



DOI: 10.31643/2019/6445.33
УДК 661.847.22, 54.057
МРНТИ 29.19.16



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Синтез высокодисперсных форм оксида цинка легированных редкоземельными элементами (обзор)

Кемелбекова А.Е. Мухамедшина Д.М.

Satbayev University, Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

Received: 13 August 2019 / Peer reviewed: 11 September 2019 / Accepted: 01 October 2019

Аннотация. В работе обобщены литературные данные, рассмотрены способы получения высокодисперсных форм оксида цинка легированных редкоземельными элементами. Легирование ZnO редкоземельными и 4d переходными элементами является популярным методом манипулирования оптическими свойствами систем ZnO. Эти системы могут также обладать собственным ферромагнетизмом из-за их магнитного момента, передаваемого на 4f и 4d электроны. Изложены также исследования авторов в этой области, имеющих целью использование ZnO в композитах металл/оксид: изучены свойства порошков оксида цинка легированных РЗМ, полученных различными технологическими методами. Были изучены работы по получению описанных структур, подбор лучших технологических параметров роста тонких плёнок. В связи с развитием нанотехнологии, соединения РЗЭ приобрели еще большую популярность и используются для получения нанолюминофоров, тонких пленок, микропористых мембран, золь-гель стекол.

Ключевые слова: оксид цинка, редкоземельные элементы, люминофоры, метод CVD, гидротермальный метод, микропорошок.

Information about the authors / Информация об авторах:

Кемелбекова А.Е. - Master of Technical Sciences, Satbayev University, Institute of Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0003-4813-8490, email: a.kemelbekova@mail.ru; **Мухамедшина Д.М.** - candidate of physics and mathematics. Sci., Institute of Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan

Кемелбекова А. Е. - Магистр технических наук, Satbayev University, Физико-технический институт, Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0003-4813-8490, email: a.kemelbekova@mail.ru; **Мухамедшина Д. М.** - кандидат физ-мат. наук, Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

Введение

Сегодня чистые и возобновляемые источники энергии очень важны из-за дефицита ископаемого топлива и экологических проблем. Полупроводниковые материалы с различными структурами и морфологией используются в различных областях исследований и разработок чистой и возобновляемой энергии из-за их уникальных характеристик [1-3, 27-29]. Структура, морфология и свойства полупроводниковых материалов связаны не только с материалами-предшественниками и методами получения, но также с примесью и температурами отжига [4-6]. Среди полупроводниковых материалов ZnO с широкой

зонной щелью (3,37 эВ) является полупроводником II-VI и обладает большой энергией связи экситонов 60 мэВ [7-8]. ZnO обладает отличными физическими и химическими свойствами, которые делают его уникальным материалом для многих устройств путем легирования различными ионами редкоземельных элементов [9]. Наноразмерные материалы обладают широким спектром электрических, магнитных и оптических свойств, вызывая активность мирового научного сообщества в получении, исследовании фундаментальных свойств, поиске практического применения различных форм нанокристаллических материалов (нитей, лент, тетраподов, пружин и т.д.). Отсутствие центра

симметрии у вюрцитной сингонии, к которой принадлежит ZnO, приводит к появлению пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств, позволяя моделировать активные элементы для нужд нанопьезоэлектроники. ZnO является перспективным материалом для создания УФ излучателей, спин-функциональных приборов, газовых сенсоров, прозрачной электроники, приборов на поверхностных акустических волнах, и др. [10]. В то же время ZnO имеет ряд преимуществ, таких как более высокое значение энергии связи экситонов и возможность реализации ряда наноструктур при невысоких затратах [11]. Эти преимущества позволяют создавать лазеры, работающие при высоких температурах [12]. Ряд наноструктур, таких как нанонити [13], нановолокна [14], наноиглы [15] являются превосходными полевыми эмиттерами. Таким образом, при условии разработки высокоэффективных люминофоров на основе микро- и наноструктурированного ZnO, этот материал имеет наибольшие перспективы для создания полностью интегрированного дисплея с полевой эмиссией. Легирование редкоземельными металлами (РЗМ) данного полупроводника, открывает перспективы создания светоизлучающих приборов (LED) на заданную длину волны как в видимой (при легировании Tm, Er, Eu), так и ближней инфракрасной (при легировании Yb, Sm, Er) областях спектра. Приборы на основе ZnO, легированные РЗИ (Er, Ho, Nd, Pr), могут работать при повышенных температурах, при повышенных воздействиях ионизирующих излучений [5], поскольку температурный спад внутрицентровых переходов обратно пропорционален величине ширины запрещенной зоны. Легирующие примеси при создании LED подбираются по длине волны внутрицентровых переходов РЗМ. При этом необходимым условием является также реализация интенсивного излучения на заданной длине волны или получение интенсивного излучения для LED белого цвета, т.е. для твердотельного освещения. Все эти требования могут быть удовлетворены лишь при высокой эффективности легирования полупроводниковой матрицы. Парк и др. [16] изготовили люминофоры ZnO:EuCl₃ в различных внешних средах и при разных температурах и исследовали оптимальные условия для взаимодействия Eu и ZnO с целью получения чистого красного излучения. Однако Фуджихара и др. [17] предположили, что люминофор, изготовленный Парком и др. представляет собой на самом деле смесь ZnO и EuOCl, и красное излучение исходит

от кристаллитов EuOCl. В свою очередь Фуджихара и др. изготовили тонкопленочный красный люминофор на основе нанокompозита ZnO:(La,Eu)OF, в котором наночастицы (La, Eu) OF были внедрены в матрицу ZnO, и показали, что ионы Eu³⁺ внедрены практически в решетку LaOF, а механизмом возбуждения является перенос заряда между ионами Eu³⁺ и O²⁻.

В работах Аль Рифаи [18] проведено исследование микроструктурных и оптических свойств легированных нанонитей ZnO. Монокристаллические легированные микро и нанонити ZnO были синтезированы методом CVD без использования дополнительных катализаторов. Наноструктуры были выращены на стенах алундовой лодочки (тигля). Структура и свойства легированных нитей ZnO полностью характеризуется с помощью XRD, EDX, СЭМ, ПЭМ, ФЛ методов. Синтез проводился в течение 10 мин, в результате которого получены вертикально ориентированные нанонити диаметром 50-400 нм и длиной до нескольких микрон. Нанонити вытянуты вдоль с-оси в направлении \pm [0001]. Концентрация легирующей примеси в нанонитях оказалась равна 0,8 атомных %. Кристаллическая структура и свойства легированных образцов были проанализированы в сравнении с нелегированным ZnO. Самоорганизующиеся тетраподы были выращены без использования каких-либо затравок по механизму роста VS («пар-кристалл»). Между тем, VLS механизм предполагает использование катализаторов (обычно Au, Pt и др.) и обычно обуславливает рост нанонитей или наностержней с аналогичными размерами и параллельной ориентацией. Таким образом, предполагается, что порошок оксида европия (III) играет две роли в процессе синтеза. Во-первых, он имеет решающее значение для подготовки роста за счет поглощения паров Zn. Во-вторых, он осаждается на поверхности тигля в виде нанокapель европия, которые не только обеспечивают шаблоны для дальнейшего роста, но и обуславливают вертикально ориентированный рост, что приводит к выравниванию нанонитей с успешно включенным в решетку оксида цинка европием. На начальной стадии роста, пар Zn с растворенными частицами европия образует жидкий расплав. После пересыщения, пар с наночастицами европия реагирует с кислородом, осаждаясь тонким слоем capель на тигле, одновременно являющимся подложкой. Первый этап роста происходит по механизму «пар-жидкость-кристалл». Обильное прибытие паров ZnO делает наиболее вероятным рост по

механизму «пар-кристалл», как следствие, наночастицы катализатора инкапсулируются в кристаллическую решетку оксида цинка. Таким образом, на втором этапе синтеза, когда VLS рост еще не прекратился, но механизм VS уже начинает преобладать. На последней стадии процесса роста, частицы катализатора изолированы от паров реагента и не играют никакой роли. Как результат, механизм «пар-кристалл» (VS) способствует дальнейшему росту нитей ZnO.

Известно что ZnO легированные редкоземельными элементами оказывают существенное влияние на люминесценцию, химическую и поверхностную модификацию ZnO. В следующей работе [19] один из лантаноидных элементов Y использовался в качестве легирующей добавки для улучшения газочувствительности ZnO. Авторами были использованы многие методы синтеза для получения наночастиц оксида цинка, включая химическое осаждение из паровой фазы [20], золь-гель метод [21], метод пиролизного распыления [22], метод твердофазной реакции [23] и гидротермальный метод. [24]. Авторы пришли к выводу что, гидротермальный метод является довольно простым и подходящим для промышленного производства, которое позволит разработать недорогой практический газовый датчик для обнаружения вероятных химических агентов. В частности, гидротермальный метод рассматривается как привлекательный процесс получения легированного Eu ZnO из-за простоты, низкой стоимости, возможности массового производства и экологичности. Тем не менее, есть несколько сообщений о ZnO:Eu в виде белого порошка. В этой работе ZnO, легированный Eu, синтезируют с использованием гидротермального метода. Обсуждаются подробные исследования влияния легирования Eu на морфологических и кристаллических структурах синтезированных свойств ZnO и механизм переноса энергии.

В работе [25] изучены структура, морфология и люминесцентные свойства наночастиц ZnO, легированных европием (Eu^{3+}) (NP), подготовленные методом соосаждения. При возбуждении с использованием 325 нм He-Cd-лазера нелегированные наночастицы ZnO демонстрировали слабо известную ультрафиолетовую экситонную рекомбинационную эмиссию (при ~ 384 нм) и сильно широкополосные видимые излучения, связанные с дефектами (при ~ 600 нм). Кроме того, наночастицы ZnO обладали зеленым излучением при ~ 600 нм, связанным с

дефектами, при возбуждении с использованием монохроматизированной ксеноновой лампы. В данном исследовании механизм обменного взаимодействия определена как причина концентрационного тушения люминесценции наночастиц ZnO, легированных Eu^{3+} .

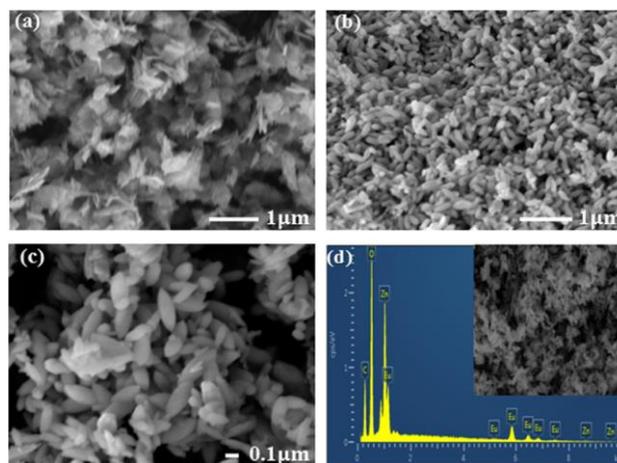


Рисунок 1. Микрофотографии FE-SEM (а) нелегированный ZnO, (б) низкое и (в) высокое увеличение 1,0 мол.% Eu^{3+} , легированного ZnO, и (д) EDS анализ 1,0 мол.% Eu^{3+} , легированных наночастицами ZnO

В работе [26] пленки ZnO, легированные Er и Eu, формировались методом реактивного магнетронного распыления из цинковой мишени с добавками солей Er и Eu. Соотношение содержания цинка и РЗМ выбиралось таким образом, чтобы осаждаемая ZnO пленка содержала 0,7 ат.% – 1 ат.% Er. Распыление производилось в среде аргона с добавлением 20% кислорода. В качестве подложек использовались КЭФ-0,5 и КДБ-1. После синтеза проводились термические отжиги на воздухе в температурном диапазоне $300^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$.

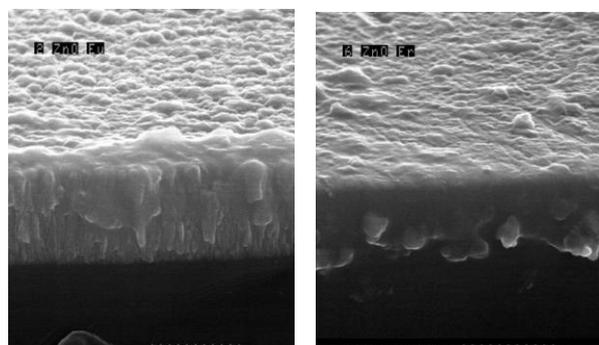


Рисунок 2. Изображения поперечного сечения образцов ZnO:Eu (а) ZnO:Er (б) на кремниевой подложке, полученные сканирующей электронной микроскопией

Изображения поперечного сечения пленок ZnO, легированных РЗМ, полученные сканирующей электронной микроскопией, представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, пленки ZnO, легированные Ег, представляют собой плотно упакованные структуры с практически гладкой поверхностью и размерами зерен $\sim 0,1$ мкм – $0,15$ мкм. В то же

время для пленок ZnO, легированных Eu, характерны большие зерна с размерами в области $\sim 0,1$ мкм – $0,3$ мкм, что сравнимо с толщиной пленки. Таким образом, методом магнетронного напыления получены качественные полупроводниковые слои оксида цинка с плотной упаковкой кристаллитов.

Ссылка на данную статью: Кемелбекова А.Е. Мухамедшина Д.М. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка легированных редкоземельными элементами (обзор) // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2019. – №4 (311). – С. 12-18. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.33>

Cite this article as: Kemelbekova A. E., Mukhamedshina D. M. Sintez vysokodispersnykh form oksida tsinka legirovannykh redkozemel'nyimi elementami (obzor) [Synthesis of finely dispersed forms of zinc oxide doped with rare-earth elements (review)] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources*. - 2019. - No. 4 (311). - p. 12-18. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.33>

Сирек кездесетін элементтермен байланған мырыш оксидінің майда дисперсті формаларын синтездеу (шолу)

Кемелбекова А.Е., Мухамедшина Д.М.

Түйіндеме. Берілген мақалада сирек кездесетін элементтері бар мырыш оксидінің жоғары дисперсті формаларын алу әдістері жайлы әдебиеттерден мәліметтер жинақталған. Мырыш оксидін сирек кездесетін жерлік металдармен және 4d өтпелі элементтерімен легирлеу нәтижесінде ZnO жүйелерінің оптикалық қасиеттерін арттыру мүмкіндігі туады. Сонымен қатар, бұл жүйелер 4f және 4d электрондарына берілетін магниттік моментіне байланысты өздерінің ферромагнетизм қасиетіне ие болуы мүмкін. Металл / оксид композиттерінде ZnO қолдану мақсатында жасалған авторлардың зерттеулері бойынша: әр түрлі технологиялық әдістермен алынған сирек жерлік металдармен легирленген мырыш оксиді зерттелген. Сипатталған құрылымдарды алу, жұқа төсеніштердің өсуіне арналған ең жақсы технологиялық параметрлерді таңдау жұмыстары жүргізілді. Нанотехнологияның дамуына байланысты сирек жерлік металды қосылыстары пайдалану бұрынғыдан да танымал бола бастады және нанолуминофорларды, жұқа төсеніштерді, микроорганикалық мембраналарды және золь-гель көзілдіріктерін шығару үшін қолданылатыны көрсетілді.

Түйінді сөздер: мырыш оксиді, сирек кездесетін элементтер, люминафор, CVD әдісі, гидротермальды әдіс, микроұнтақ.

Synthesis of finely dispersed forms of zinc oxide doped with rare-earth elements (review)

Kemelbekova A.E., Mukhamedshina D.M.

Abstract. The paper summarizes the literature data, considers methods for producing highly dispersed forms of zinc oxide doped with rare earth elements. Alloying ZnO with rare earths and 4d transition elements is a popular method of manipulating the optical properties of ZnO systems. These systems may also have their own ferromagnetism due to their magnetic moment transmitted to 4f and 4d electrons. Investigations of authors in this field with the aim of using ZnO in metal / oxide composites are also described: the properties of zinc oxide doped REM powders obtained by various technological methods are studied. We studied the work on obtaining the described structures, the selection of the best technological parameters for the growth of thin films. In connection with the development of nanotechnology, REE compounds have become even more popular and are used to produce nanoluminophores, thin films, microporous membranes, and sol-gel glasses.

Keywords: zinc oxide, rare earth elements, phosphors, CVD method, hydrothermal method, micropowder.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Naseri N., Solaymani S., Ghaderi A., Bramowicz M., Kulesza S., Țălu Ș., Pourreza M., Ghasemi S. Microstructure, morphology and electrochemical properties of Co nanoflake water oxidation electrocatalyst at micro and nanoscale. // *RSC Adv.* – 2017. – 7(21). – P. 12923–12930 <https://doi.org/10.1039/c6ra28795f>
- [2] Țălu Ș., Bramowicz M., Kulesza S., Ghaderi A., Solaymani S., Savaloni H., Babaei R. Micromorphology analysis of specific 3-D surface texture of silver chiral nanoflower sculptured structures. // *Journal Ind. Eng. Chem.* – 2016. – V. 43. – P. 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.003>
- [3] Zare M., Solaymani S., Shafiekhani A., Kulesza S., Talu S., Bramowicz M. Evolution of rough-surface geometry and crystalline structures of aligned TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical water splitting. // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8(1). – P. 10870. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29247-3>
- [4] Solaymani S., Ghaderi A., Dejam L., Garczyk, Ż., Sapota, W., Stach, S., Dalouji, V., Luna, C., Elahi, S.M., Elahi S.H. Correlation between the multifractal structure, crystalline and photoluminescence properties of engineered CZO thin films. // *J. Hydrog. Energy.* – 2017. – V. 42(20). – P. 14205–14219. <https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2017.04.045>
- [5] Dejam L., Mohammad Elahi S., Nazari H.H., Elahi H., Solaymani S., Ghaderi A. Structural and optical characterization of ZnO and AZO thin films: the influence of post-annealing. // *Journal Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2015. – V. 27(1). – P. 685–696. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3804-7>
- [6] Dalouji V., Solaymani, S., Deja, L., Elahi S.M., Rezaee S., Mehrparvar D. Gap states of ZnO thin films by new methods: optical spectroscopy, optical conductivity and optical dispersion energy. // *Chin. Phys. Lett.* – 2018. – V. 35(2). – P. 027701. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/35/2/027701>
- [7] Pal P.P., Manam J. Evaluation of kinetics parameters in the X-irradiated TSL studies of RE³⁺-doped (RE = Eu, Tb) ZnO nanorods for dosimetric applications. // *Appl. Phys. A.* – 2013. – V. 116(1). – P. 213–223. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-8095-3>
- [8] Geetha Devi, P., Sakthi Velu, A. Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. // *J. Theor. Appl. Phys.* – 2016. – V. 10, – P. 233–240. <https://doi.org/10.1007/s40094-016-0221-0>
- [9] Pearton S.J., Norton D.P., Ip, K., Heo, Yw. and Steiner, T. Recent advances in processing of ZnO. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2004. – V. 22. – P. 932–954.
- [10] Zhong, Lw. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. // *J. Phys. Cond. Matter.* – 2004. – V. 16. – P. R829–R858.
- [11] Xu Cx., Sun Xw., Chen Bj., Shum P., Li S. and Hu X. Nanostructural zinc oxide and its electrical and optical properties. // *Journal of Applied Physics.* – 2004. – V. 95. – P. 661–666.
- [12] Bagnall, Dm., Chen, Yf., Zhu, Z., Yao, T., Koyama, S., Shen, My. and Goto, T. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. // *Applied Physics Letters.* – 1997. – V. 70. – P. 2230–2232.
- [13] Li Sy., Lin P., Lee Cy. and Tseng Te. Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process. // *Journal of Applied Physics.* – 2004. – V. 95. – P. 3711–3716.
- [14] Xu Cx., Sun Xw. and Chen B.J. Field emission from gallium-doped zinc oxide nanofiber array. // *Applied Physics Letters.* – 2004. – V. 84. – P. 1540–1542.
- [15] Zhu Yw., Zhang Hz., Sun Xc., Feng Sq., Xu J., Zhao Q., Xiang B., Wang Rm. and Yu Dp. Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays. // *Applied Physics Letters.* – 2003. – V. 83. – P. 144–146.
- [16] Park Yk., Han Ji., Kwak Mg., Yang H., Ju Sh. and Cho Ws. Effect of coupling structure of Eu on the photoluminescent characteristics for ZnO:EuCl₃ phosphors. // *Applied Physics Letters.* – 1998. – V. 72. – P. 668–670.
- [17] Fujihara S., Suzuki A. and Kimura T.. Ga-doping effects on electrical and luminescent properties of ZnO: (La,Eu)OF red phosphor thin films. // *Applied Physics Letters.* – 2003. – V. 94. – P. 2411–2416.
- [18] Al Rifai S. A., Ryabtsev S. V., Smirnov M. S., Domashevskaya E. P., and Ivanov O. N., Synthesis of europium-doped zinc oxide micro- and nanowires // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2014. – V. 88. – P. 108–111.
- [19] Kaur R., Singh A. V., Sehrawat K., Mehra N. C., and Mehra R. M., Sol-gel derived yttrium doped ZnO nanostructures. // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 2565–2568.
- [20] Natsume Y., Sakata H., Hirayama T., and Yanagida H. Low temperature conductivity of ZnO films prepared by chemical vapor deposition. // *Journal of Applied Physics.* – 1992. – V. 72. – P. 4203–4207.
- [21] Xu J. P., Shi S. B., Zhang X. S., Wang Y. W., Zhu M. X., and Li L., Structural and optical properties of (Al,K)-co-doped ZnO thin films deposited by a sol-gel technique. // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2013. – V. 16. – P. 732–737.
- [22] Aranovich J., Ortiz A., and Bube R. H. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications. // *Journal of Vacuum Science & Technology.* – 1979. – V. 16. – P. 994–1003.
- [23] Ye X.R., Jia D.Z., Yu J.Q., Xin X.Q. and Xue Z.L. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. // *Journal of Nanomaterials.* – 1999. – V. 11. – P. 937–941.

- [24] Mishra S.K., Srivastava R.K., Prakash S.G., Yadav R.S., and Pandey A.C., Direct acceleration of an electron in infinite vacuum by a pulsed radially-polarized laser beam. // *Opto-Electronics Review*. –2010. –V.18. –P. 467–473.
- [25] XU, CX. and SUN, XW. Field emission from zinc oxide nanopins. // *Applied Physics Letters*. –2003. –V. 83. –P. 3806–3808.
- [26] Малютина-Бронская В.В., Залесский В.Б., Леонова Т.Р. Электрические свойства пленок оксида цинка, легированных редкоземельными элементами // *Доклады БГУИР*. – 2011. – № 6. – С. 39–43.
- [27] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [28] Карбоз Ж. А., Досаева С. К. Исследование водородопроницаемости мембран, покрытых различными металлическими пленками (обзор) // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2019. – №3 (310). – С. 48–54. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.28>
- [29] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources)*. – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75 <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>

REFERENCES

- [1] Naseri N., Solaymani S., Ghaderi A., Bramowicz M., Kulesza S., Țălu Ș., Pourreza M., Ghasemi S. Microstructure, morphology and electrochemical properties of Co nanoflake water oxidation electrocatalyst at micro and nanoscale. // *RSC Adv*. **2017**. 7(21). 12923–12930 (In Eng). <https://doi.org/10.1039/c6ra28795f>
- [2] Țălu Ș., Bramowicz M., Kulesza S., Ghaderi A., Solaymani S., Savaloni H., Babaei R. Micromorphology analysis of specific 3-D surface texture of silver chiral nanoflower sculptured structures. // *Journal Ind. Eng. Chem*. **2016**. 43. 164–169 (In Eng). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.003>
- [3] Zare M., Solaymani S., Shafiekhani A., Kulesza S., Talu S., Bramowicz M. Evolution of rough-surface geometry and crystalline structures of aligned TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical water splitting. // *Sci. Rep*. **2018**. 8(1). 10870. (In Eng). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29247-3>
- [4] Solaymani S., Ghaderi A., Dejam L., Garczyk, Ż., Sapota, W., Stach, S., Dalouji, V., Luna, C., Elahi, S.M., Elahi S.H. Correlation between the multifractal structure, crystalline and photoluminescence properties of engineered CZO thin films. // *J. Hydrog. Energy*. **2017**. 42(20). 14205–14219 (In Eng). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.045>
- [5] Dejam L., Mohammad Elahi S., Nazari H.H., Elahi H., Solaymani S., Ghaderi A. Structural and optical characterization of ZnO and AZO thin films: the influence of post-annealing // *Journal Mater. Sci. Mater. Electron*. **2015**. 27(1). 685–696 (In Eng). <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3804-7>
- [6] Dalouji V., Solaymani, S., Deja, L., Elahi S.M., Rezaee S., Mehrparvar D. Gap states of ZnO thin films by new methods: optical spectroscopy, optical conductivity and optical dispersion energy. // *Chin. Phys. Lett*. **2018**. 35(2). 027701 (In Eng). <https://doi.org/10.1088/0256-307x/35/2/027701>
- [7] Pal P.P., Manam J. Evaluation of kinetics parameters in the X-irradiated TSL studies of RE³⁺-doped (RE = Eu, Tb) ZnO nanorods for dosimetric applications. // *Appl. Phys. A*. **2013**. 116(1). 213–223 (In Eng.). <https://doi.org/10.1007/s00339-013-8095-3>
- [8] Geetha Devi, P., Sakthi Velu, A. Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. // *J. Theor. Appl. Phys*. **2016**. 10. 233–240. (In Eng) <https://doi.org/10.1007/s40094-016-0221-0>
- [9] Pearton S.J., Norton DP., Ip, K., Heo, Yw. and Steiner, T. Recent advances in processing of ZnO. // *J. Vac. Sci. Technol*. 2004. 22. 932–954 (In Eng).
- [10] Zhong, Lw. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. // *J. Phys. Cond. Matter*. **2004**. 16. R829–R858. (In Eng)
- [11] Xu Cx., Sun Xw., Chen Bj., Shum P., Li S. and Hu X. Nanostructural zinc oxide and its electrical and optical properties. // *Journal of Applied Physics*. **2004**. 95. 661–666 (In Eng).
- [12] Bagnall, Dm., Chen, Yf., Zhu, Z., Yao, T., Koyama, S., Shen, My. and Goto, T. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. // *Applied Physics Letters*. 1997. 70. 2230–2232 (In Eng).
- [13] Li Sy., Lin P., Lee Cy. and Tseng Te. Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process. // *Journal of Applied Physics*. **2004**. 95. 3711–3716 (In Eng).
- [14] Xu Cx., Sun Xw. and Chen BJ. Field emission from gallium-doped zinc oxide nanofiber array. // *Applied Physics Letters*. **2004**. 84. 1540–1542 (In Eng).
- [15] Zhu Yw., Zhang Hz., Sun Xc., Feng Sq., Xu J., Zhao Q., Xiang B., Wang Rm. and Yu Dp. Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays. // *Applied Physics Letters*. **2003**. 83. 144–146 (In Eng).
- [16] Park Yk., Han Ji., Kwak Mg., Yang H., Ju Sh. and Cho Ws. Effect of coupling structure of Eu on the photoluminescent characteristics for ZnO:EuCl₃ phosphors. // *Applied Physics Letters*. **1998**. 72. 668–670 (In Eng).

- [17] Fujihara S., Suzuki A. and Kimura T.. Ga-doping effects on electrical and luminescent properties of ZnO: (La,Eu)OF red phosphor thin films. // *Applied Physics Letters*. **2003**. 94. 2411-2416 (In Eng).
- [18] Al Rifai S. A., Ryabtsev S. V., Smirnov M. S., Domashevskaya E. P., and Ivanov O. N., Synthesis of europium-doped zinc oxide micro- and nanowires // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. **2014**. 88. 108–111 (In Eng).
- [19] Kaur R., Singh A. V., Sehrawat K., Mehra N. C., and Mehra R. M., Sol-gel derived yttrium doped ZnO nanostructures. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2006**. 352. 2565–2568 (In Eng).
- [20] Natsume Y., Sakata H., Hirayama T., and Yanagida H. Low temperature conductivity of ZnO films prepared by chemical vapordeposition. // *Journal of Applied Physics*. **1992**.72. 4203–4207 (In Eng).
- [21] Xu J. P., Shi S. B., Zhang X. S., Wang Y. W., Zhu M. X., and Li L., Structural and optical properties of (Al,K)-co-doped ZnO thin films deposited by a sol-gel technique. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2013**. 16. 732–737 (In Eng).
- [22] Aranovich J., Ortiz A., and Bube R. H. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications. // *Journal of Vacuum Science & Technology*. **1979**. 16. 994–1003 (In Eng).
- [23] Ye X.R., Jia D.Z., Yu J.Q., Xin X.Q. and Xue Z.L.Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. // *Journal of Nanomaterials*. **1999**. 11. 937–941 (In Eng).
- [24] Mishra S.K., Srivastava R.K., Prakash S.G., Yadav R.S., and Pandey A.C., Direct acceleration of an electron in infinite vacuum by a pulsed radially-polarized laser beam. // *Opto-Electronics Review*. 2010. 18. 467–473 (In Eng).
- [25] XU, CX. and SUN, XW. Field emission from zinc oxide nanopins. // *Applied Physics Letters*. **2003**. 83. 3806-3808 (In Eng).
- [26] Malyutina-Bronskaya V.V., Zalesskii V.B., Leonova T.R.. Elektricheskie svoistva plenok oksida zinca, legirovannyh redkozemelnyimi elementami. // *Dokladi BGUIR*. **2011**.6. 39–43 (In Rus).
- [27] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [28] Karboz Zh. A., Dossayeva S. K. Issledovaniye vodorodopronitsayemosti membran, pokrytykh razlichnymi metallicheskimi plenkami (obzor) // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources)*. – **2019**. – №3 (310). – С. 48-54. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.28>
- [29] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources)*. – **2019**. – №3 (310). -Page: 64-75. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>