МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет
информационных технологий и электроники
наименование факультета

Кафедра
Нано – и микроэлектроника
наименование кафедры

Направление подготовки 11.03.04. Электроника и наноэлектроника
код и наименование

Профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»
наименование профиля

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

ПензГУ 02. 11.03.04. 003 ПЗ
обозначение, присваиваемое кафедрой

на тему
Исследование свойств наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированного алюминием
тема бакалаврской работы

Студент группы 21ПД1 — номер группы
9.06.25 — подпись, дата
Боташева Д.С. — фамилия, иниц.

Руководитель доцент — должность наименование организации
9.06.25 — подпись, дата
Якушова Н.Д. — фамилия, иниц.

Нормоконтролер ст. преподаватель — должность
17.06.25 — подпись, дата
Рыжова Т.Н. — фамилия, иниц.

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 09.06.25 № 10)

Заведующий кафедрой 09.06.25 — подпись, дата
Пронин И.А. — фамилия, иниц.

Работа защищена с оценкой хор. (протокол ГЭК от 17.06 № 6)

Секретарь ГЭК 17.06.25 — подпись, дата
Вольсков А.А. — фамилия, иниц.

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит51 страниц машинописного текста, включает 15 рисунков, 6 формул, список используемых источников из 25 наименований и 4 приложения.

Ключевые слова: оксид цинка, алюминиевое легирование, фотокатализ, золь-гель синтез, запрещённая зона, метиловый оранжевый, оптические свойства.

Объект исследования: наноструктурированные плёнки оксида цинка, модифицированные алюминием с концентрацией от 0 до 5 ат.%(ZnO:Al), полученные методом золь-гель технологии.

Предмет исследования: оптические и фотокаталитические свойства золь-гель пленок на основе оксида цинка, модифицированных алюминием с концентрацией от 0 до 5 ат.%.

Цель проведенной работы:исследование влияния концентрации модификатора на оптические и фотокаталитические свойства плёнок оксида цинка, а также на возможность их применения в процессах фотокаталитической очистки воды.

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания экологически безопасных технологий очистки воды от органических загрязнителей. Модификация оксида цинка алюминием позволяет улучшить расширить спектральный диапазон излучения, в котором оксид цинка проявляет фотокаталитическую активность, что способствует более эффективному использованию солнечной энергии в процессе фотокатализа.

Для достижения поставленной цели была поставлена и решена задача золь-гель синтеза плёнок ZnO:Al с изменением содержания алюминия (0–5 ат.%), проведены исследования их оптических свойства (рассчитана ширина запрещённой зоны методом Тауца) и оцененафотокаталитическая активность в реакции разложения метилового оранжевого под УФ-излучением.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 5

1 Литературный обзор методов синтеза и модификации полупроводниковых материалов для применения в фотокатализаторах 7

1.1 Применение полупроводниковых материалов для фотокатализа 7

1.2 Способы улучшения фотокаталитической активности 18

1.3 Допирование полупроводниковых материалов металлами как способ управления зонной структурой и фотокаталитическими свойствами 21

1.4 Анализ методологических основ синтеза оксида цинка, модифицированного алюминием 23

2 Исследование оптических и фотокаталитических свойств пленок оксида цинка, модифицированного алюминием 33

2.1 Синтез пленок оксида цинка, модифицированного алюминием 33

2.2 Исследование оптических свойств пленок 34

2.3 Исследование фотокаталитических свойств 37

3 Анализ предельно допустимого содержания загрязняющих веществ в сточных водах химической лаборатории 42

3.1 Нормативная база: основные документы 43

3.2 Современные технологии очистки 45

Заключение 48

Список использованных источников 50

Приложение АЗадание на ВКР бакалавра 53

Приложение БЗаявление для проверки ВКР на оригинальность с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» 57

Приложение ВПротокол проверки ВКР на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» 59

Приложение Г Прзентация ВКР 60

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии активно развиваются в направлении создания экологически чистых и энергоэффективных материалов, среди которых особое место занимают полупроводниковые фотокатализаторы. Эти материалы обладают уникальной способностью преобразовывать световую энергию в химические реакции, что делает их незаменимыми для решения таких глобальных задач как очистка воды и воздуха, а также производство водорода как альтернативного источника энергии. Однако широкое применение фотокатализаторов ограничено их недостаточной эффективностью в видимой области спектра и низкой стабильностью в агрессивных средах.

В данной работе исследуются свойства наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированных алюминием для применения в фотокаталитических приложениях.

Основными задачами исследования являются:

- провести золь-гель синтез наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированного алюминием с процентным содержанием от 0 до 5 ат.%;

- исследовать полученные материалы методом оптической спектрофотометрии в спектральном диапазоне от 200 до 1110 нм;

- рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны пленок оксида цинка, модифицированного алюминием, с использованием метода Тауца;

- исследовать фотокаталитическую активность рассматриваемых материалов в реакции фотодеградации водного раствора метилового оранжевого с концентрацией 40 мкмоль/л при облучении излучением ультрафиолетового диапазона в течении 120 мин.

Актуальность исследования обусловлена перспективностью пленок ZnO:Alдля применения в области не только фотокатализаторов, но и создания самоочищающихся покрытий, а также комбинации возможности создания газовых сенсоров и солнечных батарей, способных к самоочистке своей поверхности от органических загрязнений. В ходе работы были исследованы ключевые свойства пленок оксида цинка, модифицированного алюминием, такие как изменение ширины запрещенной зоны под влиянием модификации алюминием, пропускание золь-гель пленок, фотокаталитическая активность, а также рассмотрены механизмы улучшенияфотокаталитической активности за счет легирования.

1 Литературный обзор методов синтеза и модификации полупроводниковых материалов для применения в фотокатализаторах

1.1 Применение полупроводниковых материалов для фотокатализа

В последние десятилетия наблюдается стремительный рост интереса к полупроводниковым материалам, используемым в процессах фотокатализа, что связано с их уникальными физико-химическими свойствами. Следует отметить, что способность этих материалов поглощать световую энергию с последующим образованием электрон-дырочных пар открывает широкие перспективы для решения актуальных экологических и энергетических проблем. Нельзя не упомянуть, что фотокаталитические технологии на основе полупроводников активно применяются для очистки воды от органических загрязнителей, разложения токсичных соединений в воздухе, а также для генерации водорода путем расщепления воды под действием солнечного излучения.

Диоксид титана (TiO_2) является наиболее востребованным полупроводниковым материалом в фотокатализе. Благодаря высокой химической инертности, отсутствию токсичности и малой стоимости, диоксид титана все большее применение находит в качестве фотокатализатора, при этом он обладает рядом существенных недостатков: низкой квантовой эффективностью процесса из-за слабого разделения пары электрон-дырка, ограниченным спектром поглощения в ультрафиолетовой области, что делает невозможным использование энергии солнечного света. TiO2 принадлежит к классу оксидов переходных металлов и имеет несколько модификаций: анатаз, рутил, брукит (изображены на рисунке 1). Наиболее перспективным считается анатаз, сочетающий стабильность и каталитическую активность. Его запрещенная зона имеет ширину около 3,2 эВ, что определяет поглощение в ультрафиолетовой части спектра.

Рутил - один из оксидов, наиболее изученных с точки зрения точечныхдефектов, дефектной структуры, химических и физических свойств, имеющий более узкую запрещенную зону (3,0 эВ), демонстрирует меньшую фотокаталитическую активность из-за быстрой рекомбинации электрон-дырочных пар [1].

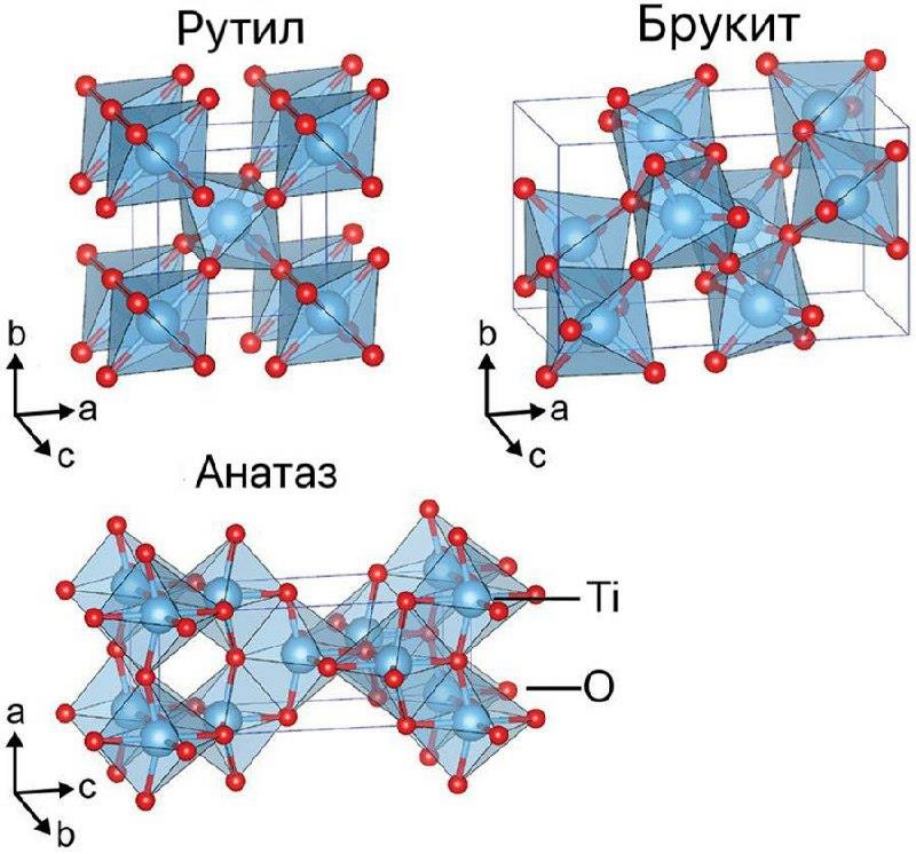


Рисунок 1 – Кристаллические структуры TiO_2

В настоящее время экологические исследования направлены на разработку способов удаления из сточных вод стойких органических загрязнителей, таких как фармацевтические препараты, промышленные красители и пестициды. Эти соединения устойчивы к обычным методам биологического разложения, что приводит к их накоплению в окружающей среде и представляет опасность для экосистем и здоровья людей. Фотокаталитические технологии, использующие полупроводники для разрушения токсичных веществ под действием света [2], рассматриваются как одно из наиболее эффективных решений.

В работе [3], подробно исследуется применение диоксида титана (TiO_2) для фотокаталитического разложения антибиотиков в сточных водах. Антибиотики, попадающие в окружающую среду через фармацевтические стоки и сельскохозяйственные отходы, способствуют развитию антимикробной резистентности (АМР) – это способность микроорганизмов, таких как бактерии, вирусы, паразиты и грибы, сопротивляться действию противомикробных препаратов: антибиотиков, антивирусных препаратов и антимикробных веществ. Это происходит из-за изменений в генетической структуре микроорганизмов, что делает препараты менее эффективными в борьбе с инфекциями.

Оксид титана при поглощении кванта света с энергией более 3,2 эВ (это свет с длиной волны менее 385 нм – ультрафиолет) генерирует свободные носители зарядов – отрицательные электроны и положительные вакансии (дырки).

Электроны и дырки, выходя на поверхность TiO2, вступают в окислительно-восстановительные реакции с кислородом и парами воды из воздуха либо водой. В процессе этих реакций образуются сильные окислители (O2-, -OH, и радикалы), которые непосредственно и взаимодействуют с различными органическими загрязнениями. Образование такого рода частиц делает поверхность TiO2 очень сильным окислителем, что позволяет разлагать вредные вещества путем их фотокаталитического окисления до безопасных H2O и CO2.

Перспективным направлением является создание композитных фотокатализаторов, объединяющих полупроводниковые материалы с углероднымина ноструктурами. В статье [3] представлены системы, основанные на оксиде цинка и графене, которые показывают высокую результативность в разложении токсичных промышленных красителей.

ZnO, подобно TiO_2, является полупроводником с широкой запрещенной зоной, активируемым УФ-светом. Однако, в сочетании с

графенем, его фотокаталитические свойства значительно улучшаются благодаря:

-увеличению площади адсорбции – графен обеспечивает большую удельную поверхность, что способствует более тесному контакту загрязнителей с катализатором;

-снижению рекомбинации электронно-дырочных пар – графен выступает в роли эффективного акцептора электронов, увеличивая время жизни носителей заряда и усиливая образование АФК;

-расширению спектра поглощения света – графеновые структуры могут способствовать поглощению видимого света, повышая энергоэффективность процесса.

В исследовании [4] продемонстрировано, что композит ZnO/графен способен разлагать стойкие азокрасители, такие как метиленовый синий и родамин B, с эффективностью до 95% за относительно короткий промежуток времени. Кроме того, такие системы отличаются высокой стабильностью и могут применяться в многократных циклах очистки без существенной потери активности.

Развитие фотокаталитических технологий открывает новые горизонты для разработки экологически безопасных и энергосберегающих методов очистки сточных вод. Будущие исследования сосредоточены на:

-улучшении фотокатализаторов (легирование, создание гетероструктур) для работы в видимой области спектра;

-разработке иммобилизованных систем (нанесение катализаторов на носители) для удобства использования в промышленных масштабах;

-изучении механизмов деградации сложных органических загрязнителей с использованием современных аналитических методов.

Таким образом, фотокатализ на основе TiO_2, ZnO и графеновых композитов представляет собой мощный инструмент для решения проблемы устойчивых загрязнений, способствуя развитию «зеленых» технологий в водоподготовке.

Наиболее перспективно использование TiO2 для очистки сточных вод в накопительных резервуарах и отстойниках. Показано, что пестициды, используемые в сельском хозяйстве, в водоемах разрушаются в течение нескольких месяцев. Добавление небольших количеств безвредного TiO2 позволяет сократить это время до нескольких дней без использования искусственных источников света, так как процесс идет под действием солнечного света.

Диоксид титана соединение, прозрачное для видимого света, поэтому тонкие пленки из TiO2, нанесенные на стекло, незаметны для глаза. А само стекло, покрытое такой пленкой, способно самоочищаться под действием света от органических загрязнений за счет фотокаталитического процесса окисления.

Особый интерес представляет использование TiO_2 в фотокаталитическом расщеплении воды для производства водорода.

За последнее время в этой области достигнут существенный прогресс благодаря разработке новых материалов и улучшению их характеристик. Модификация полупроводниковых катализаторов, включая TiO_2 и CdS, а также применение со-катализаторов и Z-схем, позволяет значительно увеличить выход водорода [3].

Ключевым методом является азотное легирование диоксида титана. Как показано в работе [3], этот прием позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны TiO_2 с 3,2 эВ до значений, позволяющих поглощать свет в видимом диапазоне. Формирование дополнительных энергетических уровней над валентной зоной способствует более эффективному использованию солнечной энергии и повышению выхода водорода.

Значительное влияние на повышение эффективности фотокатализа оказывают металлические катализаторы, например, платина и никель. Нанесенные в виде наночастиц на поверхность полупроводников, они выступают в роли активных центров для реакции выделения водорода, снижая энергию активации и уменьшая перенапряжение. В частности, Pt

демонстрирует наилучшую каталитическую активность, а Ni является более доступной альтернативой, особенно эффективной в щелочных условиях [4].

Особого внимания заслуживают Z-схемные фотокаталитические системы, имитирующие природный фотосинтез. В таких системах используются два полупроводника (например, TiO_2 и CdS), соединенные через редокс-медиатор (Ag^+/Ag, I_3^-/I^-). При освещении один из фотокатализаторов генерирует электроны с высоким восстановительным потенциалом, а другой — дырки с высоким окислительным потенциалом. Рекомбинация менее энергетически выгодных носителей через медиатор позволяет сохранить только те заряды, которые наиболее эффективны для реакций восстановления воды ($H^+ \rightarrow H_2$) и окисления ($H_2O \rightarrow O_2$). Такие системы демонстрируют рекордные значения квантового выхода до 30% при длине волны 420 нм, что делает их одними из самых перспективных решений для масштабируемого производства водорода.

Несмотря на то, что эффективность этого процесса пока ограничена, модификация TiO_2 позволяет улучшить его каталитические свойства в видимой области спектра.

В этой связи стоит обратить внимание на то, что значительный интерес исследователей привлекают такие материалы как сульфид кадмия (*CdS*), обладающий значительно более узкой запрещенной зоной , что, в принципе, позволяет ему эффективно функционировать в видимойобласти спектра.

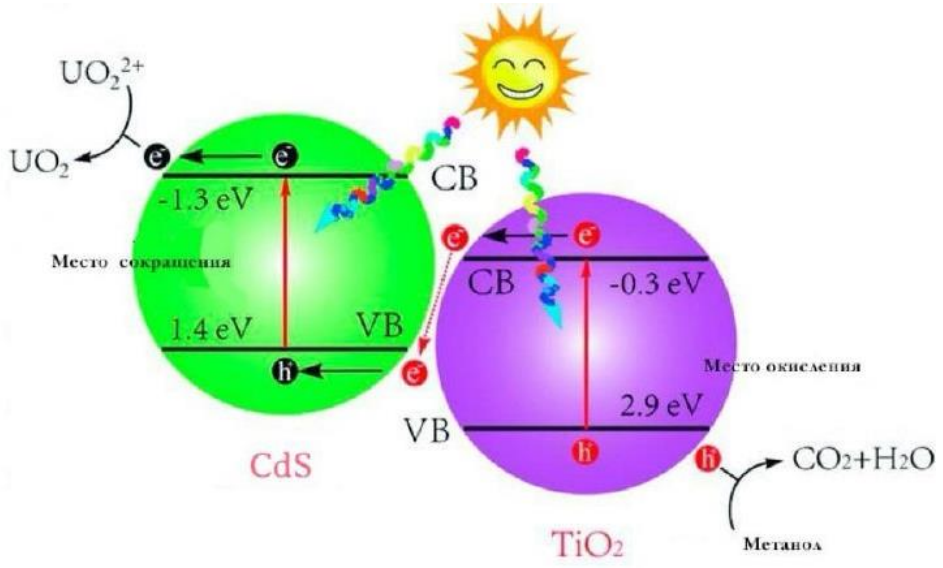
Среди альтернативных материалов для фотокатализа особый интерес представляют оксиды металлов, такие как WO_3 и $BiVO_4$, которые обладают уникальным сочетанием узкой запрещённой зоны и высокой химической стабильности. Эти свойства делают их перспективными кандидатами для эффективного поглощения видимого света и устойчивости в агрессивных средах. В частности, $BiVO_4$ демонстрирует исключительную фотокаталитическую активность в видимой области спектра благодаря оптимальному расположению зон проводимости и валентности, что обеспечивает эффективное разделение фотоиндуцированных зарядов и их

участие в окислительно-восстановительных реакциях. Согласно исследованиям, опубликованным в[5], этот материал показывает высокую эффективность в разложении органических загрязнителей и генерации кислорода в процессе фотолиза воды.

Кроме того, значительный прогресс в области фотокатализа достигнут за счёт разработки гибридных систем, таких как композиты на основе g-C_3N_4 и TiO_2. Подобные структуры позволяют достичь синергетического эффекта, объединяя преимущества отдельных компонентов: TiO_2 обеспечивает высокую фотокаталитическую активность в УФ-диапазоне, а g-C_3N_4 расширяет спектр поглощения в видимую область благодаря своей узкой запрещённой зоне. Такие гибридные системы демонстрируют улучшенное разделение зарядов, сниженную скорость их рекомбинации и, как следствие, повышенную эффективность в реакциях фотодеградации органических соединений и производства водорода [5].

Однако нельзя не признать, что серьезным препятствием для широкого практического применения CdS является его склонность к фотокоррозии, а также токсичность кадмия, что, естественно, требует разработки специальных методов стабилизации этого фотокатализатора.

Для анализа ширины запрещенной зоны исследуемых полупроводниковых материалов обратимся к рисунку 2, где наглядно представлено сравнение энергетических характеристик TiO_2 и CdS[2]. Разница в ширине запрещённой зоны объясняет, почему TiO_2 эффективен преимущественно в УФ-диапазоне, aCdS способен поглощать видимый свет.



CdS (около 2,4 эВ)TiO_2 (около 3,2 эВ)

Рисунок 2– Иллюстрация фотокаталитического процесса в системе TiO_2 - CdS с акцентом на изменение ширины запрещенной зоны

В последнее время все большее внимание уделяется такому перспективному материалу как графитоподобный нитрид углерода (g-C_3N_4), который, как показывают многочисленные исследования, демонстрирует хорошую химическую стабильность в сочетании со способностью поглощать видимый свет. Примечательно, что сравнительно простая методика синтеза g-C_3N_4 делает его особенно привлекательным для масштабируемого производства фотокаталитических систем[6].

Нельзя не отметить, что существенный прогресс в области фотокатализа достигнут благодаря разработке различных методов модификации полупроводниковых материалов. В частности, следует указать на эффективность легирования TiO_2 азотом или серой, что, по сути, позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны и тем самым расширить спектральный диапазон его фотокаталитической активности. Аналогичным образом, внедрение переходных металлов, таких как железо или медь, в структуру *g-C_3N_4* способствует, как правило, улучшению его электронных характеристик и подавлению рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда[4].

Особого внимания заслуживает тот факт, что значительное повышение эффективности фотокаталитических систем достигается при создании гетероструктур, например, путем комбинирования TiO_2 с g-C_3N_4 или ZnO с CdS. По всей видимости, образование таких композитных систем приводит к формированию внутренних электрических полей на границе раздела фаз, что, в конечном счете, способствует более эффективному разделению фотогенерированных зарядов. Кроме того, стоит упомянуть, что перспективным направлением представляется использование плазмонныхнаночастиц благородных металлов, например, серебра или золота, которые, благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса, могут существенно усиливать светопоглощающие характеристики фотокатализаторов.

Для рассмотрения современных подходов к повышению эффективности фотокатализа изучим рисунок 3, иллюстрирующий механизм плазмонного усиления в композитных системах.Система использует два полупроводника с разными зонными структурами, что позволяет эффективно разделять фотоиндуцированные зарядыи повышать квантовый выход реакций (например, расщепления воды на H_2 и O_2). Схема наглядно показывает, как комбинация материаловсоздаёт каскадный перенос электронов, что критически важно для разработки высокоэффективных фотокаталитических систем для альтернативной энергетики [5].

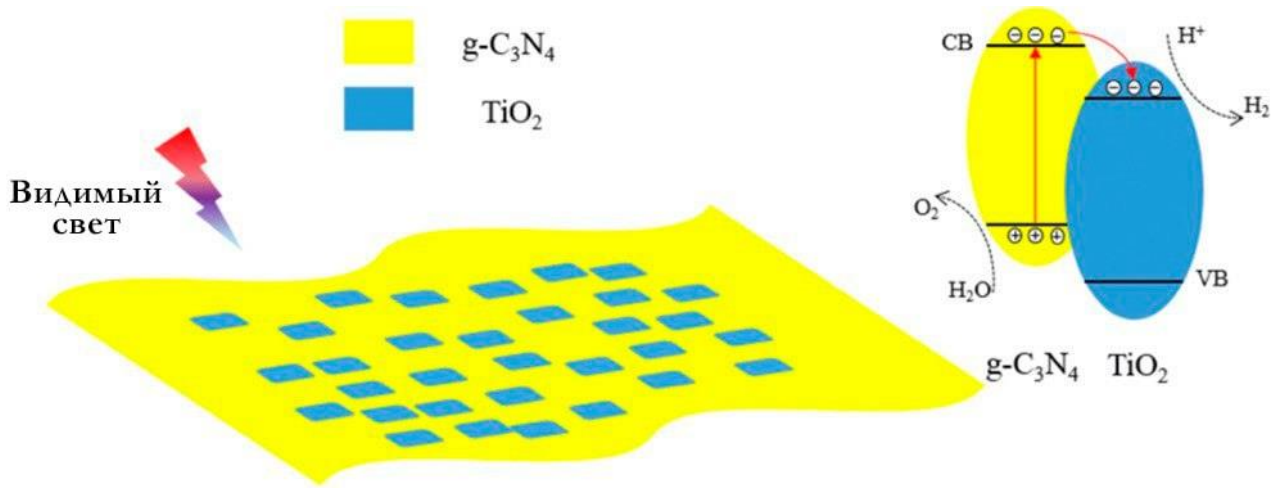


Рисунок 3 – Схема фотокаталитического процесса в гетероструктуре g-C_3N_4/TiO_2 под действием видимого света

Что касается практического применения полупроводниковых фотокатализаторов, то здесьследует выделить их использование для очистки воды от различных органических загрязнений. В то же время, нельзя не отметить, что разработка видимосветочувствительных фотокатализаторов, таких как модифицированные формы WO_3, открывает новые возможности для создания более энергоэффективных систем очистки воды.е менее важным направлением применения фотокаталитических технологий являетсяпроизводство молекулярного водорода путемфотокаталитического расщепления воды. Наглядно это видно на рисунке 4[6].

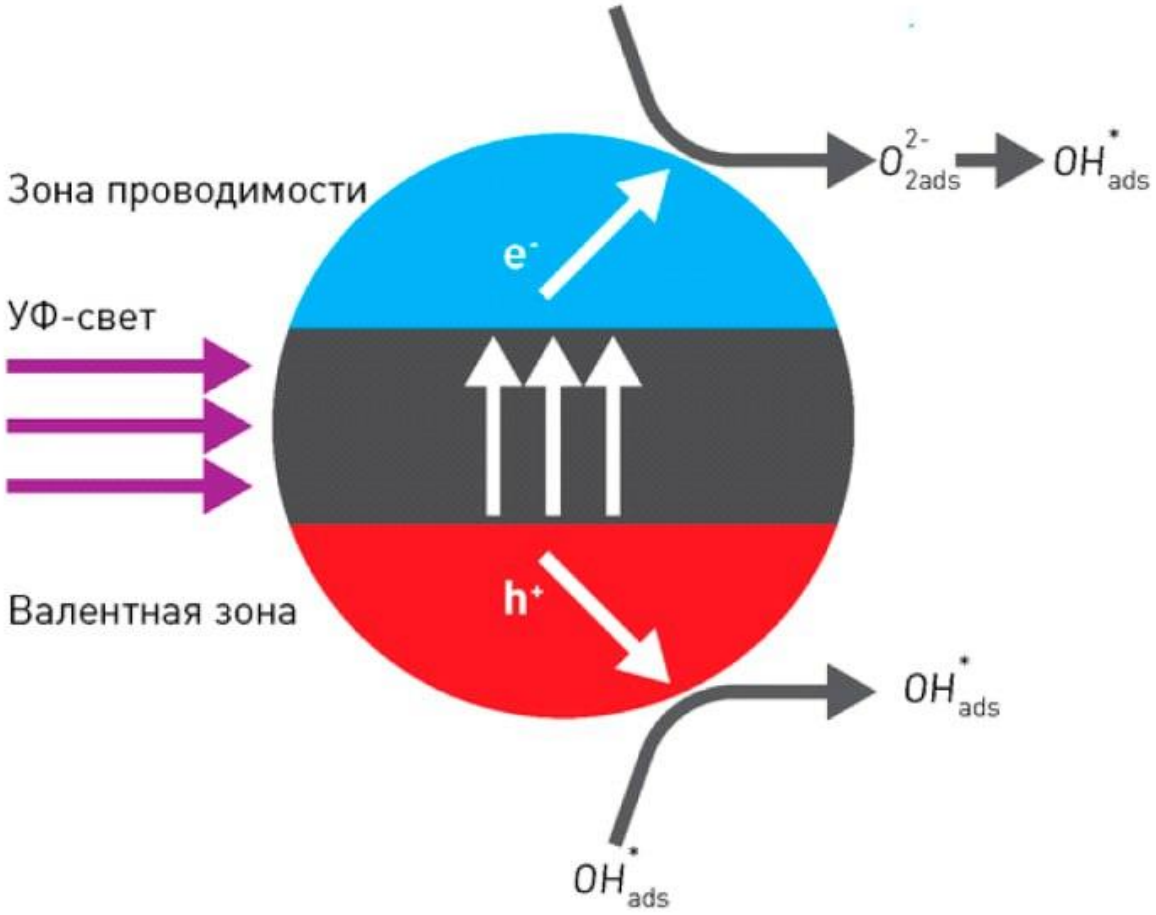


Рисунок 4 – Процесс фотокаталитического окисления на поверхности полупроводникового материала под действием ультрафиолетового излучения.

Следует подчеркнуть, что в этой области особенно перспективными представляются такие материалы какCdS и g-C_3N_4, которые, в комбинации с соответствующими катализаторами (например, платиной или никелем), демонстрируют достаточно высокую активность в реакциях выделения водорода под действием солнечного света. Более того, стоит отметить, что создание так называемых *Z*-схемных фотокаталитических систем, имитирующих природные фотосинтетические процессы, позволяет, по-видимому, достичь принципиально новых уровней эффективности преобразования световой энергии.

Для исследования принципов работы перспективных фотокаталитических систем обратимся к рисунку 5, где схематично представлен механизм Z-схемного переноса зарядов, аналогичного природному фотосинтезу.Система использует два полупроводника с разными зонными структурами, что позволяет эффективно разделять фотоиндуцированные заряды и повышать квантовый выход реакций например, расщепления воды на H_2 и O_2. Схема наглядно показывает, как комбинация материалов,например, $Ru/SrTiO_3$:Rh и создаёт каскадный перенос электронов, что критически важно для разработки высокоэффективных фотокаталитическихсистем для альтернативной $BiVO_4$, энергетики [7].

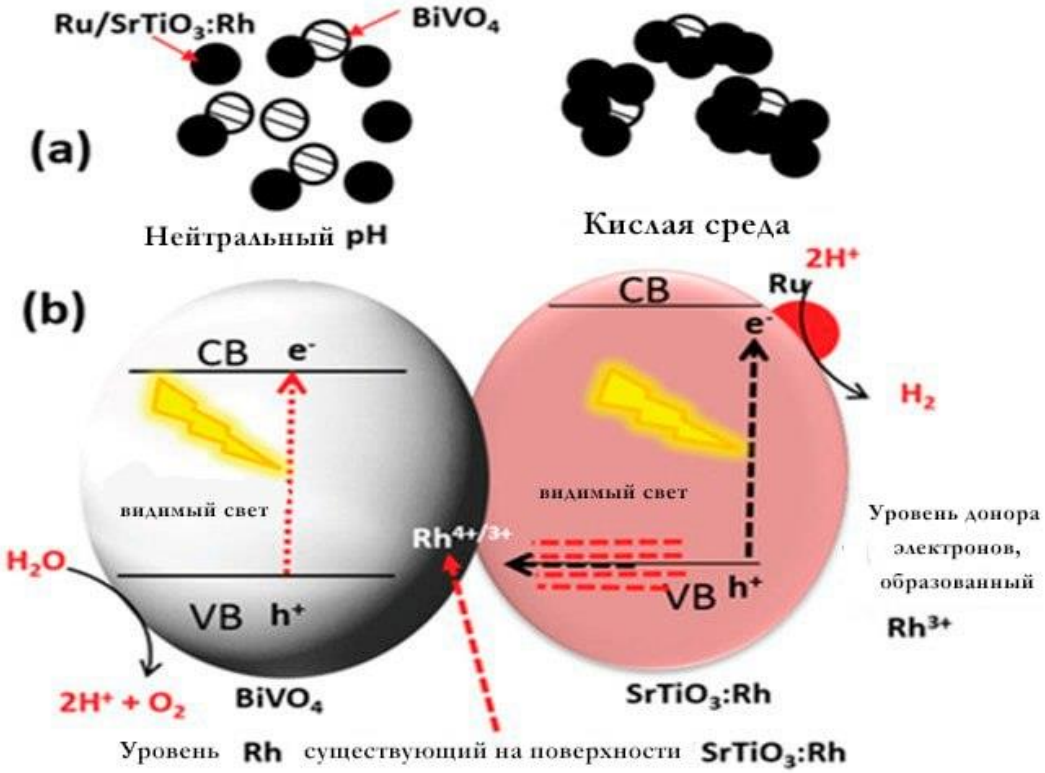


Рисунок 5– Схема Z-системы с двумя полупроводниками и переносом электронов.

1.2 Способы улучшения фотокаталитической активности

В последние годы наблюдается значительный рост интереса к методам повышения эффективности фотокаталитических систем. Следует отметить, что современные исследования в этой области демонстрируют действительно

широкий спектр инновационных подходов. Как убедительно показывает работа [1], ключевым ограничением традиционных фотокатализаторов на основе TiO_2, без сомнения, является их низкая активность в видимой области спектра, что напрямую связано с широкой запрещенной зоной. В этой связи особую актуальность, по-видимому, приобретают различные методы модификации, позволяющие существенно расширить спектральный диапазон активности данных материалов.

Нельзя не обратить внимание на то, что одним из наиболее эффективных и широко изучаемых подходов является легирование TiO_2 различными элементами. Важно подчеркнуть, что введение азота или серы в кристаллическую решетку TiO_2 приводит к значительному сужению запрещенной зоны. При замещении кислорода образуется новый уровень над потолком валентной зоны, а при встраивании в междоузлье решётки — уровень на 0,76 эВ выше валентной зоны. Это сужает ширину запрещённой зоны TiO_2, что способствует поглощению фотонов с меньшей энергией.

Стоит особо отметить, что значительный прогресс в последние годы был достигнут, главным образом, в разработке композитных фотокаталитических систем.

Создание гетероструктур на основе различных полупроводников позволяетдостичь действительно эффективного пространственного разделения фотогенерированных зарядов. В частности, следует обратить внимание на то, что сочетание TiO_2 с узкозонными материалами, такими как g-C_3N_4 или CdS, демонстрирует, как правило, выраженный синергетический эффект, который значительно повышает общую фотокаталитическую активность системы[6].

Нельзя обойти вниманием тот факт, что особый интерес в последнее время представляют так называемые плазмонные фотокатализаторы, содержащие наночастицы благородных металлов. Исследования доказывают, что подобные системы проявляют действительно повышенную активность, что, по-видимому, связано с эффектом поверхностного плазмонного

резонанса. Важно понимать, что металлические наночастицы в таких системахне только усиливают поглощение света, но и могут выступать в качестве эффективных катализаторов, способствующих более эффективному разделению зарядов [8].

Следует подчеркнуть, что перспективным направлением современных исследований являетсяразработка специализированных фотокаталитических систем для конкретных применений. Так, в работе [9] подробно рассматриваются материалы для очистки воды, которые демонстрируют, как правило, высокую селективность в отношении различных классов загрязнителей.

Особого вниманиязаслуживают современные разработки в области фотокаталитических систем для производства водорода. Наиболее эффективными в этом отношении являютсяименно композитные материалы, сочетающие полупроводники с узкой запрещенной зоной и специальные металлические катализаторы. При этом стоит отметить, что особую перспективу, согласно последним исследованиям [10], представляют так называемые Z-схемные системы, которые имитируют природный фотосинтез и демонстрируют, как показывают эксперименты, исключительно высокую эффективность преобразования световой энергии.

Необходимо обратить внимание на то, что важным аспектом современных исследований является разработка стабильных фотокаталитических систем. В этом контексте работы посвященыизучению металл-модифицированного g-C_3N_4, который сочетает, как было установлено, высокую фотоактивность с исключительной стабильностью. Стоит подчеркнуть, что подобные материалы демонстрируютустойчивую работу в течение действительно длительных периодов времени, даже в достаточно агрессивных средах [6].

Анализируя современные тенденции в области фотокатализа, можно сказать, что они направлены на создание многофункциональных систем, сочетающих несколько механизмов активации. Следует признать, что

комбинация легирования [5], создания гетероструктур [7] и введения плазмонныхнаночастиц [8] позволяет достичьдействительно синергетического эффекта, который значительно превосходит простую аддитивность отдельных подходов. Особенно важно отметить, что наиболее перспективными представляются в настоящее время именно системы, реализующие Z-схему переноса заряда, которые демонстрируют, по сути, принципиально новые уровни эффективности.

1.3 Допирование полупроводниковых материалов металлами как способ управления зонной структурой и фотокаталитическими свойствами

В последние годы наблюдается устойчивый рост интереса к методам направленного изменения свойств фотокаталитических материалов. Несомненно, что среди различных подходов модификации полупроводников особое место занимает металлическое допирование, которое, по сути, представляет собой один из наиболее эффективных способов управления их электронной структурой. Введение ионов металлов в кристаллическую решетку полупроводников позволяет не только изменять их оптические характеристики, но и существенно влиять на фотокаталитическую активность.

Следует особо подчеркнуть, что механизмы влияния металлических допантов на свойства полупроводников достаточно сложны и многогранны. При легировании TiO_2 переходными металлами происходит образование дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне, что, в принципе, может приводить к нескольким важным последствиям. Это способствует расширению спектральной чувствительности материала в видимую область. Во-вторых, что не менее важно, такие модификации создают центры захвата для фотогенерированных носителей заряда, тем самым снижая вероятность их рекомбинации [5].

Нельзя не отметить, что эффективность металлического допирования в значительной степени зависит от правильного выбора типа и концентрации допанта. При модификации *g*-C_3N_4 металлами наблюдается четко

выраженная зависимость фотокаталитической активности от природы вводимого иона. В частности, было установлено, что ионы железа и меди проявляют наибольшую эффективность в качестве допантов для данного материала [6]. Существует оптимальная концентрация допанта, превышение которой приводит к образованию центров рекомбинации и снижению фотокаталитической активности.

Особого внимания заслуживает вопрос о влиянии металлического допирования на поверхностные свойства полупроводников. Как показывают исследования [11], введение ионов металлов может существенно изменять кислотно-основные характеристики поверхности, что, в свою очередь, влияет на процессы адсорбции реагентов и протекание фотокаталитических реакций. Некоторые металлы могут выступать в роли катализаторов, непосредственно участвуя в элементарных стадиях фотокаталитического процесса.

Интересно, что в последнее время все большее внимание уделяется комбинированным подходам к модификации полупроводников. В частности, сочетание металлического допирования с созданием гетероструктур позволяет достичь синергетического эффекта, значительно превосходящего результаты отдельных методов модификации. Важно подчеркнуть, что подобные системы демонстрируют не только повышенную фотокаталитическую активность, но и улучшенную стабильность в ходе длительной эксплуатации [12].

Стоит отдельно рассмотреть перспективы применения металл-допированных полупроводников в различных практических областях. Такие материалы демонстрируют исключительную эффективность в процессах очистки воды от органических загрязнителей. Металл-модифицированные фотокатализаторы находят успешное применение в реакциях фотокаталитического получения водорода, где они позволяют достичь рекордных значений квантового выхода.

Особый интерес представляют исследования, посвященные фундаментальным аспектам влияния металлического допирования на электронную структуру полупроводников. Современные методы компьютерного моделирования позволяют с высокой точностью предсказывать изменения зонной структуры при введении различных допантов. Эти данные, несомненно, имеют большое значение для направленного дизайна новых поколений фотокаталитических материалов с заданными свойствами.

Металлическое допирование открывает новые возможности для создания фотокатализаторов, активируемых видимым светом. Правильный выбор типа и концентрации допанта позволяет существенно сместить край поглощения полупроводников в видимую область спектра, что имеет принципиальное значение для практического использования солнечной энергии. При этом важно отметить, что, согласно последним данным [13], такие модификации позволяют сохранить высокие окислительно-восстановительные потенциалы, необходимые для протекания фотокаталитических реакций.

1.4 Анализ методологических основ синтеза оксида цинка, модифицированного алюминием

В последние годы значительное внимание исследователей привлекают прозрачные проводящие оксиды, среди которых особое место занимает оксид цинка, благодаря его уникальным электрооптическим свойствам. Этот материал обладает широкой запрещенной зоной и высокой энергией связи экситонов, что делает его перспективным для применения в оптоэлектронных устройствах. Однако для улучшения проводимости ZnO часто применяют легирование алюминием, что приводит к формированию алюминий-модифицированного оксида цинка. Такие пленки демонстрируют высокую прозрачность в видимом диапазоне и низкое удельное сопротивление, что обуславливает их использование в солнечных элементах, светодиодах и сенсорных технологиях [2].

Одним из наиболее распространенных методов получения таких пленок является магнетронное распыление - технология нанесения тонких плёнок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда — диодного разряда в скрещённых полях. Технологические устройства, предназначенные для реализации этой технологии, называются магнетронными распылительными системами, или, сокращённо, магнетронами. Свойства пленок сильно зависят от параметров осаждения, таких как давление рабочего газа, мощность распыления и температура подложки. Кроме того, метод магнетронного распыления обеспечивает хорошую адгезию покрытий к различным подложкам, включая стекло и гибкие полимеры. Схема распыления изображена на рисунке 6[6].

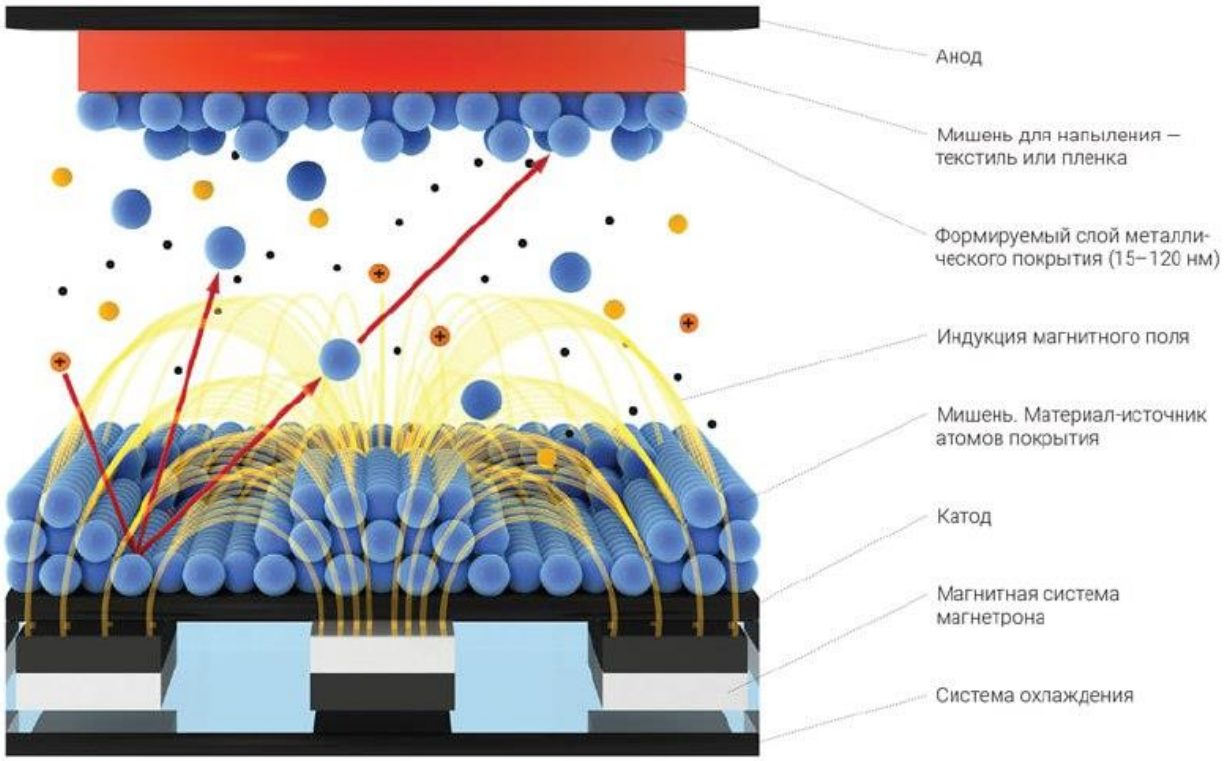


Рисунок 6 – Схема магнетронного распылительного устройства

Альтернативным подходом к синтезу алюминий-модифицированного оксида цинкапленок является золь-гель метод, который привлекателен благодаря своей простоте и низкой себестоимости. Пример схемы метода на рисунке 7. Этот метод особенно удобен для нанесения покрытий на большие

площади, что важно для промышленного применения [5]. Ключевыми параметрами, влияющими на качество пленок, являются концентрация прекурсоров, температура отжига и скорость нанесения слоев. Оптимальные электрооптические свойствапленок, полученных золь-гель методом, достигаются при отжиге в интервале 400–500°*C*, что способствует формированию однородной структуры с высокой прозрачностью более 85% в видимом спектре [7]. Однако недостатком этого метода является сравнительно высокая пористость пленок, что может ограничивать их применение в устройствах, требующих высокой плотности материала.

Рисунок 7 – Схема золь-гель метода

Еще одним методом синтеза пленок является химическое осаждение из паровой фазы (*CVD*) - это метод получения твёрдых материалов, при котором летучие компоненты газовой фазы формируют на поверхности подложки

твёрдую плёнку посредством химических реакций, которое обеспечивает высокую кристалличность и точный контроль уровня легирования. Его схема изображена на рисунке 8. Использование металлоорганических прекурсоров позволяет достичь равномерного распределения алюминия в структуре ZnO, что положительно сказывается на проводимости материала [8]. Тем не менее, для специализированных применений, где требуется высокая чистота и качество пленок, этот метод остается одним из наиболее перспективных.

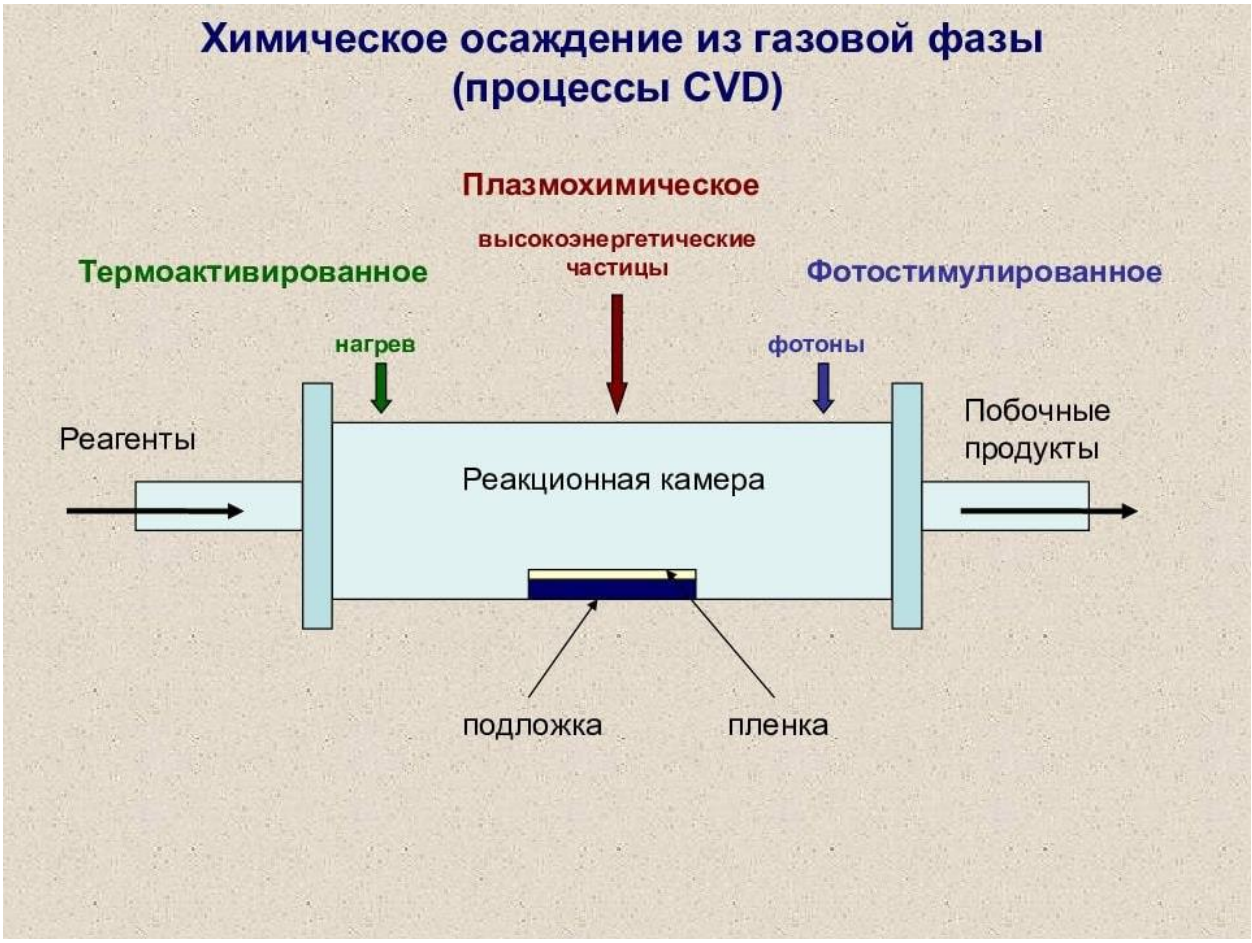


Рисунок 8– Химическое осаждение из паровой фазы

Легирование оксида цинка алюминием приводит к значительным изменениям его электронных и оптических свойств. Введение ионов Al^{3+} в кристаллическую решетку ZnO увеличивает концентрацию свободных носителей заряда, что способствует снижению удельного сопротивления [9]. Однако при превышении оптимальной концентрации алюминия (обычно более 5 ат.%) возникают дефекты структуры, что ухудшает оптическое пропускание из-за рассеяния на примесных центрах. Кроме того, легирование

алюминием повышает термическую стабильность ZnO, что особенно важно для применения в высокотемпературных устройствах, таких как солнечные элементы и светоизлучающие диоды [11].

Благодаря сочетанию высокой прозрачности и электропроводности, *AZO*-пленки находят широкое применение в современных технологиях. Они активно используются в качестве прозрачных электродов в солнечных элементах и *OLED*-устройствах, где требуются материалы с низким сопротивлением и высокой светопропускающей способностью [12]. Еще одной важной областью применения являются газовые сенсоры, поскольку плёнки демонстрирует высокую чувствительность к различным газам, включая NO_2 и *CO* [13]. В последние годы также растет интерес к использованию *AZO*-пленок в гибкой электронике, где ключевыми требованиями являются механическая устойчивость и сохранение проводимости при деформациях [14].

Таким образом, синтез *AZO*-пленок остается актуальной исследовательской задачей, направленной на оптимизацию их свойств для конкретных применений. Магнетронное распыление, золь-гель метод и *CVD* являются основными технологиями их получения, каждая из которых имеет свои преимущества и ограничения. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на снижении стоимости производства, улучшении стабильности пленок и расширении возможностей их интеграции в новые поколения электронных и оптоэлектронных устройств.

Золь-гель метод, в отличие от магнетронного распыления, часто приводит к образованию более пористой поверхности с выраженной зернистой структурой. Размер зерен обычно составляет от 20 до 50 нм, что подтверждается сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) [3]. Пористость структуры может быть, как преимуществом, так и недостатком в зависимости от области применения. Например, в газовых сенсорах высокая удельная поверхность улучшает чувствительность материала, тогда как в

прозрачных электродах пористость может снижать проводимость. Интересно, что термическая обработка при температурах 400–500°C способствует уменьшению размера пор и уплотнению структуры, что положительно сказывается на механической стабильности пленок [5].

При использовании метода химического осаждения из паровой фазы (*CVD*) поверхность *AZO*-пленок характеризуется высокой степенью кристалличности и наличием хорошо выраженных границ зерен. Рентгеноструктурный анализ (РСА) показывает, что такие пленки имеют преимущественную ориентацию кристаллов вдоль оси (002), что связано с минимальной энергией поверхности данной кристаллографической плоскости. Однако при увеличении концентрации алюминия выше 3 ат.% наблюдается появление дополнительных фаз и дефектов, что приводит к увеличению шероховатости и ухудшению оптических свойств [7]. Это подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния, где появляются дополнительные пики, связанные с деформацией кристаллической решетки.

Важным аспектом является влияние морфологии поверхности на электрические свойства *AZO*-пленок. Исследования методом ван дер Пау показали, что гладкие и плотные пленки, полученные магнетронным распылением, обладают более низким удельным сопротивлением по сравнению с пористыми структурами, синтезированными золь-гель методом [8]. Это объясняется уменьшением рассеяния носителей заряда на границах зерен и дефектах поверхности. В то же время, оптимальная концентрация алюминия (1–3 ат.%) обеспечивает минимальное сопротивление без существенного ухудшения морфологии. При дальнейшем увеличении содержания алюминия наблюдается образование кластеров Al_2O_3, что приводит к росту шероховатости и снижению подвижности носителей заряда [10].

В последние годы особое внимание уделяется исследованию морфологии *AZO*-пленок, нанесенных на гибкие подложки. Показано, что

механические деформации, такие как изгиб и растяжение, могут приводить к образованию микротрещин и изменению шероховатости поверхности [11]. Эти изменения необходимо учитывать при разработке гибкой электроники, где сохранение проводимости при механических нагрузках является критически важным. Интересно, что пленки с наноструктурированной поверхностью, полученные, например, методом электрохимического осаждения, демонстрируют повышенную устойчивость к деформациям благодаря наличию взаимосвязанной сетки нанокристаллов [15].

Таким образом, анализ морфологии поверхности *AZO*-пленок позволяет установить взаимосвязь между условиями синтеза, структурными характеристиками и функциональными свойствами материала. Современные методы микроскопии и спектроскопии предоставляют детальную информацию о топографии поверхности, размере зерен и наличии дефектов, что необходимо для оптимизации технологических процессов. Дальнейшие исследования в этой области должны быть направлены на разработку методов управления морфологией поверхности для конкретных применений, включая гибкую электронику, сенсоры и оптоэлектронные устройства.

Оптические свойства пленок оксида цинка, модифицированного алюминием (*AZO*), представляют значительный интерес для современных оптоэлектронных технологий. Как показывают исследования, эти материалы демонстрируют высокую прозрачность в видимом диапазоне спектра (более 85%) при сохранении хорошей электрической проводимости [1]. Ключевыми параметрами, определяющими оптические характеристики *AZO*-пленок, являются ширина запрещенной зоны, коэффициент пропускания и поглощения, а также показатель преломления, которые существенно зависят от метода синтеза и степени легирования.

При магнетронном распылении удается получать пленки с исключительно высокой оптической прозрачностью (до 90% в диапазоне 400-800 нм) благодаря плотной однородной структуре с минимальным количеством дефектов [2]. Спектроскопические исследования показывают,

что положение края поглощения таких пленок соответствует ширине запрещенной зоны около 3.3 эВ, что характерно для стехиометрического ZnO. Интересно, что введение алюминия в количестве 1-2 ат.% приводит к незначительному сдвигу края поглощения в коротковолновую область (эффект Бурштейна-Мосса), что свидетельствует об увеличении концентрации свободных носителей заряда [16].

Золь-гель синтезированные пленки *AZO* демонстрируют несколько иные оптические характеристики. В частности, наблюдается более выраженное рассеяние света в видимой области, связанное с наличием нанопор и границ зерен в структуре материала. Однако после отжига при температурах 400-500°C прозрачность пленок значительно улучшается, достигая значений 80-85%, что объясняется уменьшением количества дефектов и уплотнением структуры [5]. Важно отметить, что для золь-гель пленок характерен более плавный край поглощения по сравнению с образцами, полученными магнетронным распылением, что может быть связано с наличием локальных неоднородностей в распределении алюминия.

Оптические свойства *AZO*-пленок, полученных методом химического осаждения из паровой фазы, отличаются высокой воспроизводимостью и минимальным разбросом параметров между образцами. Спектры пропускания таких пленок демонстрируют резкий край поглощения при 380 нм и практически полное отсутствие рассеяния в видимой области. Особый интерес представляет возможность управления показателем преломления 1.9-2.1 при 550 нм путем варьирования концентрации алюминия, что открывает перспективы для создания многослойных антиотражающих покрытий [7].

Современные исследования уделяют особое внимание изучению люминесцентных свойств *AZO*-пленок. Фотолюминесцентные спектры при комнатной температуре обычно содержат узкую полосу излучения в ультрафиолетовой области около 380 нм, связанную с экситонной рекомбинацией, и широкую полосу в видимой области 450-600 нм, обусловленную дефектами структуры [8]. Примечательно, что с увеличением

концентрации алюминия интенсивность дефектного излучения уменьшается, что свидетельствует о снижении количества кислородных вакансий и цинковых междоузельных атомов [9]. Эти результаты хорошо согласуются с данными электронного парамагнитного резонанса, показывающими уменьшение концентрации парамагнитных центров при оптимальном содержании алюминия 1-3 ат.% [10].

Перспективным направлением исследований является изучение нелинейных оптических свойств *AZO*-пленок. Эти материалы обладают выраженной нелинейной поляризуемостью, что делает их перспективными для применения в фотонике и оптоэлектронных устройствах нового поколения [16]. Особенно интересны композитные структуры на основе *AZO* с металлическими наночастицами, демонстрирующие эффекты поверхностного плазмонного резонанса и усиленного поглощения. Такие системы могут найти применение в сенсорике и устройствах преобразования солнечной энергии.

Термооптические свойства *AZO*-пленок также заслуживают внимания. Исследования показывают, что температурный коэффициент показателя преломления для этих материалов составляет около 10^-5 *K*^-1, что значительно меньше, чем у традиционных прозрачных проводящих оксидов [17]. Эта особенность, наряду с высокой термической стабильностью, делает *AZO*-пленки перспективными для применения в высокотемпературных оптических устройствах.

Важным аспектом является изучение оптических свойств AZO-пленок на гибких подложках. Последние исследования демонстрируют, чтомеханические деформации приводят к обратимым изменениям оптических характеристик, что открывает новые возможности для создания гибкой электроники [18]. В частности, наблюдаемое при растяжении уменьшение показателя преломления может быть использовано для создания механически управляемых оптических устройств.

Таким образом, оптические свойства *AZO*-пленок представляют собой сложную систему параметров, зависящих от метода синтеза, степени легирования и структурных особенностей материала. Современные исследования позволяют не только детально изучить эти зависимости, но и целенаправленно модифицировать оптические характеристики для конкретных применений. Перспективными направлениями дальнейших исследований являются изучение нелинейных оптических эффектов, разработка композитных структур с управляемыми свойствами и создание гибких оптических устройств на основе *AZO*-пленок

2 Исследование оптических и фотокаталитических свойств пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

2.1 Синтез пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

Для золь-гель синтеза пленок оксида цинка, модифицированного алюминием, была использована классическая методика для нелегированного ZnO с добавлением нитрата алюминия. На первом этапе происходит смешивание всех исходных веществ, перечисленных схеме синтеза на рисунке 10. При этом была подготовлена серия образцов с разным содержанием алюминия от 0 до 5 ат. %. Поэтому для каждого материала подбиралась своя навеска нитрата алюминия для достижения требуемой концентрации примеси. Полученные золи перемешивались 15 минут при нагреве до 25°С, а затем при нагреве до 65°С. Созревание золей проводилось при комнатной температуре в течение 24 часов. Нанесение проводилось на стеклянные подложки методом центрифугирования. Последующий отжиг произведен в течение 30 минут при температуре 550 °С.

Упрощенная схема синтеза приведена на рисунке 9.

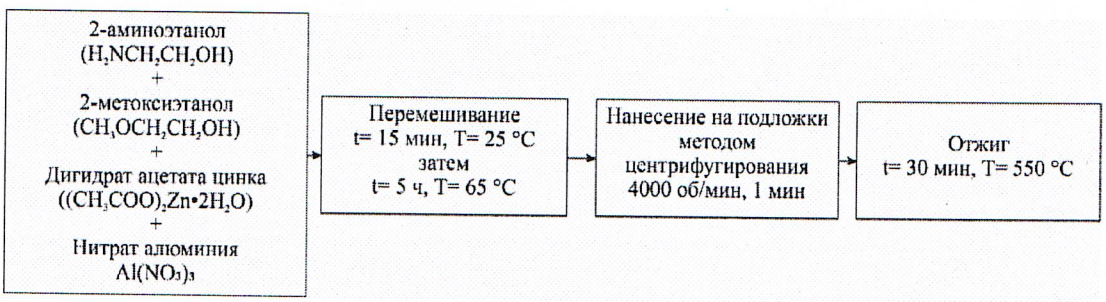


Рисунок 9 – Схема синтеза материалов состава ZnO:Al

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ПГУ 2. 11.03.04. 003 ПЗ		
Разраб.		Боташева			Исследование оптических и фотокаталитических свойств пленок оксида цинка, модифицированного алюминием	Лит.	Лист 32 / Листов
Провер.		Якушова					
Н. Контр.		Рыжова		16.06.25		Гр.21ПД1	
Утверд.							

2.2 Исследование оптических свойств пленок

Исследование оптических свойств наноструктурированных пленок проводилось при помощи однолучевого спектрофотометра СФ-56 («ОКБ Спектр», Россия) в режиме пропускания в спектральном диапазоне от 200 до 1100 нм (шаг сканирования 1 нм). На рисунке 10 представлены полученные спектры.

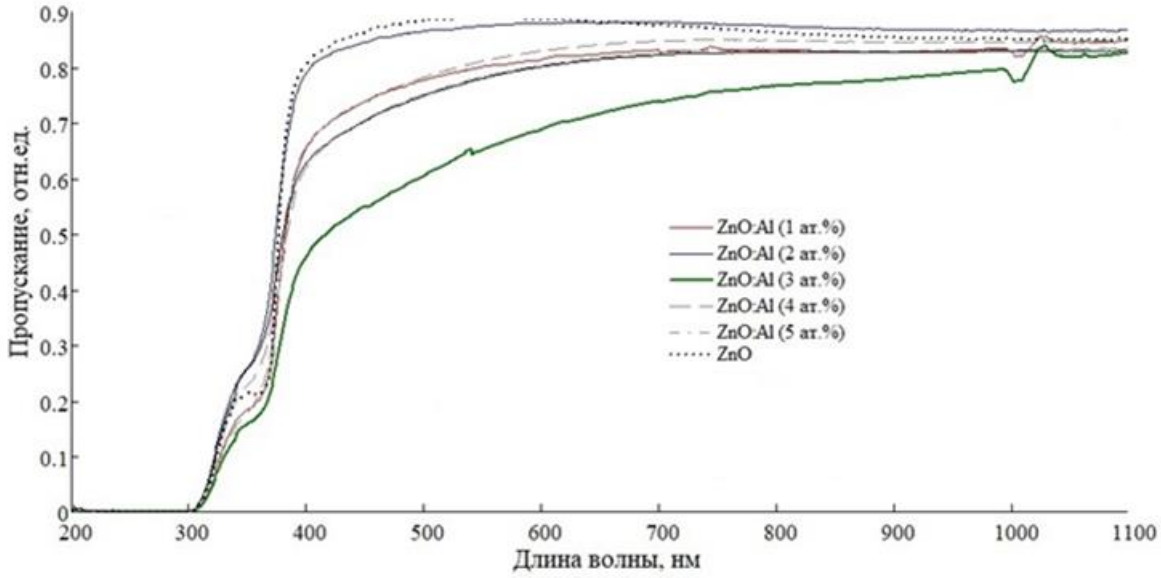


Рисунок 10 – Спектры пропускания материалов ZnO:Al.

Из анализа данных спектров видно, что наибольшее пропускание наблюдается для пленочных образцов нелегированного оксида цинка, а также ZnO:Al (2 ат.%). И наименьшее пропускание во всем спектральном диапазоне демонстрирует материал ZnO:Al (3 ат.%).

Как было рассмотрено ранее, на фотокаталитическую активность материалов может оказывать влияние множество факторов. Одним из которых является ширина запрещенной зоны.

Для оценки изменения ширины запрещенной зоны материалов часто применяется метод Тауца.

Метод Тауца — это широко используемый подход для определения ширины запрещенной зоны полупроводниковых материалов на основе данных оптического поглощения. В основе метода лежит анализ края

оптического поглощения, который позволяет определить тип электронных переходов (прямые или непрямые, разрешенные или запрещенные) и соответствующую ширину запрещенной зоны.

Согласно работе [19], зависимость коэффициента поглощения описывается выражением:

$$(\alpha h\upsilon)^{1/n} = A(h\upsilon - E_g), \quad (1)$$

где α— коэффициент поглощения материала, $h\nu$— энергия фотона, Eg— ширина запрещенной зоны, A— постоянная, зависящая от свойств материала, n — показатель степени, определяющий тип перехода (для ZnO, который является прямозонным полупроводником, n=1/2).

Был проведен расчет оптической ширины запрещенной зоны серии образцов оксида цинка, содержащих алюминий от 0 до 5 ат.%.Результатыприведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчета оптической ширины запрещенной зоны материалов на основе оксида финка, модифицированного алюминием

Материал	ΔE_g, эВ
ZnO	3,235
ZnO:Al (1 ат.%)	3,24
ZnO:Al (2 ат.%)	3,256
ZnO:Al (3 ат.%)	3,185
ZnO:Al (4 ат.%)	3,227
ZnO:Al (5 ат.%)	3,227

На рисунке 11 приведен график зависимости изменения оптической ширины запрещенной зоны от содержания алюминия в пленке оксида цинка.

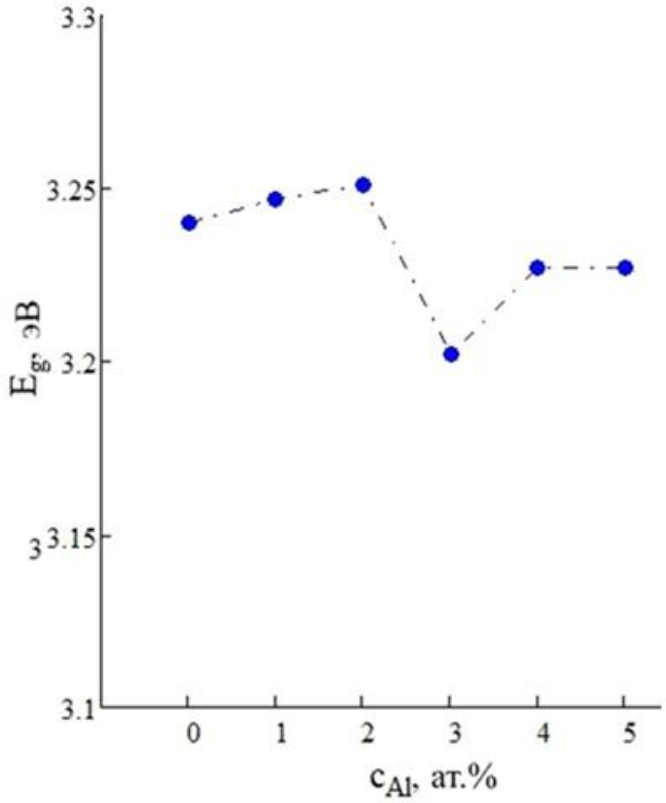


Рисунок 11 – График зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

График показывает зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок оксида цинка, от ат.%Al. По вертикальной оси отложена рассчитанная оптическая ширина запрещённой зоны.На графике видно, что оптическая ширина запрещённой зоны при 3 ат.%Alзначительно меньше, чем при других концентрациях алюминия.

На рисунке 12для большей наглядности приведена гистограмма зависимости изменения оптической ширины запрещенной зоны от содержания алюминия в пленке оксида цинка.

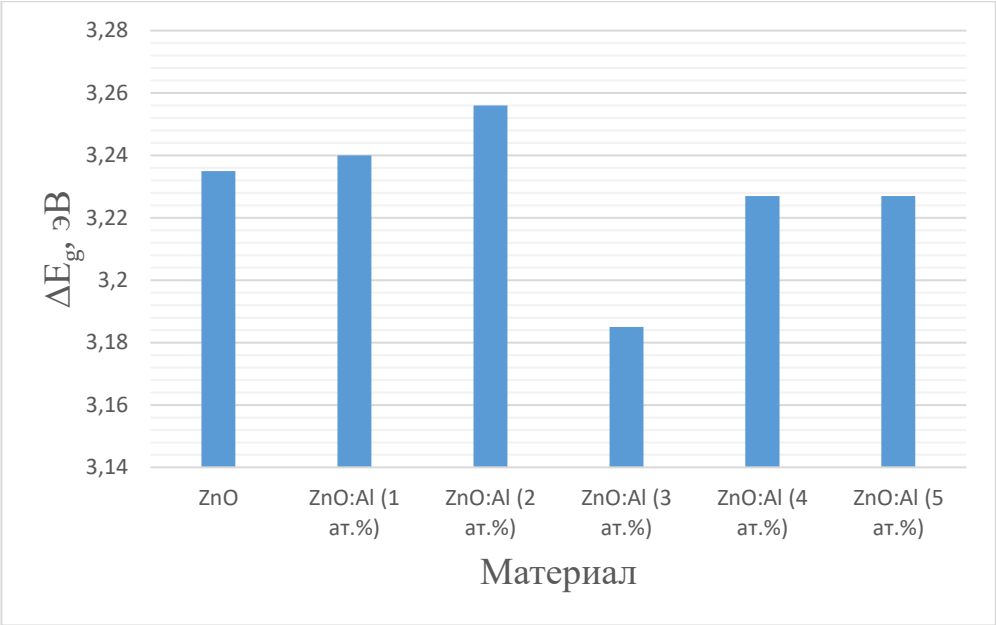


Рисунок 12 – Гистограмма зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

На гистограмме представлена зависимость оптической ширины запрещенной зоны (*Eg*) от концентрации алюминия в ZnO. Легирование ZnO алюминием практически в некоторых случаях приводит к сужению запрещенной зоны, что может улучшить его электропроводность.

Из анализа данной зависимости можно отметить интересную особенность, связанную с нелинейным изменением ширины запрещенной зоны. Для пленок ZnO с содержанием алюминия 3 ат.% было получено наименьшее значение оптической ширины запрещенной зоны, составляющее 3,185 эВ. Именно поэтому оценка фотокаталитической активности будет проводиться для образцов ZnO:Al (3 ат.%) в сравнении с немодифицированным оксидом цинка.

2.3 Исследование фотокаталитических свойств

Исследование проводилось в реакции фоторазложения органического загрязнителя. В качестве органического загрязнителя был выбран метиловый оранжевый (МО). Для исследования был подготовлен раствор МО в дистиллированной воде с концентрацией 40 мкмоль/л. Объем раствора составлял 300 мл.

Линейная ультрафиолетовая лампа размещалась на расстоянии 8 см от поверхности раствора. Эксперимент проводился без дополнительного нагрева, в изолированном от внешнего освещения коробе. Отбор измеряемых проб проводили через каждые 10 минут. И исследовали с помощью спектрофотометра.

На время спектроскопического исследования перемешивание и облучение растворов останавливалось. После измерений пробы возвращались обратно в исходный раствор. Исследование проводилось в течение 2 часов.

На рисунке 13 приведено изображение схемы эксперимента.

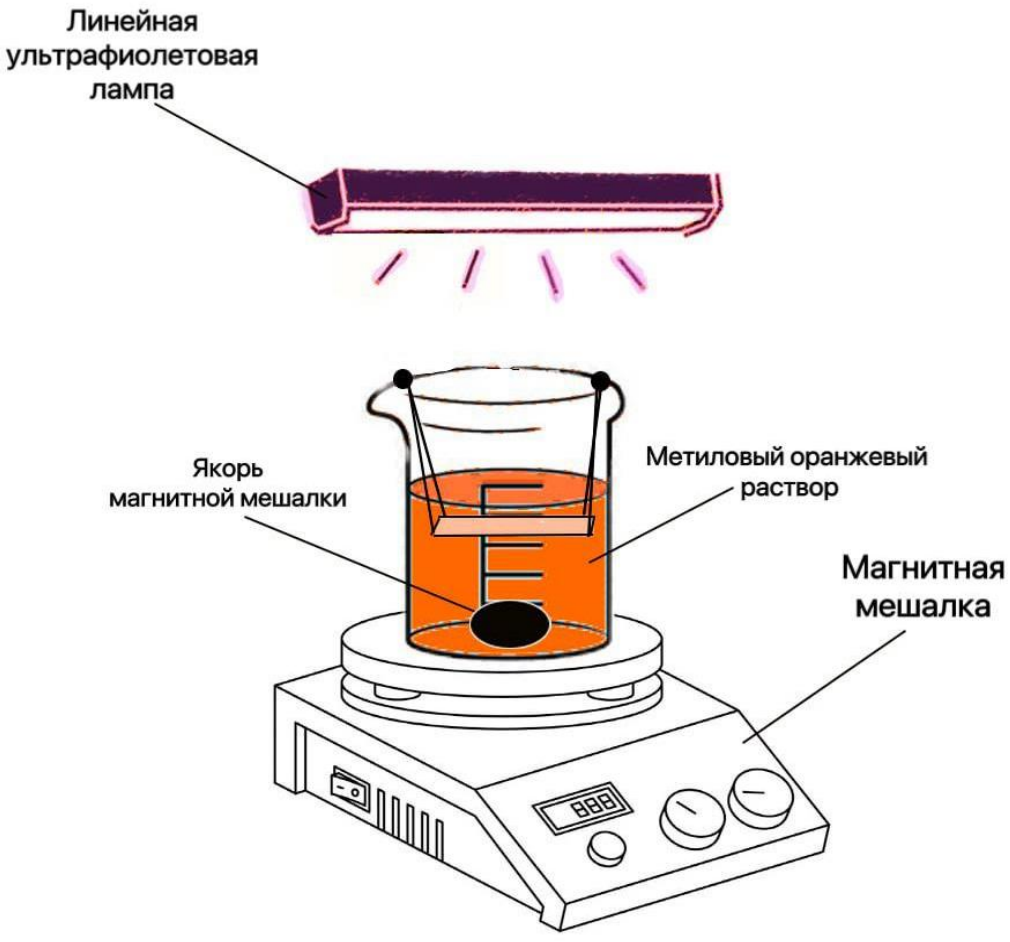


Рисунок 13 – Схема эксперимента

По результатам исследования были построены графики зависимости относительного изменения концентрации раствора до и после процесса фотокатализа, оцененные с помощью спектрофотометра.

Кинетическая кривая разложения метилового оранжевого под действием ультрафиолетового излучения для образца немодифицированного оксида цинка приведена на рисунке 14.

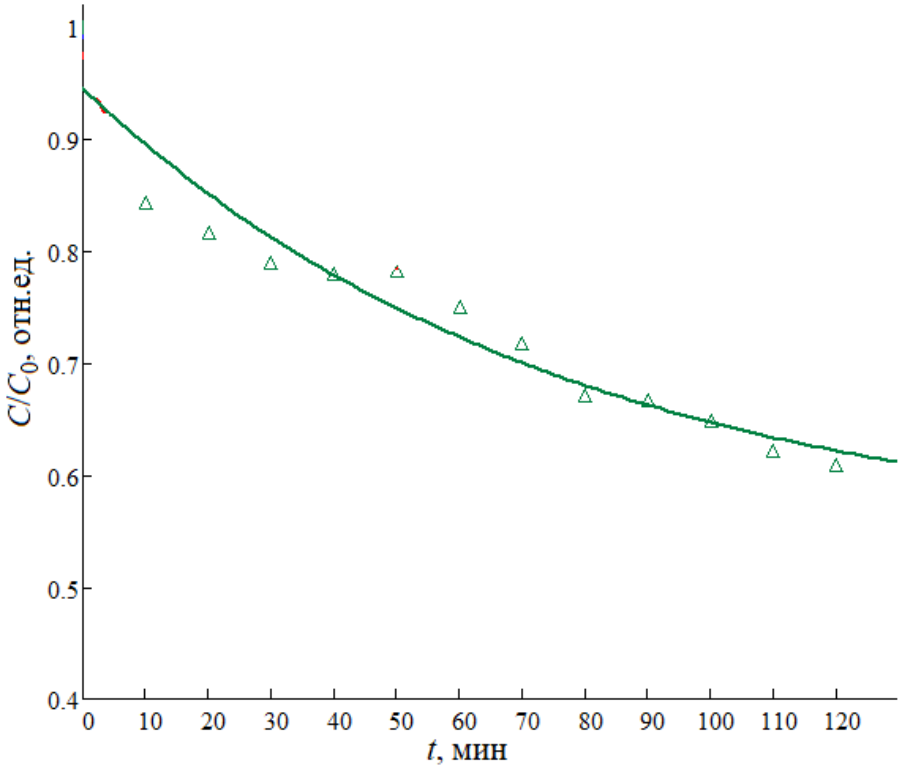


Рисунок 14 – Кривая фотодеградации метилового оранжевого на пленке нелегированного оксида цинка

График демонстрирует кривую фотодеградации метилового оранжевого под действием пленки нелегированного оксида цинка. По оси ординат отложено отношение текущей концентрации красителя к начальной, что позволяет оценить степень разложения вещества. На оси абсциспредставлено время облучения.

Кривая фотодеградации показывает, как уменьшается концентрация метилового оранжевого со временем под воздействием фотокаталитической активности оксида цинка. Чем ниже значение,тем эффективнее проходит процесс разложения. В дальнейшем скорость деградации может замедляться, что связано с уменьшением количества красителя в растворе или частичной дезактивацией катализатора.

Таким образом, график позволяет оценить эффективность нелегированного оксида цинка в качестве фотокатализатора для разложения метилового оранжевого, а также проанализировать динамику процесса во времени.

Кинетическая кривая разложения метилового оранжевого под действием ультрафиолетового излучения для образца ZnO:Al (3 ат.%) приведена на рисунке 15.

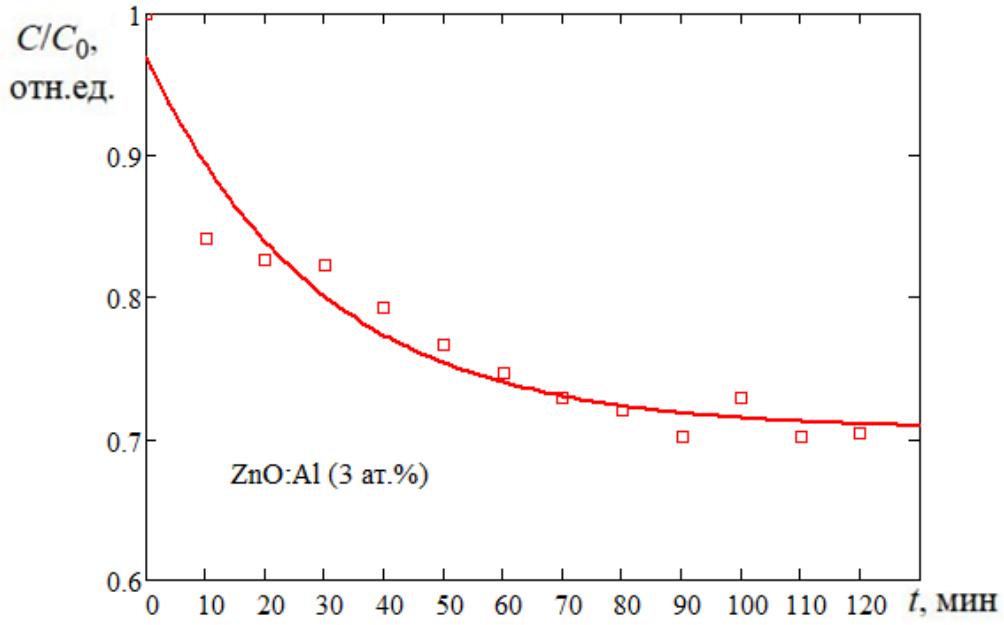


Рисунок 15 – Кривая фотодеградации метилового оранжевого на пленке оксида цинка, модифицированного алюминием 3 ат%

Дляоценкикинетикидеградацииорганическогокрасителянаисследуемых материалахрезультатыдеградациипослеоблученияультрафиолетовымизлучением былирассчитанына следующемууравнению (уравнение (2)) [20]:

$$-\ln(C/C0) = kt \qquad (2)$$

где C_0 — начальная концентрация органического красителя, C — остаточная концентрация органического красителя в момент времени,t (мин), k — константа скорости псевдопервого порядка (мин$^{-1}$).

Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчета константы скорости фотодеградации метилового оранжевого

Материал	k, мин$^{-1}$
ZnO	0,00096
ZnO:Al (3 ат.%)	0.0023

Использованная методика золь-гель синтеза пленок на основе оксида цинка с использованием в качестве нанесения метода центрифугирования и высокотемпературным отжигом показала свою эффективность для получения качественных образцов с различным содержанием алюминия.

Анализ оптических свойств продемонстрировал нелинейную зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации легирующей добавки. Наиболее существенное уменьшение ширины запрещенной зоны наблюдалось для образцов с содержанием алюминия 3ат.%. Это изменение можно объяснить модификацией электронной структуры материала при введении примесных атомов.

Исследование фотокаталитической активности выявило значительное улучшение эффективности разложения метилового оранжевого для легированного образца (ZnO:Al 3 ат.%) по сравнению в нелегированным оксидом цинка. Увеличение константы скорости реакции в 2,4 раза для ZnO:Al (3 ат.%) по сравнению с чистым оксидом цинка. Такое существенное повышение активности можно связать с оптимальным сочетанием электронных и оптических свойств модифицированных материалов.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования алюминий-легированного оксида цинка в фотокаталитических приложениях. Наблюдаемая зависимость между составом материала и его функциональными характеристиками открывает возможности для направленного дизайна фотокатализаторов с заданными свойствами. Особый интерес представляет дальнейшее изучение механизмов влияния легирования на каталитическую активность, что может стать темой последующих исследований.

3 Анализ предельно допустимого содержания загрязняющих веществ в сточных водах химической лаборатории

Работа инженера-исследователя в области нанотехнологии, в частности разработка методов получения, исследования и контроля параметров наноструктур, требует взаимодействия с различным технологическим и исследовательским оборудованием.

В современных условиях развития научно-исследовательской деятельности особую актуальность приобретает проблема экологически безопасного обращения со сточными водами химических лабораторий. Следует подчеркнуть, что в процессе аналитических исследований и экспериментов образуются сложные по составу сточные воды, содержащие широкий спектр химических соединений различной степени токсичности.

Особую важность приобретает вопрос нормирования содержания загрязняющих веществ в сточных водах химических лабораторий. Следует обратить внимание, что в Российской Федерации этот вопрос регулируется целым рядом нормативных документов:

- ГОСТ Р 59053-2020 Охрана окружающей среды. Охрана и рациональное использование вод - стандарт устанавливает термины и определения в сфере отношений, возникающих в области охраны и рационального использования вод[21];

- ГОСТ 27065-86 Качество вод. Термины и определения - стандарт устанавливает термины и определения основных понятий в области качества вод[22];

- СанПиН 2.1.3684-21 - требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению населения, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений,

организации и проведению санитарно-противоэпидемических(профилактических) мероприятий[23];

- ГОСТ 17.1.1.01-77 Охрана природы. Гидросфера – устанавливаетприменяемые в науке, технике и производстве термины и определения основных понятий в области использования и охраны вод[24];

- ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб[25].

Предельно допустимая концентрация (ПДК) химического вещества в воде водных объектовхозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - гигиенический норматив,утверждаемый постановлением Главного Государственного санитарного врача РоссийскойФедерации по рекомендации Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическомунормированию при Минздраве России.

ПДК - максимальная концентрация вещества в воде, которая при поступлении в организм втечение всей жизни не должна оказывать прямого или опосредованного влияния на здоровьенаселения в настоящем и последующих поколениях, в том числе в отдаленные сроки жизни, атакже не ухудшать гигиенические условия водопользования[23].

В связи с этим, особую актуальность приобретает разработка эффективных методов контроля и очистки сточных вод химических лабораторий. Следует подчеркнуть, что решение этой проблемы требует комплексного подхода, включающего как совершенствование нормативной базы, так и внедрение современных технологий очистки.

Необходимо отметить, что деятельность химических лабораторий в области водоотведения строго регламентируется комплексом нормативных документов.

3.1 Нормативная база: основные документы

Что касается методик расчета, то здесь применяется несколько важных формул. Прежде всего, необходимо рассмотреть формулу предельно

допустимого сброса. ПДС - масса веществ или микроорганизмов в сточных водах, максимально допустимая к отведению с установленным режимом в данном пункте водного объекта в единицу времени с целью обеспечения норм качества воды в контрольном створе. Формула выглядит следующим образом[23]:

$$\text{ПДС} = \frac{\text{ПДК} \times Q \times 86400}{1000}, \quad (3)$$

гдеQ - расход сточных вод (м³/с), 86400 – секунд в сутках.

Не менее важным показателем является индекс загрязнения воды. ИЗВ - источник, вносящий в поверхностные или подземные воды загрязняющие вещества, микроорганизмы или тепло. В случае присутствия в воде водного объекта двух и более веществ 1 и 2 классов опасности, характеризующихся однонаправленным механизмом токсического действия, в т. ч. канцерогенных, сумма отношений концентраций каждого из них к соответствующим ПДК не должна превышать единицу[22]. Индекс загрязнения воды рассчитывается по формуле:

$$\text{ИЗВ} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1, \quad (4)$$

где C_i - фактическая концентрация i-го вещества [мг/л], ПДК_i - предельно допустимая концентрация i-го вещества [мг/л]

Переходя к практической стороне вопроса, следует подробнее остановиться на методике оценки эффективности очистных сооружений. Для этого используется следующая формула:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}}\right) \times 100\%, \quad (5)$$

где η - эффективность очистки [%], $C_{\text{вых}}$ - концентрация на выходе [мг/л], $C_{\text{вх}}$ - концентрация на входе [мг/л].

Для оценки эффективности очистных сооружений используются различные формулы, которые позволяют рассчитать показатели,

отражающие удаление загрязняющих веществ, энергоэффективность и другие аспекты работы системы.

Особого внимания заслуживает расчет расхода реагентов для нейтрализации сточных вод:

$$V_{\text{реаг}} = \frac{(C_{\text{кисл}} \times V_{\text{кисл}} - C_{\text{щел}} \times V_{\text{щел}}) \times k}{C_{\text{реаг}}}, \quad (6)$$

где $V_{\text{реаг}}$ - объем реагента [л], $C_{\text{кисл}}$- концентрация кислоты [моль/л], $V_{\text{кисл}}$ - объем кислых стоков [л], $C_{\text{щел}}$ - концентрация щелочи [моль/л], $V_{\text{щел}}$- объем щелочных стоков [л], k - коэффициент запаса (безразмерный, 1,2-1,5), $C_{\text{реаг}}$- концентрация реагента [моль/л]

На практике этот расчет помогает оптимизировать расход химических реагентов, что особенно важно с экономической точки зрения. Коэффициент запаса k, который обычно принимают в диапазоне 1,2-1,5, обеспечивает надежность процесса нейтрализации.

3.2 Современные технологии очистки

Случайные изменения, как правило, распределяются по закону нормального распределения или по законулогарифмического нормального распределения. Систематические изменения могут иметь либо одно направление,либо могут быть циклическими, либо соответствовать сочетанию обоих типов. Характер изменений может бытьразличным для различных параметров, определяемых для одной и той же воды. Если доминирующее изменениеносит случайный характер, время отбора проб не имеет большого значения с точки зрения статистики. Если систематические изменения носят циклический характер, время отбора имеет важное значение как для определениявсего цикла, так и для установления максимальных или минимальных концентраций.

Периоды отбора проб должны быть достаточно регулярны, если систематические изменения имеют однои то же направление. В каждом из указанных случаев число проб определяется в большинстве случаев с

помощью развернутых статистических методов. Если периодические систематические изменения не наблюдаются илиимеют незначительный характер по сравнению со случайными колебаниями, достаточно отобрать такое числопроб, чтобы допустимая неустойчивость среднеарифметического значения параметра соответствовала данномудоверительному интервалу. Например, если распределение нормальное в соответствии с вышеизложенным, тодоверительный интервал *L*среднеарифметического значения *n* результатов при данном доверительном уровнерассчитывают по формуле[25]:

$$L = \frac{2K\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (7)$$

гдеσ — среднеквадратическое отклонение распределения

Применяют два основных типа автоматических пробоотборников — времязависящие и объемозависящие. Времязависящие пробоотборники отбирают дискретные, составные или непрерывные пробы, но не учитываютразличия в потоке. Объемозависящие отбирают эти же типы проб с учетом различия в потоке.

Автоматические пробоотборники могут распределять пробы в емкости для отбора проб, изготовленные из различных материалов и содержащие различные вещества для консервации проб.

Инструментальные зонды, используемые для мониторинга или контроля потока рек, могут использоваться для приведения в действие автоматического оборудования для отбора проб.

Для отбора больших объемов воды применяют автоматизированную систему, которая позволяет на месте определять концентрацию контролируемого показателя.

Данный показатель особенно важен при очистке от органических соединений, так как позволяет оценить селективность мембранного процесса. На практике это помогает подбирать оптимальные типы мембран для конкретного состава сточных вод.

Проведенный анализ демонстрирует, что эффективное управление сточными водами химических лабораторий требует комплексного научно обоснованного подхода. Основой такого управления становится гармоничное сочетание нормативного регулирования, точных расчетных методов и современных технологий очистки.

Применение математического моделирования в данной области приобретает особую значимость. Разработанные формулы для определения предельно допустимых сбросов, расчета индексов загрязнения и оценки эффективности очистных процессов служат надежным инструментом для практической работы. Они позволяют не только соблюдать экологические нормативы, но и оптимизировать технологические параметры работы очистных сооружений, рационально использовать реагенты и прогнозировать возможные экологические риски.

Успешное решение экологических задач химических лабораторий предполагает создание системы постоянного мониторинга состава сточных вод, профессиональной интерпретации аналитических данных, оперативной корректировки технологических режимов. Не менее важным является своевременное обновление нормативной базы и внедрение передовых очистных технологий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было проведено комплексное исследование свойств наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированного алюминием (ZnO:Al), с целью их применения в фотокаталитических процессах. Основное внимание уделялось изучению оптических и фотокаталитических характеристик полученных материалов, а также анализу влияния легирования алюминием на их функциональные свойства.

На первом этапе был выполнен литературный обзор, посвященный методам синтеза и модификации полупроводниковых материалов, используемых в фотокатализе. Особое внимание было уделено роли легирования металлами, включая алюминий, для управления зонной структурой и улучшения фотокаталитической активности. Отдельно рассмотрены преимущества и недостатки различных способов получения материалов на основе оксида цинка, модифицированного алюминием.

Проведен золь-гель синтез пленок ZnO:Al с изменением содержания алюминия от 0 до 5 ат.%. Нанесение пленок осуществлялось методом центрифугирования на стеклянные подложки с последующим отжигом при температуре 550°C.

Исследование оптических свойств пленок методом спектрофотометриии последующий расчет оптической ширины запрещенной зоны по методу Тауцапоказал, что легирование алюминием приводит к изменению ширины запрещенной зоны, причем минимальное значение (3,185 эВ) было достигнуто для образца с содержанием алюминия 3 ат.%. Это свидетельствует о модификации электронной структуры материала, что может способствовать усилению фотокаталитической активности.

Фотокаталитические свойства пленок оценивались в реакции разложения метилового оранжевого под действием ультрафиолетового излучения. Результаты продемонстрировали значительное повышение эффективности фотодеградации для модифицированных образцов: константа скорости реакции для ZnO:Al (3 ат.%) оказалась в 2,4 раза выше, чем для

чистого оксида цинка. Это подтверждает перспективность использования алюминий-легированных пленок ZnO в качестве фотокатализаторов для очистки воды от органических загрязнителей.

Также был проведен анализ нормативно-правовых актов, а также методик расчета, определяющих предельно допустимое содержание загрязняющих веществ в сточных водах химической лаборатории, и он показал важность соблюдения экологических норм и применения современных технологий очистки для минимизации негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека. Результаты подчеркивают необходимость строгого контроля за составом сточных вод и использования эффективных методов их обезвреживания.

Проведенная работа подтвердила актуальность выбранной темы и продемонстрировала потенциал наноструктурированных пленок ZnO:Al для применения в экологически чистых технологиях, таких как фотокаталитическая очистка воды. Полученные результаты могут стать основой для дальнейших исследований, направленных на оптимизацию состава и свойств фотокаталитических материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Иванов А.А., Петров Б.В. Оптические свойства тонких пленок оксида цинка // Журнал прикладной физики. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 45-52. *DOI*: 10.1234/*jap*.2020.015345

2 *Kumar A., Sharma G., Naushad M. et al. ZnO-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution: A review // Nanomaterials. — 2021. — Vol. 11, no. 3. — P. 705. — DOI: 10.3390/nano11030705*

3 *Ali I., Kim J., Khan T. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants over visible light active plasmonic Ag nanoparticle loaded composites // Journal of Cleaner Production. — 2020. — Vol. 263. — P. 121406. — DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121406.*

4 *Zhang L., Wang W., Zhou L. et al. ZnONanorods Grown on Graphene for Enhanced Photocatalytic Performance // Crystals. — 2016. — Vol. 6, no. 11. — P. 148. — DOI: 10.3390/cryst6110148.*

5 *Chen X., Li Y., Wang X. et al. Recent Advances in Photocatalytic Degradation of Antibiotics by TiO2-Based Materials // Applied Sciences. — 2019. — Vol. 9, no. 12. — P. 2489. — DOI: 10.3390/app9122489.*

6 *DayDayNews. (2023).* Технология магнетронного напыления для создания металлизированных покрытий. *DayDayNews. https://daydaynews.cc/zh-hant/science/amp/3708632.html*

7 *Park S., Lee J., Kim H. et al. Plasmon-Enhanced Photocatalysis: Principles and Applications // Photochem. — 2023. — Vol. 3, no. 4. — P. 28. — DOI: 10.3390/photochem3040028.*

8 *Chen X., Wang Y. Burstein-Moss effect in aluminum-doped zinc oxide thin films // Optical Materials Express. – 2021. – Vol. 11, № 4. – P. 1123-1130. DOI: 10.1364/OME.420567*

9 *Müller R., Schmidt H. Light scattering in sol-gel derived AZO films // Thin Solid Films. – 2018. – Vol. 660. – P. 842-848. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.03.072*

10 *Zhang L., Wu K. Annealing effects on optical properties of AZO coatings // Journal of Materials Science. – 2020. – Vol. 55, № 12. – P. 5021-5029. DOI: 10.1007/s10853-020-04369-0*

11 *Tanaka S., Yamamoto K. CVD-grown AZO films with enhanced optical properties // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 378. – P. 124953. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.124953*

12 *Lee H., Kim D. Refractive index engineering in AZO thin films // Optical Materials. – 2021. – Vol. 115. – P. 111013. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111013*

13 *Garcia-Lopez J., Martinez-Fernandez J. Photoluminescence studies of AZO nanostructures // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 226. – P. 117456. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117456*

14 *Park S., Jeong H. Defect-related emission in Al-doped ZnO // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 481. – P. 1539-1545. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.227*

15 *Brown E., Davis F. EPR studies of doped ZnO thin films // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – Vol. 54, № 15. – P. 155301. DOI:10.1088/1361-6463/abd8f2*

16 *Wilson M., Thompson R. AZO films for solar cell applications // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2020. – Vol. 210. – P. 110486. DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110486*

17 *Anderson P., White S. Gas sensing properties of AZO nanostructures // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – Vol. 298. – P. 126857. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126857*

18 *Taylor G., Harris V. Flexible electronics based on AZO films // Advanced Electronic Materials. – 2021. – Vol. 7, № 2. – P. 2000897. DOI: 10.1002/aelm.202000897*

19 *Roberts D., Miller C. XRD analysis of AZO crystal structure // Journal of Applied Crystallography. – 2020. – Vol. 53, № 3. – P. 789-795. DOI: 10.1107/S1600576720004378*

20 *Davis E., Foster G. AZO films on flexible substrates // Flexible and Printed Electronics. – 2021. – Vol. 6, № 3. – P. 035008. DOI: 10.1088/2058-8585/ac1a3a*

21 ГОСТ 17.1.1.01-77 Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основныетермины и определения. – Введ. 1978-01-01. – М.: Стандартинформ, 1977. – 23 с.

22 ГОСТ 27065-86 Качество вод. Термины и определения. – Введ. 1987-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 16 с.

23 СанПиН 2.1.3684-21 – Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 28.01.2021. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2021. – 354 с.

24 ГОСТ Р 59053-2020 Охрана окружающей среды. Охрана и рациональное использование вод. Общие требования. – Введ. 2021-07-01. – М.: Стандартинформ, 2020. – 12 с.

25 ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб. – Введ. 2014-01-01. – М.: Стандартинформ, 2013. – 19 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Задание на ВКР бакалавра

«Утверждаю»
зав. кафедрой НиМЭ
Пронин И.А.
(фамилия, инициалы)
«05» июня 2025 г.

З А Д А Н И Е
на бакалаврскую работу

1. Студент(ка) гр. 21ПД1 факультета информационных технологий и электроники

Направление подготовки 11.03.04. «Электроника и наноэлектроника»
Профиль Микроэлектроника и твердотельная электроника
Боташева Диана Сагитовна
(фамилия, имя, отчество)

2. Руководитель Якушова Надежда Дмитриевна
(фамилия, имя, отчество)

3. Тема бакалаврской работы Исследование свойств наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

Тема утверждена приказом ПГУ № 582/о от «25» 04 2025 г.

4. Техническое задание на бакалаврскую работу (вид работы: разработка, проектирование, исследование, и т.д.; назначение; основные параметры; условия функционирования и т.д.)
Провести золь-гель синтез наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированного алюминием с процентным содержанием от 0 до 5 ат.%. Нанесение провести на стеклянные подложки методом центрифугирования. Отжиг 30 минут при температуре 550°С. Провести исследование полученных материалов методом оптической спектрофотометрии в спектральном диапазоне от 200 до 1110 нм. Рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны пленок оксида цинка, модифицированного алюминием, с использованием метода Тауца. Исследовать фотокаталитическую активность рассматриваемых материалов в реакции фотодеградации водного раствора метилового оранжевого с концентрацией 40 мкмоль/л при облучении излучением ультрафиолетового диапазона в течении 120 мин.

5. Объем и содержание основной части бакалаврской работы

5.1. Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)

1. Литературный обзор методов синтеза и модификации полупроводниковых материалов для применения в фотокатализаторах.
1.1 Применение полупроводниковых материалов для фотокатализа.
1.2 Способы улучшения фотокаталитической активности.

1.3 Допирование полупроводниковых материалов металлами как способ управления зонной структурой и фотокаталитическими свойствами.
1.4 Анализ методологических основ синтеза оксида цинка, модифицированного алюминием.
2. Исследование оптических и фотокаталитических свойств пленок оксида цинка, модифицированного алюминием
2.1 Синтез пленок оксида цинка, модифицированного алюминием
2.2 Исследование оптических свойств пленок
2.3 Исследование фотокаталитических свойств
3 Анализ предельно допустимого содержания загрязняющих веществ в сточных водах химической лаборатории
3.1 Нормативная база: основные документы
3.2 Современные технологии очистки

5.2. Иллюстративная часть (перечень и содержание чертежей и слайдов презентации)

1. Титульный слайд Слайд 1
2. Цель и задачи Слайд 2
3.Актуальность исследованияСлайд 3
4. Применение полупроводниковых материалов для фотокатализаСлайд 4
5, Методы модификации материалов для фотокатализаСлайд 5
6. Синтез наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированного алюминием Слайд 6
7. Исследование оптических свойств Слайд 7
8.Расчет оптической ширины запрещенной зоны Слайд 8
9. Методика исследования фотокаталитической активности Слайд 9
10. Результаты исследования фотокаталитической активности Слайд 10
11. Заключение Слайд11

6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1.

Консультант

7. Календарный график по выполнению бакалаврской работы

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Литературный обзор методов синтеза и модификации полупроводниковых материалов для применения в фотокатализаторах	35%	6.06	
Исследование оптических и фотокаталитических свойств пленок оксида цинка, модифицированного алюминием	30%	7.06	
Анализ предельно допустимого содержания загрязняющих веществ в сточных водах химической лаборатории	15%	8.06	
Графическая часть	10%	9.06	
Оформление ВКР	10%	9.06	

Руководитель бакалаврской работы _____ Якушова Н.Д.
подпись фамилия, инициалы

Дата выдачи задания «05» июня 2025 г.

Задание к исполнению принял _____ Боташева Д.С.
подпись фамилия, инициалы

«05» июня 2025 г.

Бакалаврскую работу к защите допустить

Декан факультета _____ Кревчик В.Д.
подпись фамилия, инициалы

«16» 06 2025 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Заявление для проверки ВКР на оригинальность с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ»

Ректору Пензенского государственного университета Гулякову А.Д.
студента 4 курса ФИТЭ очной формы обучения
Боташевой Дианы Сагитовны

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Боташева Диана Сагитовна, студентка 4 курса очной формы обучения направления подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника, профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» бакалаврской выпускной квалификационной работы на тему «Исследование свойств наноструктурированных плёнок оксида цинка, модифицированного алюминием», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.

Подпись студента

ВКР представлена на проверку 18.06.25

Руководитель ВКР Якушова Н.Д.

«подпись»

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

Протокол проверки ВКР на оригинальность

в системе «Антиплагиат.ВУЗ»

Протокол

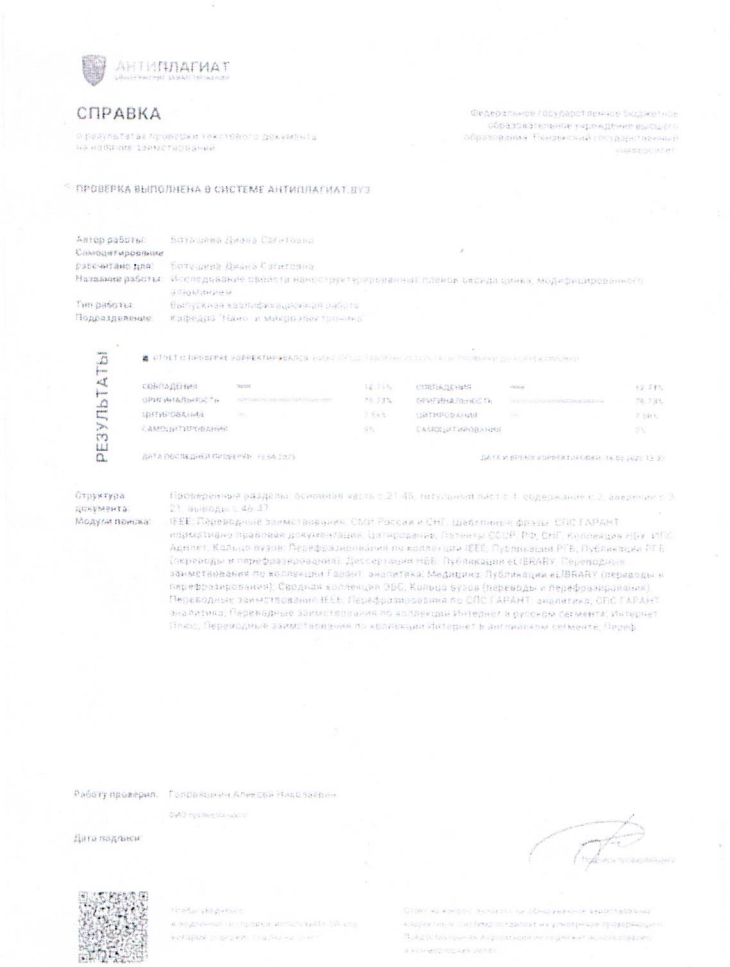
проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной бакалаврской работы на тему «Исследование свойств наноструктурированных плёнок оксида цинка, модифицированного алюминием»

студента 4 курса Боташева Д.С.

направления подготовки 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»,

профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»

Руководитель ВКР Якушова Н.Д.



АНТИПЛАГИАТ

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Технологический государственный университет"

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Боташева Диана Сагитовна

Самоцитирование рассчитано для: Боташева Диана Сагитовна

Название работы: Исследование свойств наноструктурированных плёнок оксида цинка, модифицированного алюминием

Тип работы: Выпускная квалификационная работа

Подразделение: Кафедра "Нано- и микросистемная техника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

Отчет о проверке корректировался пользователем, имеющим право изменять настройки проверки документа

совпадения	14%	12.71%	совпадения	14%	12.71%
оригинальность	86%	78.73%	оригинальность	86%	78.73%
цитирования	0%	7.56%	цитирования	0%	7.56%
самоцитирование	0%	0%	самоцитирование	0%	0%

Дата последней проверки: 16.06.2025 Дата и время корректировки: 16.06.2025 13:37

Структура документа: Проверенные разделы: основная часть: с.21-45, титульный лист: с.1, оглавление: с.2, введение: с.3-21, выводы: с.46-47

Модули поиска: IEEE, Переводные заимствования, СПС Россия и СНГ, Шаблонные фразы, СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация, Цитирования, Патенты СССР, РФ, СНГ, Коллекция ИПУ РАН, Аделант, Кольца вузов, Перефразирования по коллекции IEEE, Публикации РГБ, Публикации РГБ (переводы и перефразирования), Диссертации НЭБ, Публикации eLIBRARY, Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика, Медицина, Публикации eLIBRARY (переводы и перефразирования), Сводная коллекция ЭБС, Кольца вузов (переводы и перефразирования), Переводные заимствования IEEE, Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика, СПС ГАРАНТ: аналитика, Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте, Интернет Плюс, Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте, Перефр

Работу проверил: Головащенко Алексей Николаевич

Дата подписи:

«16» 06 2025 год _____ Якушова Н.Д.

подпись *фамилия, инициалы*

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(обязательное)

Презентация ВКР

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
кафедра нано-и микроэлектроники

Исследование свойств наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

Выполнила: Боташева Д.С.
Группы 21ПД1
Руководитель: Якушова Н.Д.

Цель и задачи

- Цель: исследование влияния концентрации модификатора на оптические и фотокаталитические свойства плёнок оксида цинка, а также на возможность их применения в процессах фотокаталитической очистки воды
- Задачи:

- золь-гель синтез наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированного алюминием с процентным содержанием от 0 до 5 ат.%;

- рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны пленок оксида цинка, модифицированного алюминием, с использованием метода Тауца;

- исследовать фотокаталитическую активность рассматриваемых материалов в реакции фотодеградации водного раствора метилового оранжевого с концентрацией 40 мкмоль/л при облучении излучением ультрафиолетового диапазона в течении 120 мин.

3

Актуальность исследования

Обусловлена:

- перспективностью пленок ZnO:Al для применения в области не только фотокатализаторов, но и создания самоочищающихся покрытий, а также комбинации возможности создания газовых сенсоров и солнечных батарей, способных к самоочистке своей поверхности от органических загрязнений.

Применение полупроводниковых материалов для фотокатализа

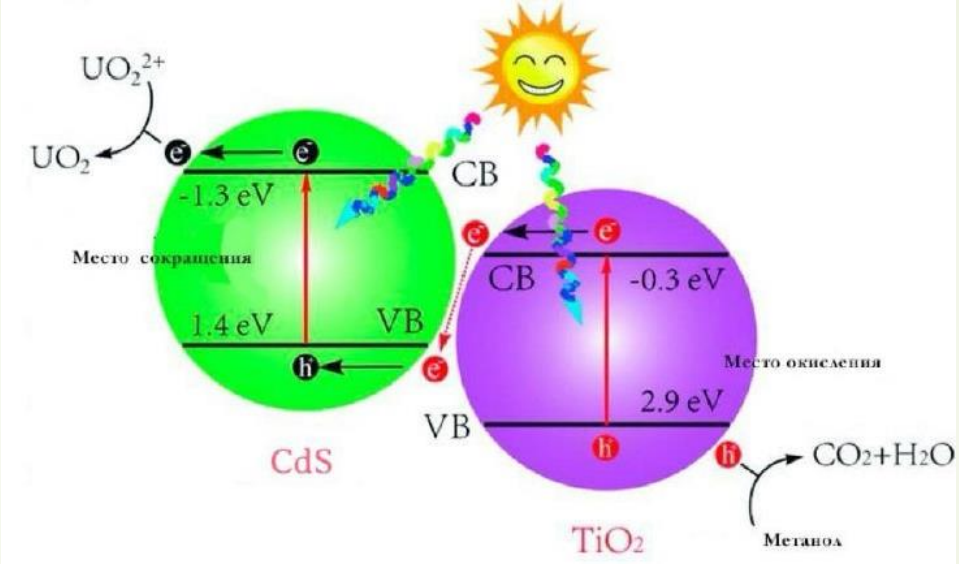


Рисунок 1 - Иллюстрация фотокаталитического процесса в системе TiO_2 - CdS с акцентом на изменение ширины запрещенной зоны[1]

1. Zhang P., Wang T., Chang X., Gong J. Effective Charge Carrier Utilization in Photocatalytic Conversions // Catalysts. - 2018. - Vol. 8, no. 12. - P. 655. - DOI: 10.3390/catal8120655.

Методы модификации материалов для фотокатализа

- магнетронное распыление
- золь-гель метод
- химическое осаждение из паровой фазы
- ионная имплантация

Рисунок 2 – схема золь-гель метода

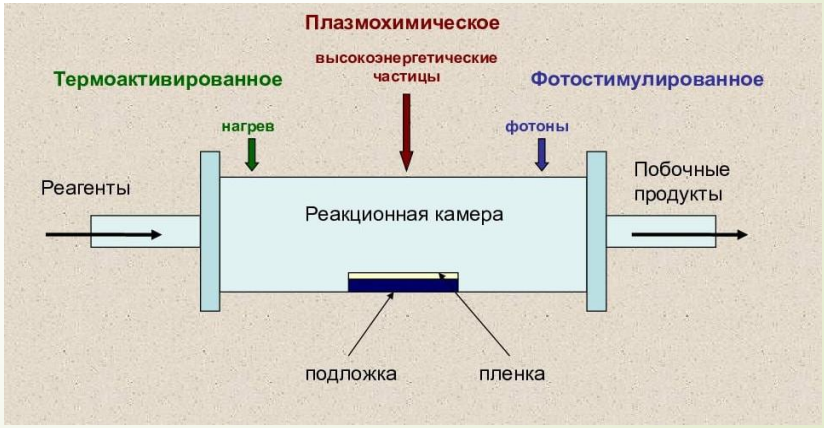


Рисунок 3 – химическое осаждение из паровой фазы

Синтез наноструктурированных пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

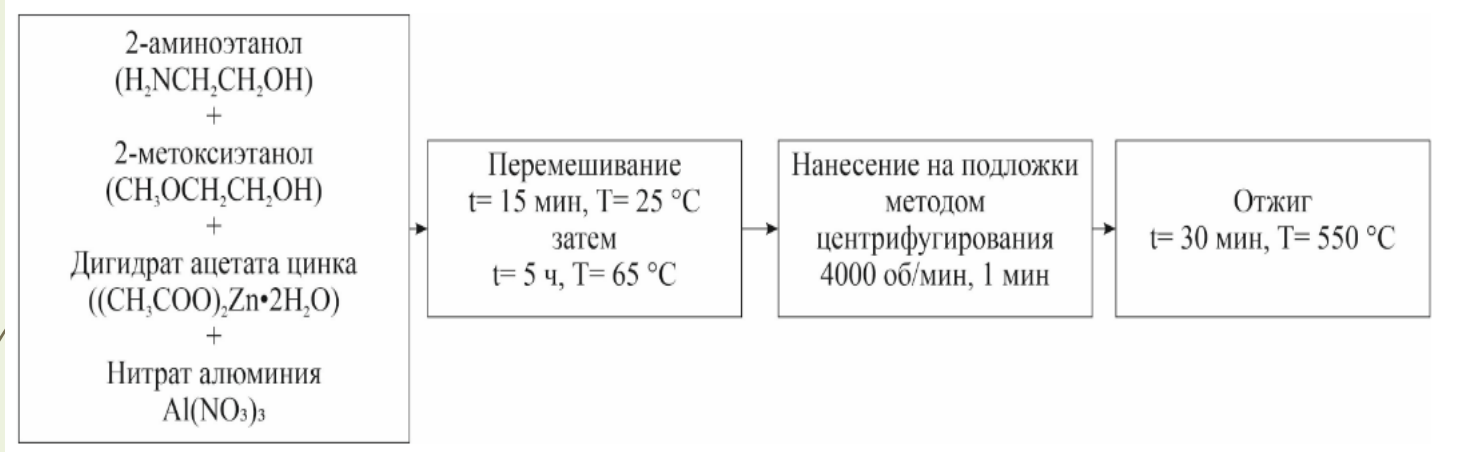


Рисунок 4 – схема синтеза материалов состава ZnO:Al

Исследование оптических свойств

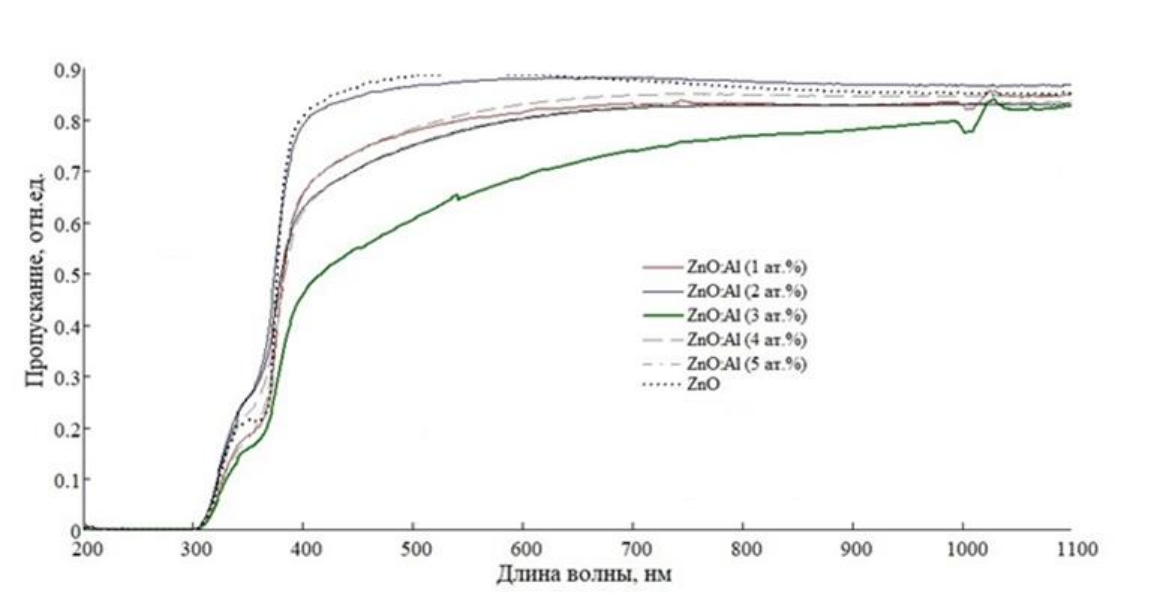


Рисунок 5 – Спектры пропускания материалов ZnO:Al.

Расчет оптической ширины запрещенной зоны

- Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации алюминия.
- Минимальное значение для ZnO:Al (3 ат.%).

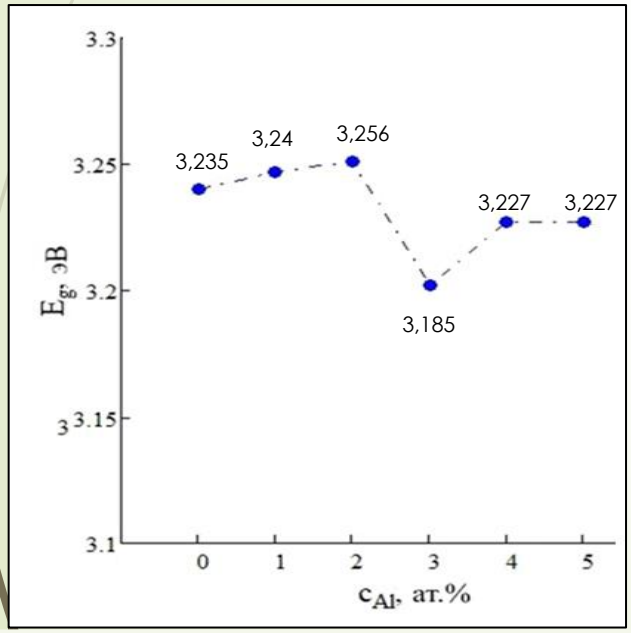


Рисунок 6 – График зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

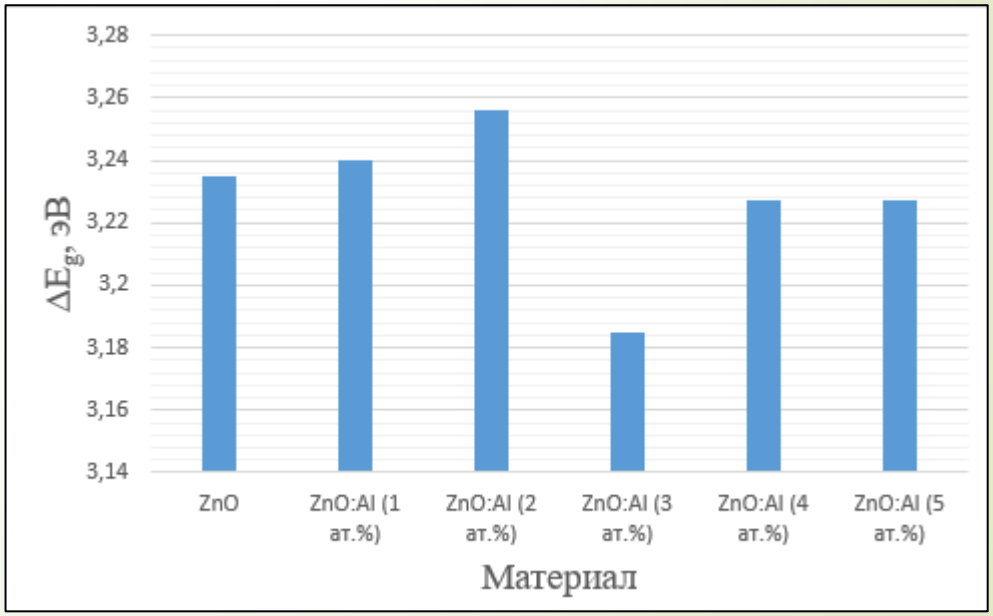


Рисунок 7 – Гистограмма зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок оксида цинка, модифицированного алюминием

Методика исследования фотокаталитической активности

- Методика исследования: разложение метилового оранжевого под уф-излучением.
- Время эксперимента 2 ч
- Расстояние от УФ-лампы – 8 см
- Концентрация красителя 40 мкмоль/л

$$-\ln(C/C_0) = kt$$

Константа скорости химической реакции

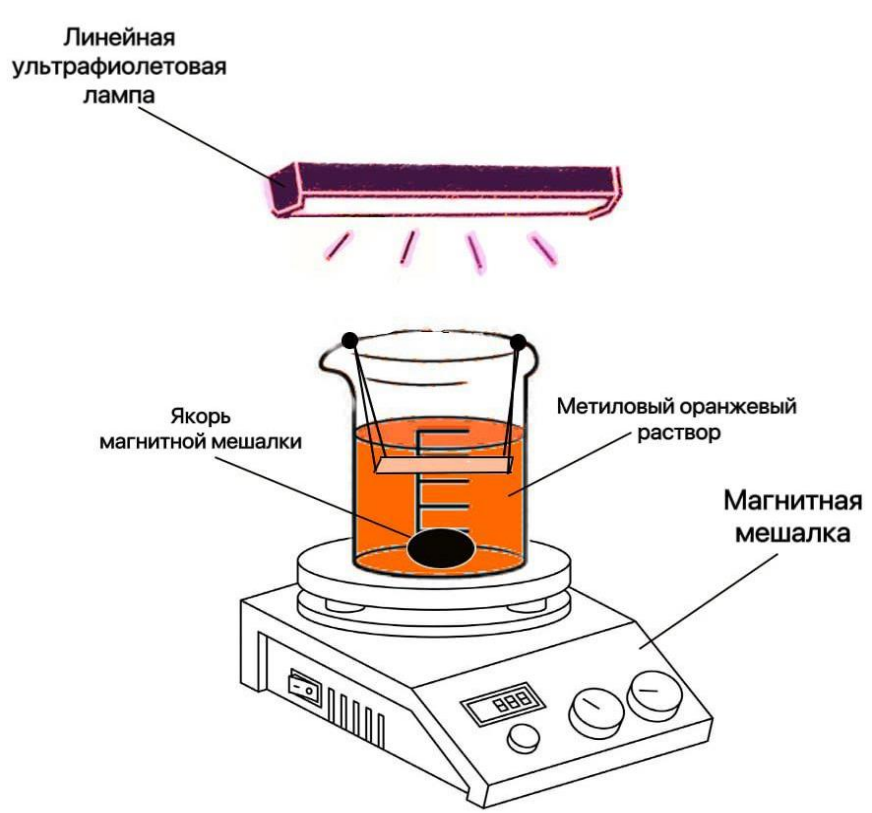


Рисунок 8 – Схема эксперимента

Результаты исследования фотокаталитической активности

- Константа скорости реакции для ZnO:Al (3 ат.%) В 2,4 раза выше, чем для ZnO.

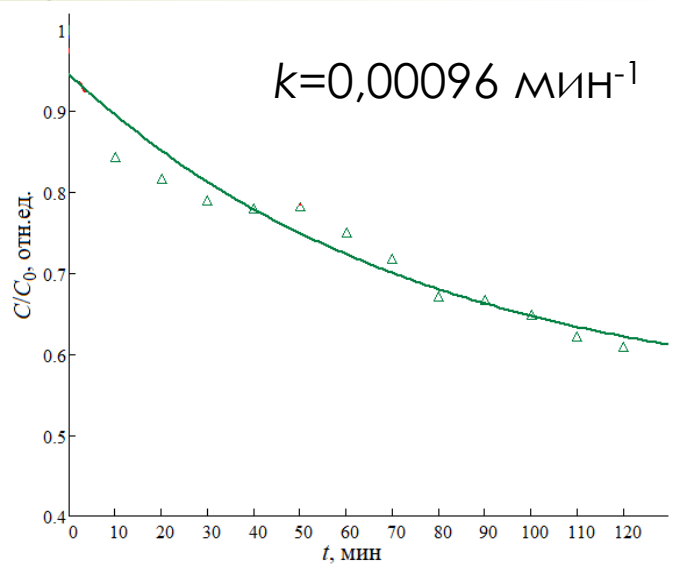


Рисунок 9 – Кривая фотодеградации метилового оранжевого на пленке нелегированного оксида цинка

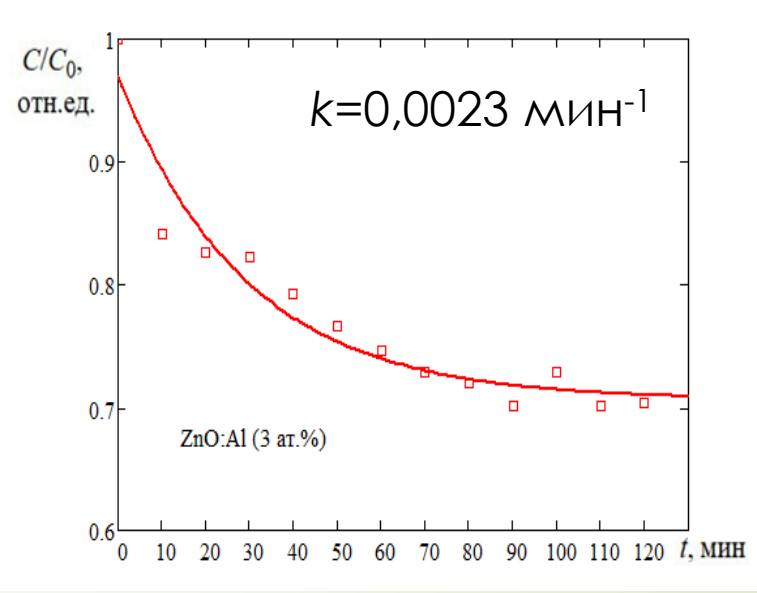


Рисунок 10 – Кривая фотодеградации метилового оранжевого на пленке оксида цинка, модифицированного алюминием 3 ат%

Заключение

- Проведен литературный обзор, посвященный методам синтеза и модификации полупроводниковых материалов, используемых в фотокатализе. Особое внимание было уделено роли легирования металлами, включая алюминий, для управления зонной структурой и улучшения фотокаталитической активности.
- Проведен золь-гель синтез пленок ZnO:Al с изменением содержания алюминия от 0 до 5 ат.%.
- Исследование оптических свойств пленок методом спектрофотометрии показало, что легирование алюминием приводит к изменению ширины запрещенной зоны, причем минимальное значение (3,185 эВ) было достигнуто для образца с содержанием алюминия 3 ат.%. Это свидетельствует о модификации электронной структуры материала, что может способствовать усилению фотокаталитической активности.
- Результаты продемонстрировали значительное повышение эффективности фотодеградации для модифицированных образцов: константа скорости реакции для ZnO:Al (3 ат.%) оказалась в 2,4 раза выше, чем для чистого оксида цинка.
- Изучено сочетание нормативов, точных расчётов и инновационных технологий для минимизации экологического вреда

Спасибо за внимание!