

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

УДК 621.315.592.4

Ткачёнок
Никита Михайлович

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ
ЦИНКА И МЕДИ**

АВТОРЕФЕРАТ
магистерской диссертации на соискание степени
магистра технических наук

по специальности 1-41 80 04 «Нанотехнологии и наноматериалы»

Научный руководитель
Кан. техн.наук,
доцент кафедры МНЭ
Чубенко Евгений Борисович

Минск 2021

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Чубенко Евгений Борисович,

кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники, старший научный сотрудник НИЛ 4.3 «Материалы и структуры наноэлектроники» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент:

Камлач Павел Викторович,

Кандидат технических наук, доцент кафедры электронной техники и технологии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Защита диссертации состоится «20» января 2021 г. года в 9⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 4 уч.корп., ауд. 114, тел.: 293-89-92, e-mail: kafei@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня солнечная энергия, излучаемый свет и солнечное тепло являются наиболее распространенным доступным источником чистой энергии. Таким образом, необходимы обширные исследования и разработка материалов, которые могут эффективно использовать солнечное излучение и использовать его для управления экологическим загрязнением окружающей среды. Фотокатализ, который использует нашу возобновляемую солнечную энергию для активации химических реакций. Фотокатализ включает фотохимическую реакцию на поверхности полупроводникового оксида металла, которая должна быть по крайней мере двумя реакциями, протекающими одновременно: первая реакция, включающая окисление, от фотоиндуцированных положительных дырок, и вторая реакция, включающая восстановление, от фотоиндуцированных отрицательных электронов. Несколько типов перспективных фотокатализаторов, таких как диоксид титана (TiO_2), оксид цинка (ZnO), оксид железа (III) (Fe_2O_3), оксид циркония (ZrO_2) и т.д., активно применяется в системе управления экологическими отходами.

Сегодня в области фотокатализа ZnO стал ведущим кандидатом в качестве эффективного и многообещающего кандидата благодаря своим уникальным характеристикам, таким как прямая и широкая запрещенная зона в ближней ультрафиолетовой области спектра, хорошие фотокаталитические свойства и большая энергия связи свободного экситона, так что процессы экситонной эмиссии могут сохраняться при комнатной температуре или даже выше. Для фотокатализа ZnO также рассматривается как подходящая альтернатива TiO_2 из-за его аналогичной полосы и более низкой стоимости. Кроме того, он демонстрирует лучшие характеристики при разложении молекулы органического красителя как в кислой, так и в основной среде. Внутренние дефекты ZnO полезны для создания каталитических систем, которые, как ожидается, приведут к разложению загрязнителей окружающей среды. Легирование ионами металлов в наноструктурах ZnO может приводить к таким эффектам, как усиление / уменьшение флуоресценции и регулирование концентрации поверхностных дефектов. Ожидается, что легирование Cu в ZnO изменит поглощение и другие физические или химические свойства ZnO из-за разной структуры электронной оболочки и аналогичного размера Cu и Zn . Cu может входить в решетку ZnO замещающим образом в качестве глубоких акцепторов в сочетании с соседней вакансией O , Zn или включениями в междоузлиях O и Zn .

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации. Одна из важных задач, решение которой необходимо для достижения устойчивого развития, является обеспечение экологической и экономической безопасности, одной из составляющей решения которой – это контроль содержания вредных веществ в водопроводных системах производств. Возможное решение данной проблемы – это использование фотокаталитических процессов для разложения вредных веществ под воздействием солнечного света. При этом загрязняющее вещество разлагается с выделением углекислого газа и перекиси водорода, которая может использоваться как антисептическое вещество для обеззараживания поверхности. Для фотокаталитической очистки отходов производств необходимо создавать специальные фотокаталитические покрытия с высокой эффективностью. Перспективным материалом для создания таких покрытий является оксид цинка. Этот широкозонный полупроводниковый материал обладает яркой фотолюминесценцией и выраженными фотокаталитическими свойствами, а также может быть получен недорогими и простыми для реализации методами химического и электрохимического осаждения. Для изменения свойств оксида цинка и достижения более высоких характеристик можно использовать легирование исходного полупроводника или формировать композитные гетероструктуры на его основе. Легирование медью оксида цинка позволяет изменять его оптические свойства – люминесценцию и спектры поглощения света – тем самым влияя и на фотокаталитические свойства.

Цели и задачи исследований. Исследование влияния примеси на фотокаталитические свойства плёнок оксида цинка и структуры полученного материала, в зависимости от условий и режима осаждения плёнок.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является плёнки оксида цинка с примесью меди, полученные электрохимическим методом. Предметом исследования является фотолюминесцентные, фотокаталитические и структурные свойства плёнок оксида цинка с примесью меди.

Научная новизна и значимость полученных результатов. В рамках приоритетных направлений фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь особое внимание уделяется поиску новых функциональных материалов и методов, которые могут быть использованы для улучшения экологического состояния сточных вод, очистных сооружений и

водопроводных систем. В связи с этим полученные результаты представляют научный и практический интерес, поскольку направлены на исследование и формирование фотокаталитических покрытий на основе оксида и меди, где в качестве метода осаждения был использован электрохимический метод, для упрощения и уменьшения ресурсозатраности синтеза покрытий.

Практическая значимость полученных результатов. Покрытия на основе оксида цинка и меди обладают высоким потенциалом практического применения в контроле загрязнений водопроводных систем производств. Отличительной особенностью данных покрытий, является разложение загрязнителя на углекислый газ, воду и перекись водорода, которая потенциально может служить в качестве антисептического средства для обеззараживания поверхности. Это позволяет использовать, покрытия на основе оксида цинка и меди в качестве самоочищающейся поверхности от бактерий и загрязнений.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие основные положения:

1) Электрохимическое со-осаждение оксида цинка и меди на кремний электронного типа проводимости из водного раствора, содержащего 0,1 М нитрата цинка и 0,1 мкМ сульфата меди в гальваностатическом режиме при плотностях тока $1 - 10 \text{ мА/см}^2$, приводит к формированию поликристаллической плёнки с однородной поверхностью, фотокаталитическая активность которой на 20 % больше, чем у пленки собственного оксида цинка, осажденного электрохимическим методом в аналогичных режимах, за счёт образования связанных с медью дополнительных энергетических уровней в запрещённой зоне полупроводника, которые действуют как ловушки для электронов, подавляя рекомбинацию фотогенерированных дырок и электронов через уровни дефектов, и расширения диапазона поглощения света для активации фотокаталитической реакции.

Личный вклад соискателя. Основные результаты, изложенные в работе, получены автором самостоятельно. Автор проводил построение плана эксперимента, экспериментальные исследования по электрохимическому осаждению покрытий на основе оксида цинка и меди, а также исследования структурно-морфологических параметров материала. Научному руководителю в совместных работах принадлежат предметные постановки задач, выбор направлений исследования, руководства при проведении экспериментальных исследований и анализе полученных результатов.

Апробация результатов диссертации. Основные теоретические результаты и законченные этапы диссертационной работы, а также результаты

прикладных исследований и разработок были не однократно представлены на республиканских и международных конференциях:

- 1) Международная конференция Advanced materials and technologies, 21-st International Conference – School (Паланга, 19 – 23 августа 2019 г, Литва).
- 2) Международная конференция Nanobiophysics: Fundamental and applied aspects (Киев, 1 – 4 октября 2019 г, Украина).
- 3) 55-я Научная Конференция Аспирантов, Магистрантов и Студентов БГУИР (Минск, 22 – 26 апреля 2019 г, Беларусь).
- 4) 56-я Научная Конференция Аспирантов, Магистрантов и Студентов БГУИР (Минск, 18 – 20 мая 2020 г, Беларусь).
- 5) Международная конференция International Advisory Board of the Porous Semiconductors Science and Technology (PSST) meeting (Тоскана, 15 – 20 марта, Италия).

Публикации. Основные положения работы и результаты диссертации изложены в 5 опубликованных работах, представленных в материалах международных научно-практических и научно-технических конференций, а также в 1 научном журнале (см. список опубликованных работ).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из общей характеристики работы, введения, трех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 61 наименование. Общий объем диссертации составляет 53 страниц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрена актуальность темы, основные особенности данного материала и представлены перспективы изучения влияния примеси меди на оптически и фотокаталитические свойства оксида цинка.

В **первой главе** приведен анализ литературных данных, обзор научных статей, патентов по теме магистерской диссертации. Рассмотрены основные свойства ZnO, его структура, влияние внутренних дефектов на его характеристики и способы изменения его свойств путём добавления примеси.

Во **второй главе** описана методология эксперимента, основные описаны материалы и приборы для изучения структурных и оптических свойств покрытий на основе оксида цинка и меди.

В **третьей главе** приведены результаты экспериментального исследования и расчётов. Представлены результаты изучения структуры и состава покрытий на основе оксида цинка и меди. Описаны результаты исследования фотolumинесценции и фотокаталитической эффективности под влиянием примеси меди и изменения параметров осаждения плёнок.

В заключении кратко изложены основные результаты магистерской диссертации, приведены изменения характеристик плёнок при добавлении примеси меди и изменении режимов осаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был сделан анализ научно-технической литературы по основным направлениям исследования диссертационной работы «Электрохимическое формирование фотокаталитических покрытий на основе оксидов цинка и меди». Изучены и систематизированы теоретические данные, посвященные кристаллической структуре ZnO, оптическим свойствам и влиянию кристаллических дефектов на них, фотокаталитическим свойствам и изменению свойств ZnO в зависимости от легирующей примеси. Рассмотрены основные способы получения плёнок ZnO, легированных Cu.

Были получены плёнки ZnO, легированные Cu, методом электрохимического катодного осаждения на подложках монокристаллического кремния электронного типа проводимости с кристаллографической ориентацией (111). Изучена структура плёнок в зависимости от режимов осаждения. Так при увеличении плотности тока от 1 мА/см² происходит изменение структуры поверхности, возникают структуры в форме цилиндра или при плотности тока 10 мА/см² происходит рост дендритов с размерами от 80 до 150 нм.

Исследовано влияние Cu на фотолюминесцентные свойства ZnO, это показало смещение пиков люминесценции спектров. Что демонстрирует замещение Cu вакансий цинка, тем самым прекращая излучение рекомбинации через них. Это может сказаться на смещении максимума люминесценции в длинноволновую область, что может объясняется излучательной рекомбинацией электронов на донорном уровне (V_o^+), на акцепторный уровень Cu^{1+} .

На образцах после легирования Cu было замечено повышение фотокаталитической активности, что можно объяснить заполнением вакансий цинка Cu, снижая вероятность электронно-дырочной рекомбинации, которая дезактивирует фотокаталитическую систему. Также присутствие легирующих добавок может снизить энергию активации фотокаталитической активности. Когда катионные легирующие добавки были введены в качестве примесей в кристаллическую решетку ZnO, в новый фотокатализатор добавляются дополнительные уровни энергии, что создаёт новый эффективный путь заряда, что приводит к увеличению каталитической эффективности плёнки.

Список опубликованных работ

1. Ткачёнок Н. М., Чубенко Е. Б., Бондаренко В. П. Формирование электрохимическим методом композитных материалов на основе оксида цинка и меди. Доклады БГУИР. 2020;18(5):17-25.
2. Tkachenok N. M., Chubenko E. B., Formation and optical properties of zinc oxide/copper composites/ Tkachenok N. M., Chubenko E. B.// Advanced materials and technologies 2019, 21-st International Conference – School.
3. Bandarenka H., Sens-spectroscopy of macromolecules: nanoparticles vs. nanovoids/ Bandarenka H., Burko A., Redko S., Tkachyonok N., Zavatski S.// Nanobiophysics: Fundamental and applied aspects, 2019.
4. Ткачёнок Н. М., Формирование электрохимическим методом и оптические свойства легированных медью тонких пленок оксида цинка/ Ткачсёнок Н. М., Чубенко Е. Б.// 55-я Научная Конференция Аспирантов, Магистрантов и Студентов БГУИР, 2019.
5. Ткачёнок Н. М., Электрохимическое осаждение фотокаталитических покрытий оксида цинка с добавлением примеси меди/ Ткачёнок Н. М., Чубенко Е. Б.// 56-я Научная Конференция Аспирантов, Магистрантов и Студентов БГУИР, 2020.
6. Tkachenok N. M., Photocatalytic and optical properties of Zinc Oxide/Copper Composites/ Tkachenok N. M., Chubenko E. B., Bondarenko V. P.// International Advisory Board of the Porous Semiconductors Science and Technology (PSST) meeting, 2020.