B. Kovalyuk, V. Mocharskyi, Y. Nikiforov, V. Onisimchuk, D. Popovych, A. Serednytski. Modification of structure and luminescence of ZnO nanopowder by the laser shock-wave treatment. *phys. Status solidi*. 2013. V.10, Issue10. P.1288.

128. Wei X.Q., Man B.Y., Liu M., Xue C.S., Zhuang H.Z., Yang C. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂. *Phys B*. 2007. V. 388. P. 145–152.
129. Rodnyi P.A., Khodyuk I.V. Optical and luminescence properties of zinc oxide. *Opt Spectrosc*. 2011. V. 111, No. 5. P. 776–785.
130. Liu X, Wu X, Cao H, Chang R.P.H. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J Appl Phys*. 2004.V. 95. P. 3141–3147.
131. Sharma A, Chakraborty M, Thangavel R Enhanced.Photoelectrochemical performance of hydrothermally grown tetravalent impurity (Si⁴⁺) doped zinc oxide nanostructures for solar water splitting applications. *J Mater Sci Mater Electron*. 2018. V. 29. P. 14710– 14722.

ДОДАТКИ

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Bobitski Ya.V., Bovhyra R.V., Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., Shevchuk V.N., **Venhryn Yu.I.** The Influence of Surface Doping on Adsorption Ability of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9, №5. P.05008(5pp).
2. Savka S.S., **Venhryn Yu. I.**, Serednytski A.S., Popovych D.I. Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes and Luminescence Properties of Zn-ZnO Core-Shell Nanostructures. *Jouranl of Nano- and Electronic Physics*. 2018. V. 10, №3. -P.03008(5).
3. R.V.Bovhyra, S.I.Mudry, D.I.Popovych, S.S.Savka, A.S.Serednytski, **Yu.I.Venhryn** Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing. *Applied Nanoscience*. 2019. V. 9, №5. P.775–780.
4. **Yu.I.Venhryn**, S.S.Savka, R.V.Bovhyra, V.M.Zhyrovetsky, A.S.Serednytski, D.I.Popovych Obtaining, structure and gas sensor properties of nanopowder metal oxides. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 35, №4. P. 588-594.
5. Савка С.С., **Венгрин Ю. І.**, Середницький А.С., Попович Д.І. Моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка». *Журнал Фізичних Досліджень*. 2019. Т. 23, № 2. С. 2603(6).
6. Lazoryk I.V., Popovych I.D., **Venhryn Yu.I.**, Savka S.S., Bovhyra R.V., Serednytski A.S., Mudry S.I. Peculiarities of photoluminescence in gas ambient of doped ZnO nanopowders. *Applied Nanoscience*. 2020. V. 10. P. 5003–5008.
7. **Венгрин Ю.І.**, Попович Д.І., Середницький А.С. Фотолюмінісцентні властивості наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка» при адсорбції газів. *V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Київ, Україна, 1-2 грудня, 2016)*. Тези Наук. конф. Київ. 2016.
8. Попович Д.І., Середницький А.С., Бовгира Р.В., Савка С.С., **Венгрин Ю.І.** Газосенсорна система. *Перспективи розвитку озброєння та військової*

техніки Сухопутних військ. Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного. 2017. P.283-284.

9. Ostafiychuk B.K., Bovgyra R.V., Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., **Venhryn Y.I.** Obtaining, Structure and Physicochemical Properties of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors. *XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems*. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. 2017. P.240.
10. Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., **Venhryn Y.I.** Photoluminescent Properties of the Complex Metal Oxide Nanopowders. *E-MRS 2017 Spring Meeting. Symposium N: Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device*. E-MRS. 2017.
11. Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., **Venhryn Y.I.** Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing. *5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017)*. Abstract Book. Kiev: Burlaka. 2017. P.341.
12. **Venhryn Y.I.**, Bovgyra R.V., Savka S.S., Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescent properties of doped ZnO nanopowders for gas sensors. *6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27 - 30 August, 2018)*. Abstract Book. Kiev: Burlaka. -2018. P.522.
13. Бовгира Р.В., **Венгрин Ю.І.**, Жировецький В.М.,Павлюк В.С., Попович Д.І., Савка С.С., Середницький А.С. Газосенсорна система на основі нанопорошкових матеріалів. *Науково-технічна конференція «Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ» (Львів, Україна, 17-18 травня, 2018)*. -Збірник тез доповідей. Львів: АСВ. 2018. С. 261.
14. **Venhryn Yu.I.**, Kolomys O.F., Luchechko A.P., Serednytski A.S., Popovych D.I., Strelchuk V.V. Optical Properties of ZnO and TiO₂ Nanopowders, Obtained by Pulsed Laser Reactive Ablation. *E-MRS Spring Meeting, Symposium N:*

Nanostructures for phononic applications. (Strasbourg (France), 18-22 June, 2018). OWIJ7.

15. **Venhryn Y.I.**, Savka S.S., Bovgyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Serednytski A.S., Popovych D.I. Obtaining, Structure and Gas Sensors Properties of Nanopowder Metal Oxides. *XVII International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems.* Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. 2019. P. 28.
16. **Venhryn Yu.I.**, Savka S.S., Bovhyra R.V., Serednytski A.S., Popovych D.I. The peculiarities of doped ZnO nanopowders luminescence in gas. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 (Lviv, Ukraine, 27 - 30 August, 2019).* 2019. P. 416.
17. **Venhryn Yu.I.**, Pawluk. V.S., Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescence in gas of (Ca) Mg-doped ZnO nanopowders. *8th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2020 (Lviv, Ukraine, 26 - 29 August, 2020).* 2020. P.365.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017);
- E-MRS 2017 Spring Meeting. Symposium N: Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device (Strasbourg, France, 2017);
- 6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27 - 30 August, 2018);
- XVII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2019);
- 7th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2019) (Lviv, Ukraine, 27 - 30 August, 2019);
- 8th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2020) (Lviv, Ukraine, 26 - 29 August);
- Конференція молодих вчених «Підстригачівські читання» (Львів, Україна, 2017-2019).

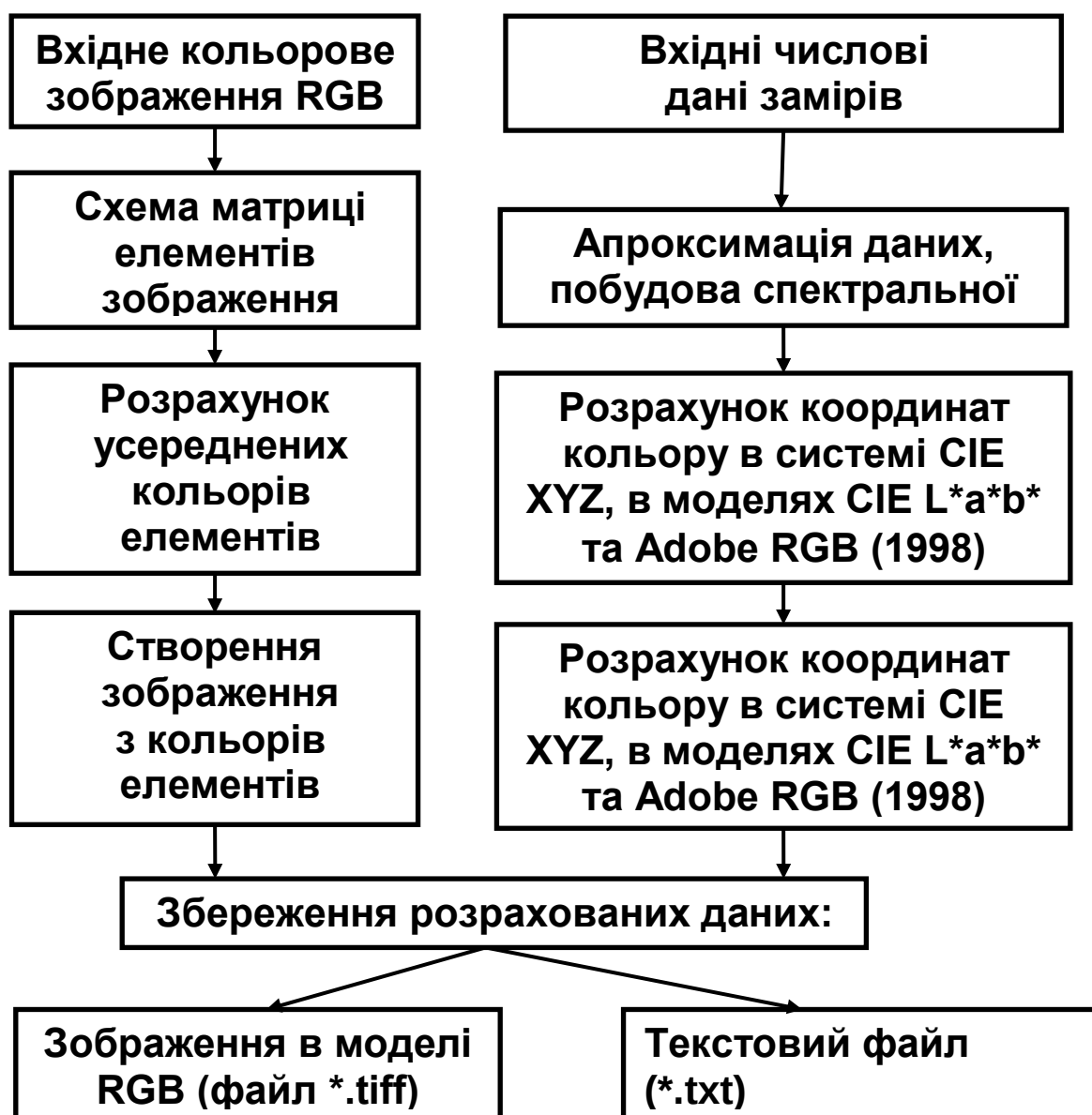
Додаток А.

ОПИС РОЗРОБЛЕНОЇ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ КОМП'ЮТЕРНОЇ ПРОГРАМИ “LAB-SPECTRA”

Комп'ютерна програма “Lab-Spectra” розроблена нами для розпізнавання газових компонент та їх сумішей, яка призначена для опрацювання числових даних замірів, їх сортування, вилучення повторів та апроксимації; побудови на їх основі спектральних кривих; визначення координат кольору в міжнародній системі CIE XYZ, координатах кольору в моделі CIE $L^*a^*b^*$ та Adobe RGB (1998), а також для знаходження усередненого значення кольору елемента матриці на визначеній області зображення. Програма працює з вхідними файлами двох типів: файл даних в текстовому форматі – *.dat та растровий формат збереження графічної інформації *.jpeg (*.jpg). Програма виводить на екран: апроксимовані числові дані замірів, спектральну криву, точку кольору на діаграмі CIE a^*b^* , колір в моделі Adobe RGB (1998) та розраховані координати CIE XYZ, CIE $L^*a^*b^*$, Adobe RGB; вхідне кольорове зображення, кольорове зображення з елементами усередненого кольору з певної області вхідного зображення. Програма зберігає автоматично апроксимовані числові дані, визначений колір в графічному файлі та текстовий файл розрахованих координат кольору. Програма зберігає в діалоговому режимі зображення з усередненим кольором елементів вхідного зображення та текстовий файл з розрахованими координатами усереднених кольорів.

Склад комп'ютерної програми “Lab-Spectra”

Програма складається з виконуючого файлу: Lab_Spectra.exe - основний файл, оболонка програми.



Функціональна схема програми “Lab-Spectra” приведена на рис.1. Елементи схеми включені в пункти головного меню та згруповані у допоміжних вікнах. Вигляд загального вікна програми приведений на рис.2. Програма працює з файлами даних в текстовому форматі – *.dat та растровим форматом збереження графічної інформації *.jpeg (*.jpg).

Рис.1. Функціональна схема програми “Lab-Spectra”.

Вікно програми розділене на декілька робочих областей:

- 1 – головне меню програми;
- 2 – графік;
- 3 – вікно згрупованих елементів <Calculate CIE Lab>;

4 – вікно згрупованих елементів <Data>.



Рис. 2. Вигляд загального вікна програми “Lab-Spectra”.

Команди головного меню

Головне меню програми “Lab-Spectra” складається з команд:

<File> → <Open File> (Файл→Відкрити Файл) – файл даних в текстовому форматі – *.dat. У текстовому файлі без назв полів має бути 2 стовпці значень розділені табуляцією. Не повинно бути жодних розділових знаків, окрім десяткового розділювача (крапки, або коми).

<File> → <Open Image> (Файл→Відкрити зображення) – відкриває зображення в моделі RGB, растровий формат збереження графічної інформації – *.jpeg.

<Approximate> (Апроксимувати) – здійснюється апроксимація даних, якщо це потрібно, і записує текстовий *.dat-файл апроксимованих даних.

<Calculate CIE Lab> (*Обчислити CIE Lab*) – в програмі після виклику цієї команди здійснюється перерахунок від експериментальних даних спектрів відбивання газових компонент та їх сумішей від довжини хвилі до міжнародних координат кольору CIE XYZ (1964, 2006 pp.), CIE $L^*a^*b^*$ (1976, 2012 pp.) та координат кольору адитивної моделі Adobe RGB (1998).

Опрацювання числових даних замірів

Після виклику команди <Open File> за числовими даними з текстового файлу будується графік залежності інтенсивності (I) від довжини хвилі (λ), нм (рис. 3). Графік підписаний назвою файлу з розширенням і позначений червоним кольором. Числові дані з файлу відображаються у текстовому полі, яке розділене на два стовпці (інтенсивність, довжина хвилі) (рис. 4).

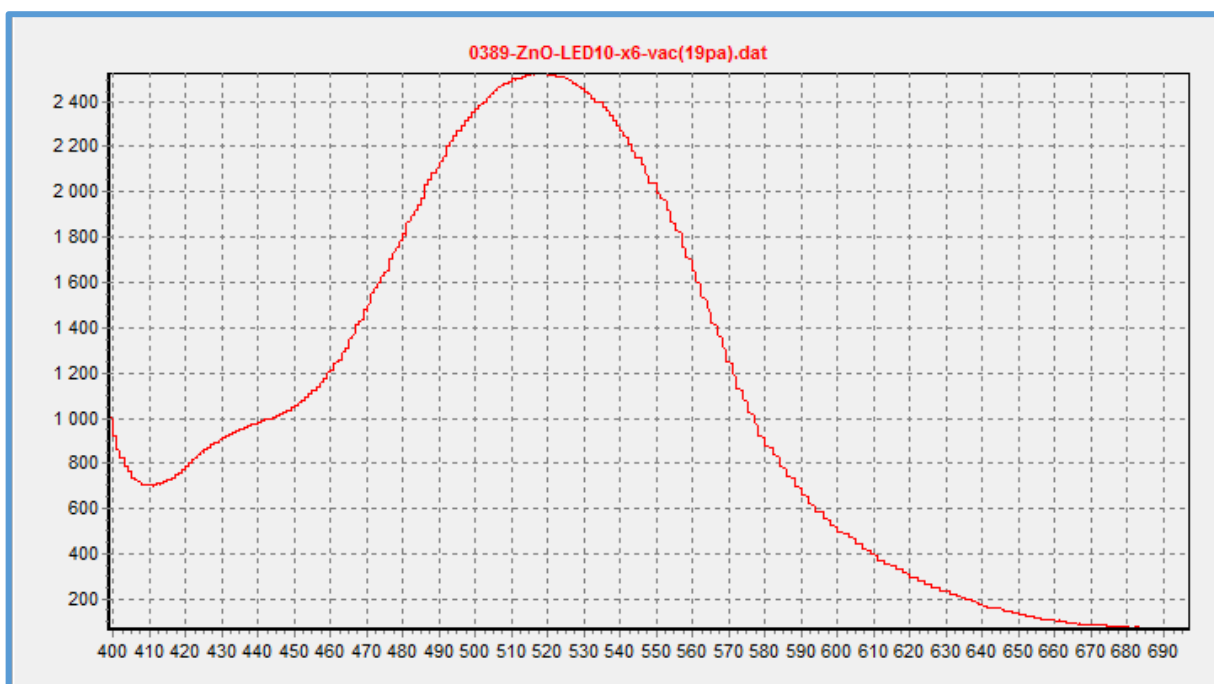


Рис. 3. Графік побудований на основі числових даних з відкритого файлу.

0389-ZnO-LED10-x6-vac(19pa).dat

399 1024
399 1015
399 1008
399 1004
400 994
400 986
400 982
400 976
400 970
400 966
400 956
400 953
400 947
400 942
400 935
400 931
400 923
401 922
401 917
401 912
401 906
401 903
401 896
401 892
401 885
401 882

0390-ZnO-LED10-x6-atm(Aproximated Data

399 531	399 537,75
399 540	400 520,9231
399 539	401 485,7857
399 541	402 462,7778
400 538	403 447
400 536	404 435
400 534	405 427,5385
400 529	406 423,3333
400 528	407 422,3333
400 524	408 423,6923
400 520	409 427,2222
400 518	410 432,1111
400 516	411 438,7778
400 510	412 446,5556
400 511	413 455
400 506	414 464,3333
400 502	415 475,7778
401 500	416 486
401 499	417 498,2222
401 496	418 513,1111
401 495	419 528,2222
401 493	420 542
401 488	421 559
401 486	422 577,2308
401 487	423 597
401 482	424 611,3333

a)
б)

Рис. 4. Відображення числових даних замірів у текстовому полі (а) та результат їх апроксимації (б).

Виклик команди **<Approximate>** відображає на екран діалогове вікно, в якому необхідно вказати чи потрібно нормалізувати числові дані до одиниці, після здійснення апроксимації. Щоб підтвердити нормалізацію даних необхідно поставити галочку в Чекбоксі **<Normalize>**. Підтвердження апроксимації здійснюється після натискання кнопки **<Ok>**.



Рис. 5. Діалогове вікно налаштувань апроксимації даних

Після цього здійснюється аналіз числових даних: якщо однаковій довжині хвилі відповідають різні значення інтенсивності, то розраховується середнє значення інтенсивності для відповідної довжини хвилі; якщо різниця між двома послідовними довжинами хвиль більше одного нанометра, то

здійснюється апроксимація даних, які записуються в нове текстове поле, а також будується графік експериментальних даних спектрів відбивання газових компонент та їх сумішей від довжини хвилі. Про успішне проведення апроксимації свідчить синій колір напису на графіку та заповнене текстове поле. На графіку можна збільшувати і зменшувати масштаб (рис. 6). Для цього необхідно при натиснутій лівій кнопці миші окреслити область збільшення (від лівого верхнього кута до нижнього правого кута області) чи зменшення (від нижнього правого кута області до лівого верхнього).

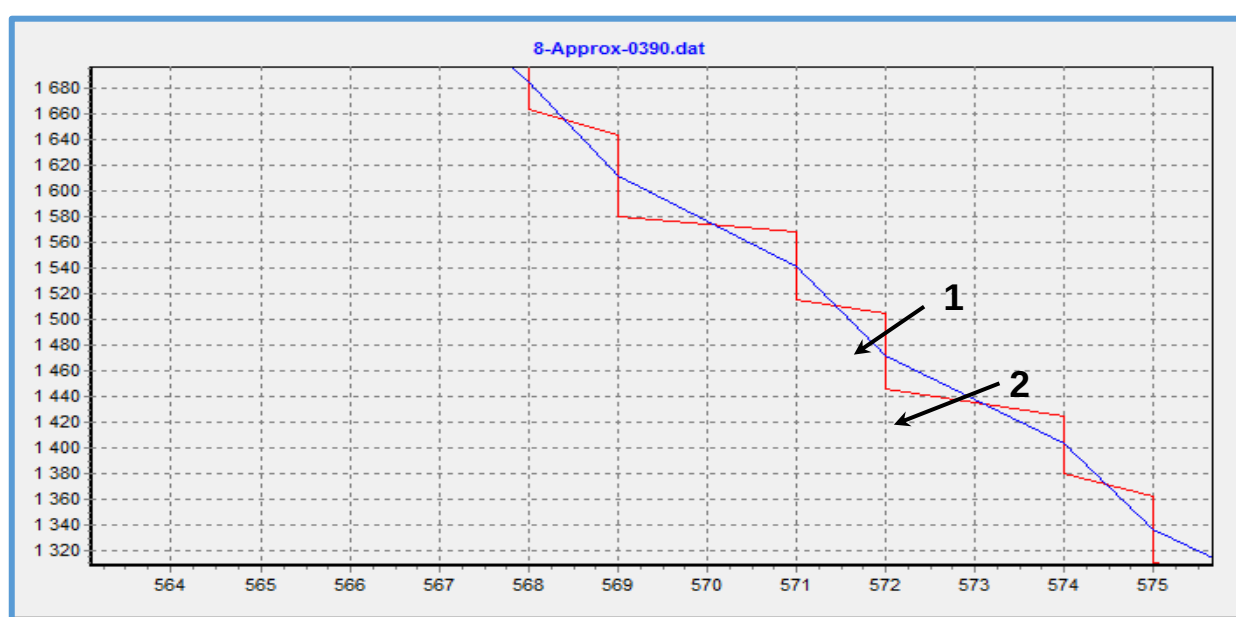


Рис. 6. Графіки залежності інтенсивності від довжини хвилі (ручний масштаб): 1 – згідно числових даних з файлу; 2 – після апроксимації.

Для визначення координат кольору та виведення його на екран необхідно викликати команду головного меню **<Calculate CIE Lab>**. Після цього заповнюються відповідні текстові поля, відображається колір в моделі RGB та його положення на хроматичній діаграмі CIE a^*b^* (рис. 7). Результати обчислень зберігаються в директорію, в якій знаходився файл даних замірів.

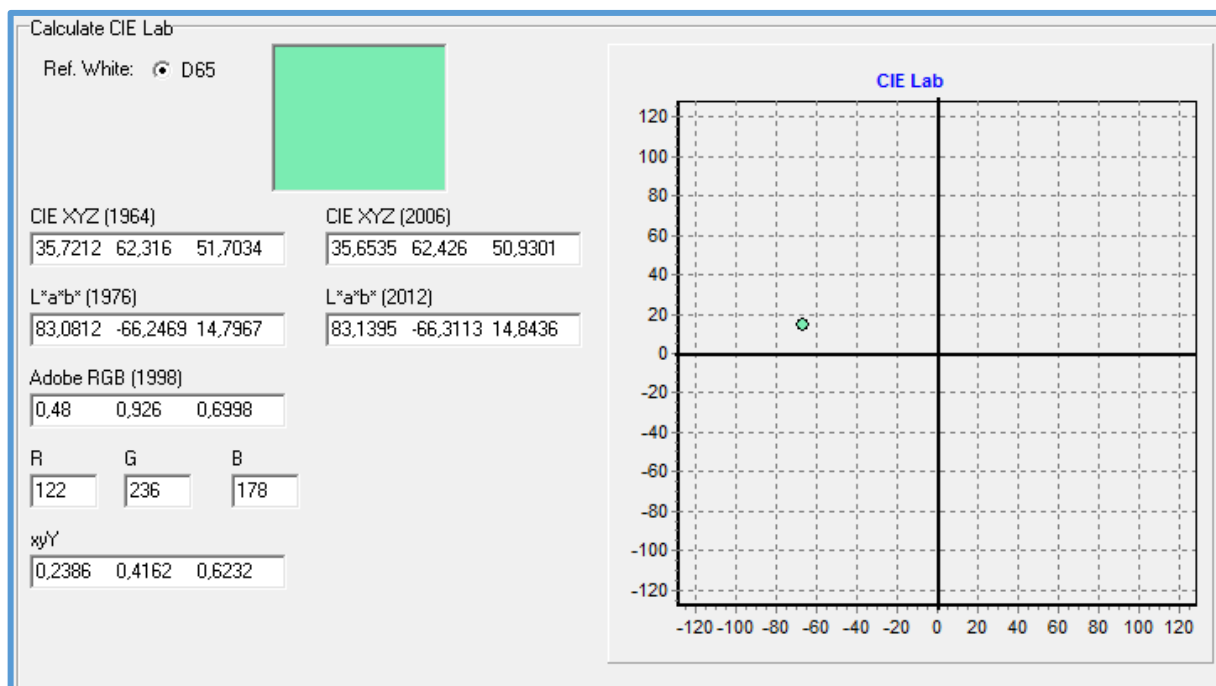


Рис. 7. Вікно згрупованих елементів <Calculate CIE Lab>.

Опрацювання кольорового зображення

За допомогою команди головного меню <File> → <Open Image> (Файл→Відкрити зображення) – відкриваємо зображення в моделі RGB (sRGB), формат запису – *.jpeg (растровий формат збереження графічної інформації). Зображення відкривається у новому вікні, яке має своє головне меню з командами: <Set matrix> (Задати матрицю) та <Save> (Зберегти). Команда <Save> по замовчуванню не активна. Відкрите зображення не масштабується, але є можливість прокрутки по горизонталі та вертикалі.

Виклик команди <Set matrix> відкриває панель налаштувань <Image Matrix> (Матриця Зображення). Панель налаштувань можна переміщати за допомогою натиснутої лівої кнопки миші.

Панель <Image Matrix> складається з наступних елементів (рис. 8):

<Rows :> (Рядки) – кількість рядків (по замовчуванню – 4) можна внести з клавіатури, або змінювати за допомогою стрілок  на полі введення.

<Columns :> (Стовпці) – кількість стовпців (по замовчуванню – 4) можна внести з клавіатури, або змінювати за допомогою стрілок  на полі введення.

Поле відображення кольору (рис. 8, позначення 1) – відображає колір пікселя зображення під курсором миші.

Схема елементів матриці (рис. 8, позначення 2) – схема елементів матриці відображається після підтвердження кнопкою **<Set>** (*Задати*) вибору кількості елементів матриці.

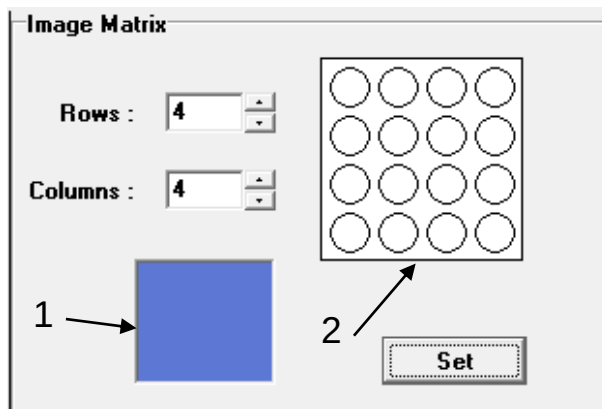


Рис. 8. Панель налаштувань «Матриці зображення».

Підтвердження вибору кількості елементів матриці (кнопка **<Set>**) викликає нову діалогову панель **<Select an element of the matrix>** (*Вибір елементу матриці*) (рис. 9). Ця панель інформує, який елемент матриці слід вибрати наступним. Номер елемента матриці, який необхідно вибрати на зображенні, позначений червоним кольором. Він змінює свій колір на синій після того, як лівою кнопкою миші позначений потрібний піксель на зображенні. Позначення на зображенні з'являється у вигляді мішені червоного кольору. Якщо вибрано невірний піксель можна вибрати інший, поки не підтверджено кнопкою **<Ok>**. Після підтвердження кнопкою **<Ok>** буде вказано вибрати наступний елемент матриці. Є можливість скасувати вибір елементів матриці і почати знову з налаштувань кількості елементів матриці. Очистити зображення від червоних мішеней можна за допомогою контекстного меню зображення, яке викликається правою кнопкою миші – **<Clear>** (*Очистити*) (рис. 10).

Під час вибору пікселя зображення та його підтвердження за допомогою розробленого алгоритму обробки кольорових зображень здійснюється розрахунок середнього значення кольору на області розмірністю 64×64 пікселі. Усереднений колір записується в масив даних та відображається на схематичному рисунку зліва (рис. 11).

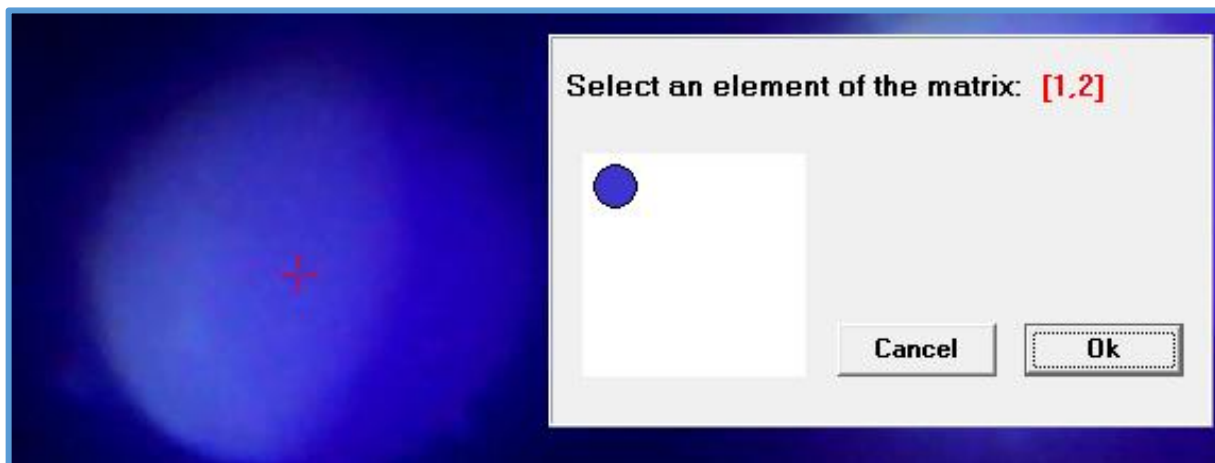


Рис. 9. *Діалогова панель вибору елементів матриці.*

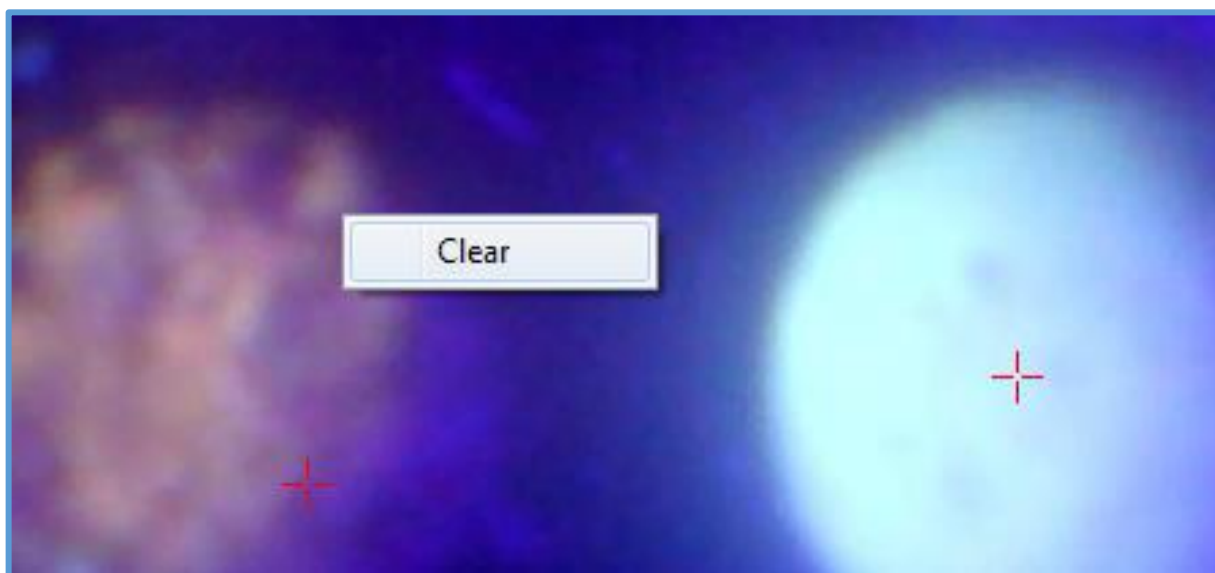


Рис. 10. *Контекстне меню зображення.*

Коли вибрано всі елементи матриці кнопка **<Ok>** змінюється на **<Done>** (Готово) (рис. 11). Після натискання кнопки **<Done>** з'являється нове вікно із

зображенням елементів матриці розрахованого усередненого кольору на нейтрально-сірому фоні (рис. 12).

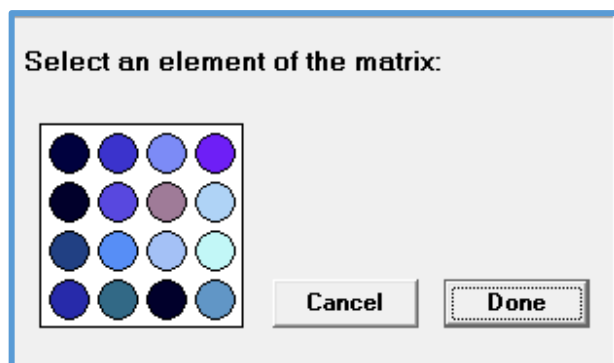


Рис. 11. *Завершення вибору елементів матриці.*

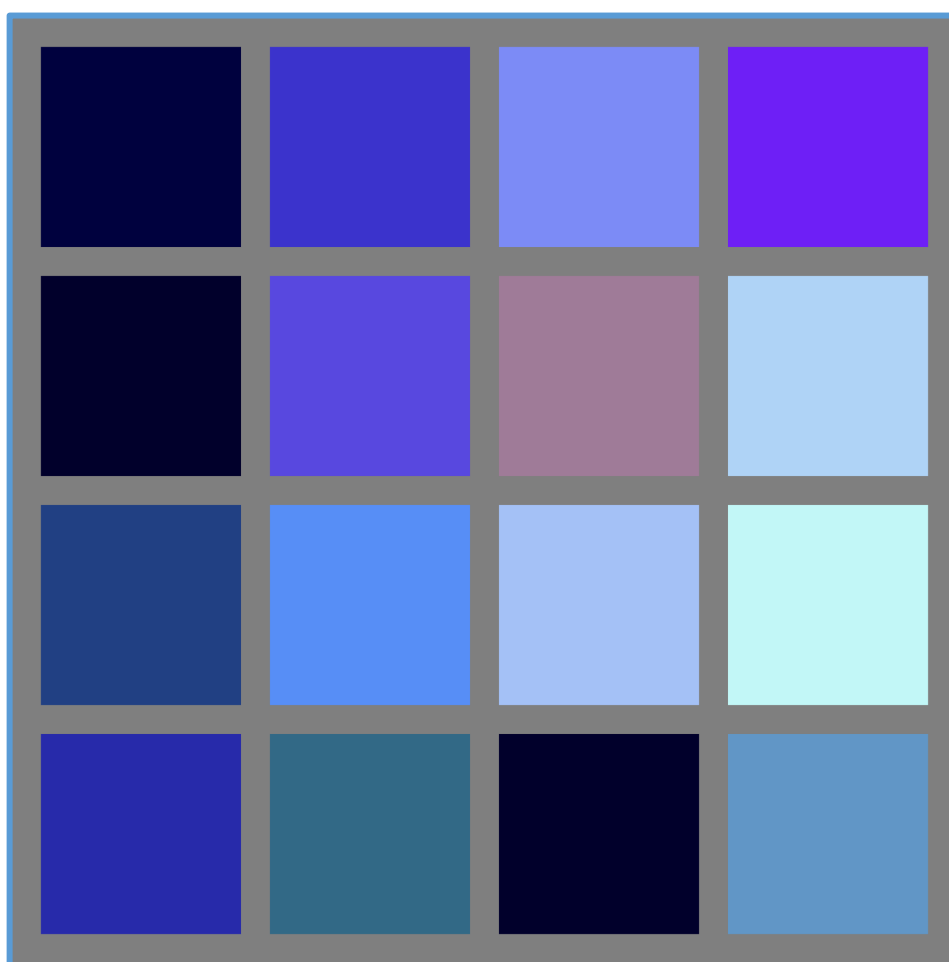


Рис. 12. *Зображення комірок сенсорних матриць створене у програмі.*

Це зображення можна зберегти викликавши команду **<Save>→ <Image>** з головного меню вікна оригінального зображення. Зображення зберігається у графічному форматі *.tiff в моделі RGB. Також є можливість зберегти результати обчислень усередненого кольору елементів «Матриці зображення» в текстовому форматі **<Save>→ <Text>**. Текстовий файл містить інформацію про порядковий номер елемента матриці та координати кольору в моделі sRGB, CIE XYZ та CIE $L^*a^*b^*$, які йому відповідають (рис. 13).

№	R	G	B	X	Y	Z	L	a	b
[1,1]	0	1	62	0,008	0,0032	0,0423	2,91	20,4	-35,16
[1,2]	57	46	201	0,1304	0,0672	0,5665	31,15	54,66	-79,56
[1,3]	126	142	246	0,3528	0,309	0,9151	62,43	21,29	-53,52
[1,4]	109	32	246	0,234	0,1069	0,8823	39,05	76,08	-91,54
[2,1]	1	0	43	0,0036	0,0014	0,0189	1,3	9,13	-21,98
[2,2]	92	79	223	0,2053	0,1306	0,7186	42,86	46,3	-72,66
[2,3]	159	123	152	0,2756	0,2422	0,3353	56,3	19,29	-10,39
[2,4]	176	214	246	0,5923	0,6471	0,9677	84,33	-5,39	-19,3
[3,1]	33	64	133	0,0648	0,0538	0,2329	27,78	15,5	-44,12
[3,2]	86	141	246	0,3016	0,2804	0,9122	59,92	13,78	-57,64
[3,3]	164	193	246	0,5166	0,5347	0,95	78,15	2,23	-28,78
[3,4]	195	247	247	0,7302	0,8519	1,0078	93,96	-16,05	-5,32
[4,1]	43	50	173	0,095	0,0548	0,4084	28,07	42,09	-68,26
[4,2]	49	103	133	0,1027	0,1202	0,2437	41,25	-8,61	-22,72
[4,3]	1	0	42	0,0034	0,0014	0,018	1,23	8,67	-21,21
[4,4]	100	154	202	0,2786	0,3062	0,6109	62,18	-4,86	-30,16

Рис. 13. Збережений текстовий файл результатів оброблення зображення.

Використання програми дозволяє розпізнавати газові компоненти та їх суміші на основі аналізу свічення матриці із заданими колірними характеристиками її комірок.