

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

Егізек Аружан Бекзатқызы

«Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын
алу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6В07109– Инженерлік физика және материалтану білім беру бағдарламасы

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазННТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байқоңырова

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ» кафедра

менгерушісі, PhD

К.К.Кудайбергенов

«13» мамыр 2024ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын алу»

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Орындаған:

Егізек А. Б.

Пікір беруші

PhD, қауымд. профессор

Абай атындағы ҚазҰПУ

Тілеуберді Ербол

«10» мамыр 2024ж

Ғылыми жетекші

ф.-м.ғ.к, қауымд. профессор

Калкозова Ж. К.

«03» мамыр 2024ж

Алматы 2024ж

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

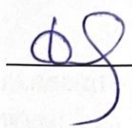
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология, және инженерлік физика» кафедрасы

БЕКІТЕМІН

«МНЖИФ» кафедра
меңгерушісі, PhD

 Кудайбергенов К.К.
«13» мамыр 2024ж.

Дипломдық жұмыс орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Егізек Аружан Бекзатқызы

Тақырыбы: *«Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын алу»*

Университет ректорының "04" желтоқсан 2023 жылғы №548-П/Ө бұйрығымен бекітілген.

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі "13" мамыр 2024 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

- 1) Золь-гель әдісімен мырыш оксидінің ZnO жұқа жабынды қабатын алу
- 2) Гидротермалды синтездеу әдісімен ZnO нанопленкаларын өсіру.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

1. Мырыш оксидінің нанобіліктері, ГТӨ жалпы шолу;
2. Тәжірибелік жұмыс жүргізу.

Ұсынылған негізгі әдебиет 43 атаудан тұрады:

1. Мищенко, Д. А. Структурные особенности оксида цинка и их влияние на свойства материала // Физика твердого тела. – Т.46. – № 8. – 2018.
2. Смирнова Е. Л., Козлов В. А. Исследование гидротермального синтеза пленок оксида цинка // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 78,

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	23.02.2024-28.03.2024	
Тәжірибелік бөлім	07.04.2024-25.04.2024	
Дипломдық жұмысты алдын-ала қорғау	29.04.2024	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған қолтаңбалары (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты-жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Калкозова Ж.К., қау. профессор, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент	10.05.24	
Тәжірибелік жұмыстар	Калкозова Ж.К., қау. профессор, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент	10.05.24	
Нормоконтролер	Етиш Т.Е., техника ғылымдарының магистрі, ассистент	13.05.24	

Ғылыми жетекшісі:

Тапсырманы орындаған білім алушы:

Күні

Калкозова Ж.К.

Егізек А. Б.

«13» маусым 2024ж.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ
УНИВЕРСИТЕТІ

Ғылыми жетекшінің пікірі

Дипломдық жұмыс

Егізек Аружан Бекзатқызы

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Тақырыбы: «Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын алу»

Егізек А.Б. бітіруші жұмысты цинк оксиді негізіндегі нанобіліктерді гидротермалды әдіспен синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеуге негізделген.

Дипломдық жұмыстың мақсаты гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында ZnO пленкаларын алу үшін синтездің оңтайлы параметрлерін анықтау.

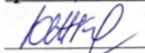
Дипломдық жұмыс 3 бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Кіріспеде тақырыптың маңыздылығына тоқталған. Дипломдық бөлімнің негізгі бөлімінде тақырыпқа әдеби шолу жасалынды. Цинк оксидінің қасиеттеріне, синтездеудің түрлеріне, гидротермалды синтез әдісіне толық тоқталған. Гидротермалды синтездеу әдісімен нанопленкалар алынған эксперимент нәтижелері талқыланған. Төсеніш ретінде кремний және шыны пластиналары қолданылған. Золь-гель әдісімен цинк оксидінің жұқа жабынды қабат алынған. Гидротермалды синтез әдісімен цинк оксидінің нанобіліктері өсірілген. Нанопленкалар және нанобіліктер массивтерінің морфологиясы көрсетілген. Синтездеудің оңтайлы параметрлері анықталған. Негізгі реагенттердің концентрациясын арттырған сайын, олардың ұзындығы мен диаметрі өзгертілетіні көрсетілген.

Егізек А.Б. дипломдық жұмысы жоғары деңгейде орындалған, диплом алушы материалды толық игергенін алынған эксперименттік нәтижелерінен көруге болады.

А. Егізектің дипломдық жұмысы бітіру жұмыстарына қойылатын талаптарды қанағаттандырады, ал білімгер 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» мамандығы бойынша "бакалавр" дәрежесін беруге лайық.

Ғылыми жетекші:

ф.-м.ғ.к., қауымдастырылған профессор

 Калкозова Ж.К.

«03» мамыр 2024ж

**Университеттің жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаменті
директорының ұқсастық есебіне талдау хаттамасы**

Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры көрсетілген еңбекке қатысты дайындалған Плагиаттың алдын алу және анықтау жүйесінің толық ұқсастық есебімен танысқанын мәлімдейді:

Автор: Егізек Аружан Бекзатқызы

Тақырыбы: Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын алу

Жетекшісі: Калкозова Ж.К.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 7

2-ұқсастық коэффициенті (5): 2.3

Дәйексөз (35): 0.4

Әріптерді ауыстыру: 29

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 4

Ақ белгілер: 53

Ұқсастық есебін талдай отырып, Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры келесі шешімдерді мәлімдейді :

Ғылыми еңбекте табылған ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді. Осыған байланысты жұмыс өз бетінше жазылған болып санала отырып, қорғауға жіберіледі.

Осы жұмыстағы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өңдеуге жіберілсін.

Еңбекте анықталған ұқсастықтар жосықсыз және плагиаттың белгілері болып саналады немесе мәтіндері қасақана бұрмаланып плагиат белгілері жасырылған. Осыған байланысты жұмыс қорғауға жіберілмейді.

Негіздеме:

Күні

24.05.2024



Кафедра меңгерушісі

Кудайбергенов К.К.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. СӨТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ
УНИВЕРСИТЕТІ

СЫН-ПІКІР

Дипломдық жұмыс

Егізек Аружан Бекзатқызы

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Тақырыбы: «Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын алу»

Егізек А. Б. Дипломдық жұмысы гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын алу болып табылады.

Дипломдық жұмыс кіріспеден, үш бөлімнен және қорытындыдан тұрады.

Дипломдық жұмыстың бірінші бөлімінде цинк оксидіне жалпылама сипаттама және синтездің әдістері көрсетілген.

Дипломдық жұмыстың екінші бөлімінде золь-гель әдісімен ZnO жұқа жабынды қабатын алғаны түсіндірілген. Гидротермалды синтез әдісі арқылы цинк оксидінің оңтайлы параметрлері анықтаған. Гидротермалды әдіспен негізгі реагенттердің әр түрлі концентрациясында ZnO пленкалары өсірілгені көрсетілген. Негізгі реагенттердің концентрациясы төмен болғанда, нанобіліктер өте жіңішке болып түзілетіні көрсетілген. Ал негізгі реагенттердің концентрациясын арттырғанда, нанобіліктер тұтас қабат түзілгені көрсетілген.

Дипломдық жұмыстың үшінші бөлімінде, эксперимент нәтижелерінен алынған үлгілердің морфологиясы және ZnO нанобіліктерінің морфологиясына алюминий және бормен легирлеудің әсері зерттелгені көрсетілген.

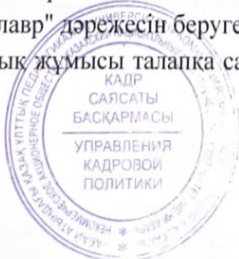
Дипломдық жұмыстың кемшілігі ретінде мәтінде орфографиялық, стильдік қателер кездеседі, бірақ, бұл дипломдық жұмыстың сапасына әсерін тигізбейді және қорғауға жіберуге болады.



ЖҰМЫСТЫҢ БАҒАСЫ

А. Егізектің дипломдық жұмысы бітіру жұмыстарына қойылатын талаптарды қанағаттандырады, ал білімгер 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» мамандығы бойынша "бакалавр" дәрежесін беруге лайық.

Егізек А.Б. дипломдық жұмысы талапқа сай жасалынған және 90% (А-) «өте жақсы» деген бағаға лайық.

Пікір беруші:



Абай атындағы ҚазҰПУ, PhD,
КАДР СЯСАТЫ БАСҚАРМАСЫНЫҢ ЖЕТЕКШІСІ
ҚОҒАМ ҚАСТІРІЛГЕН профессор
ЗАБЕРЯЮ:  Тілеуберді Ербол
УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВОЙ ПОЛИТИКИ
ҚОЛЫ
ПОДПИСЬ:  2024 ж

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

Егізек Аружан Бекзатқызы

«Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын
алу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6B07109– Инженерлік физика және материалтану білім беру бағдарламасы

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ» кафедра

меңгерушісі, PhD

_____ К.К.Кудайбергенов

«___» _____ 2024ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің
пленкаларын алу»

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Орындаған:

Егізек А.Б.

Пікір беруші

PhD, қауымд. профессор

Абай атындағы ҚазҰПУ

_____ Тілеуберді Ербол

«___» _____ 2024ж

Ғылыми жетекші

PhD, қауымд. профессор

_____ Калкозова Ж. К.

«___» _____ 2024ж

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология, және инженерлік физика» кафедрасы

БЕКІТЕМІН

«МНЖИФ» кафедра

меңгерушісі, PhD

_____ Кудайбергенов К.К.

«___» _____ 2024ж.

Дипломдық жұмыс орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Егізек Аружан Бекзатқызы

Тақырыбы: *«Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын алу»*

Университет ректорының "04" желтоқсан 2023 жылғы №548-П/Ө бұйрығымен бекітілген.

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі " " _____ 2024 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

- 1) Золь-гель әдісімен мырыш оксидінің ZnO жұқа жабынды қабатын алу
- 2) Гидротермалды синтездеу әдісімен ZnO нанопленкаларын өсіру.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

1. Мырыш оксидінің нанобіліктері, ГТӨ жалпы шолу;
2. Тәжірибелік жұмыс жүргізу.

Ұсынылған негізгі әдебиет 43 атаудан тұрады:

1. Мищенко, Д. А. Структурные особенности оксида цинка и их влияние на свойства материала // Физика твердого тела. – Т.46. – № 8. – 2018.
2. Смирнова Е. Л., Козлов В. А. Исследование гидротермального синтеза пленок оксида цинка // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 78,

Дипломдық жұмысты дайындау

КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	23.02.2024-28.03.2024	
Тәжірибелік бөлім	07.04.2024-25.04.2024	
Дипломдық жұмысны алдын-ала қорғау	29.04.2024	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған **қолтаңбалары** (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты-жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Калкозова Ж.К., қау. профессор, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент		
Тәжірибелік жұмыстар	Калкозова Ж.К., қау. профессор, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент		
Нормоконтролер	Етиш Т.Е., т.ғ.м., ассистент		

Ғылыми жетекшісі:

Тапсырманы орындауға білім алушы:

Күні

_____ Калкозова Ж.К.

_____ Егізек А.Б.

« ____ » _____ 2024 ж

АНДАТПА

Дипломдық жұмыстың тақырыбы “Гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында цинк оксидінің пленкаларын алу”. Дипломдық жұмыс кіріспеден, үш тараудан, қорытынды және нәтижелерден тұрады. Мәліметтер 44 бетте көрсетілген, 17 суреттен тұрады. Келтірілген әдебиеттер 43 атаудан тұрады.

Дипломдық жұмыста золь-гель және гидротермалды синтез әдісі қолданылды. Золь-гель әдісі арқылы жұқа жабынды қабат алынды. Мырыш оксидінің жұқа жабынды қабаты болмаса, гидротермалды әдіспен пленка өспейді. Ол муфельді пеште 450°C температурада күйдіру арқылы алынды.

Гидротермалды әдіспен негізгі реагенттердің әр түрлі концентрациясында ZnO пленкалары өсірілді. Алынған үлгілердің морфологиясы СЭМ зерттелді. Гидротермалды синтез әдісі 95°C температурада жасалды. СЭМ нәтижелерінен негізгі реагенттердің концентрациясы аз болғанда нанобіліктер түзіледі, ал негізгі реагенттердің концентрациясын арттырғанда тұтас пленка түзілетіні көрінді.

Алюминий және бормен легирлеудің ZnO нанобіліктерінің морфологиясына әсері зерттелді. Легирлеуші қоспаларды қосу арқылы нанобіліктердің өсуі баяу болып, легирленбеген ерітіндіден өсірілген нанокұрылымдардың морфологиясынан өзгеше құрылымға наноматериалдардың өсетіні байқалды. Өткізу және жұту спектрлерінде интерференциялық тербеліс жолақтарының болуы алынған жабындардың біртектілігінің жоғары екендігін көрсетті.

АННОТАЦИЯ

Тема дипломной работы “Получение пленок оксида цинка в различных условиях гидротермального синтеза”. Дипломная работа состоит из введения, трех глав, заключения и результатов. Материал представлен на 44 страницах, с 17 рисунком. Список цитируемой литературы из 43 наименований.

В дипломной работе использовался золь-гель и метод гидротермального синтеза. Методом Золя-геля был получен тонкий слой покрытия. Без тонкого покровного слоя оксида цинка пленка не будет расти гидротермальным способом. Он был получен путем обжига муфеля в печи при температуре 450^оС.

Гидротермальным методом выращивали пленки ZnO в различных концентрациях основных реагентов. Морфология полученных образцов была изучена Сэмом. Метод гидротермального синтеза был разработан при температуре 95^оС. Из результатов Сэма видно, что наночастицы образуются, когда концентрация основных реагентов мала, а при увеличении концентрации основных реагентов образуется целая пленка.

Изучено влияние легирования алюминия и бора на морфологию наночастиц ZnO. Было замечено, что при добавлении легирующих добавок рост наночастиц замедляется, и наноматериалы увеличиваются в структуру, отличную от морфологии наноструктур, выращенных из нелегированного раствора. Наличие полос интерференционных колебаний в спектрах пропускания и поглощения показало высокую однородность полученных покрытий.

ANNOTATION

The topic of the thesis is "production of zinc oxide films under various conditions of hydrothermal synthesis". The thesis consists of an introduction, three chapters, conclusion and results. The material is presented on 44 pages, contains 17 figures. The list of cited literature consists of 43 titles.

The thesis used sol-gel and the method of hydrothermal synthesis. A thin coating layer was obtained by the Sol-gel method. Without a thin coating layer of zinc oxide, the film will not grow hydrothermally. It was obtained by firing the muffle in an oven at 450°C.

By the hydrothermal method, ZnO films were grown in various concentrations of the main reagents. The morphology of the obtained samples was studied by SEM. The hydrothermal synthesis method was developed at a temperature of 95°C. It can be seen from the results of the SEM that nanoparticles are formed when the concentration of the main reagents is low, and when the concentration of the main reagents increases, an entire film is formed.

The effect of aluminum and boron alloying on the morphology of ZnO nanoparticles has been studied. It has been observed that when alloying additives are added, the growth of nanoparticles slows down, and nanomaterials increase into a structure different from the morphology of nanostructures grown from an unalloyed solution. The presence of interference fringes in the transmission and absorption spectra showed a high uniformity of the coatings obtained.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	9
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	9
1.1 ZnO кристалдық құрылымы	11
1.2 Мырыш оксидінің қасиеттері	15
1.2.1 Мырыш оксидінің химиялық қасиеттері	15
1.2.2 Мырыш оксидінің физикалық қасиеттері	15
1.2.3 Мырыш оксидінің механикалық қасиеттері	16
1.2.4 Мырыш оксидінің электрлік қасиеттері	17
1.3 ZnO пленкаларын синтездеу әдістері	17
1.4 Гидротермалды синтез әдісі	22
1.5 MOCVD әдісі	23
1.6 ZnO жұқа пленкаларының қолданылу аймағы	26
2. Гидротермалды синтез әдісімен жұқа пленка алу	31
3. Нәтижелер және талқылаулар	34
3.1 Гидротермалды синтездеудің шарттарында алынған цинк оксиді пленкаларының қасиеті	34
3.2 Гидротермалды синтезбен өсірілген ZnO нанокұрылымдарының морфологиясына алюминий және бормен легирлеудің әсері	37
ҚОРЫТЫНДЫ	40
ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР	41
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	42

КІРІСПЕ

Мырыш оксиді (ZnO) салыстырмалы түрде жоғары өткізгіштігіне, электронды қозғалғыштығына, фотокоррозияға қарсы тұрақтылығына және арзан бағамен қол жетімділігіне байланысты күн батареялары қосымшаларындағы перспективті материалдардың бірі болып саналады.

Мырыш оксиді - кең жолақты жартылай өткізгіш, 3,37 эВ, жоғары қозу энергиясы, 60 МэВ. Электрондық құрылғылардағы материалды қолдану салаларына жарық шығаратын диодтар, пьезоэлектрлік түрлендіргіштер, газ датчиктері және жоғары сезімтал күн батареялары үшін транзисторлық өткізгіш субстраттар кіреді. Нанокұрылымды мырыш оксиді пленкалары, олар бетінің көлемге қатынасының жоғарылауын көрсетеді және сандық жұмсартудың арқасында өзгертілген электронды қасиеттер мұндай құрылғылардың өнімділігін арттыра алады және материалдың жаңа қолданылуына әкеледі деп күтілуде. Гидротермалдық, химиялық бу, импульстік лазер және электрохимиялық тұндыру жақында бір өлшемді нанобөлшектердің макроскопиялық, тураланған массивтерінің синтезі дамыды.

Мырыш оксиді - бірегей электрфизикалық және оптикалық қасиеттері бар және мөлдір өткізгіш оксидтер тобына жататын кең зоналы жартылай өткізгіш болып табылады. Мырыш оксиді негізіндегі материалдарды оптоэлектронды түрлендіргіштер, люминесцентті материалдар, мөлдір электродтар, газ және биологиялық сенсорлардың сезімтал қабаттары, катализаторлар, рентген және гамма-сәулелену детекторлары ретінде пайдалануға болады [1].

Мырыш оксидінің электрофизикалық қасиеттері қоршаған орта күйінің өзгеруіне жоғары сезімталдығымен сипатталады, ал ауада, сулы және органикалық ортада тұрақтылықты көрсетеді. Нанотехнологияның дамуына байланысты әртүрлі мөлшердегі мырыш оксидінің нанокристалдарына: квазиөлшемді жіп тәрізді кристалдарға, мырыш оксидінің жұқа және қалың қабықшаларына қызығушылық артты. Олардың негізінде миниатюралық оптоэлектрондық түрлендіргіштер, химиялық және физикалық сенсорлар жасалды.

ZnO - бұл n-типті жартылай өткізгіш. Таза түрінде мырыш оксиді іс жүзінде қолданылмайды, өйткені ол өте төзімді материал. Мырыш оксидінің төмен өткізгіштігі оны мөлдір электродтар мен химиялық датчиктер ретінде қолдануды қиындатады, функционалды материалдың кедергісін төмендету қажеттілігіне әкеледі. Мырыш оксидіне донорлық қоспаларды енгізу арқылы өткізгіштіктің арттыруына қол жеткізіледі. Мырыш оксидінің өткізгіштігін арттырудың бір жолы-оны үш валентті катиондармен, мысалы, 13-топ элементтерімен легіреу. M^{3+} катиондары донорлық қоспалар болып табылады, олардың мырыш оксидінің құрылымына мырыштың катиондық позицияларына енуі бос заряд тасымалдаушылардың концентрациясының жоғарылауына әкеледі. Қосымша қоспаны таңдау мырыш пен үш валентті катионның иондық радиустарын салыстыру негізінде жүзеге асырылады. 13-ші топтың барлық

элементтерінің ішінен тиімді иондық радиустардың Zn^{2+} радиусына ең жақын мәндері Ga^{3+} және In^{3+} болып табылады, олар іс жүзінде жиі қолданылады[2].

Қосымша ZnO зерттеуінің өзектілігі мөлдір өткізгіш жабындарды – спектрдің көрінетін аймағында өткізгіштік пен мөлдірліктің жоғары мәндері бар жұқа пленкаларды жасау мүмкіндігіне байланысты.

Жұмыстың мақсаты – гидротермалды синтездеудің түрлі шарттарында ZnO пленкаларын алу үшін синтездің оңтайлы параметрлерін анықтау.

Синтездеу әдістері – гидротермалды синтез.

Зерттеу әдістері – СЭМ, оптикалық спектрофотометр.

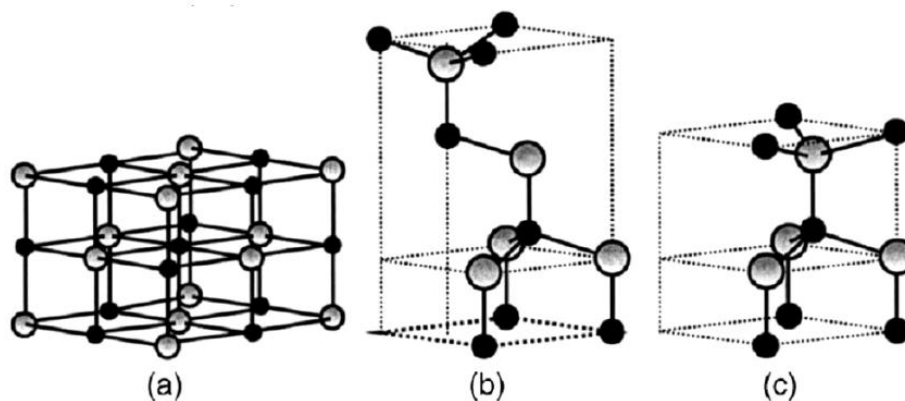
Негізгі реагенттер – мырыш ацетаты $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (from Sigma-Aldrich Chemical Company), мырыш нитраты $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (from Sigma-Aldrich Chemical Company), уротропин $C_6H_{12}N_4$ (from Sigma-Aldrich Chemical Company), деиондалған су, кремний төсеніштері.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 ZnO кристалдық құрылымы

Мырыш оксиді келесі құрылымдарда кристалданады (сурет 3):

- 1) вюрцит құрылымы, В4 құрылымдық түрі, $P6_3mc$ кеңістіктік тобы, координациялық сандар (КС): $КС_{Zn} = КС_{O} = 4$ (тетраэдрлік орта);
- 2) фалеристикалық құрылым немесе мырыш алдамшы, құрылымдық түрі В3, кеңістіктік топ $F43m$, $КС_{Zn} = КС_{M} = 4$ (тетраэдрлік орта);
- 3) тас тұзының құрылымы-NaCl, В1 құрылымдық түрі, $Fm3m$ кеңістіктік тобы, $КС_{Zn} = КС_{O} = 6$ (октаэдрлік орта)



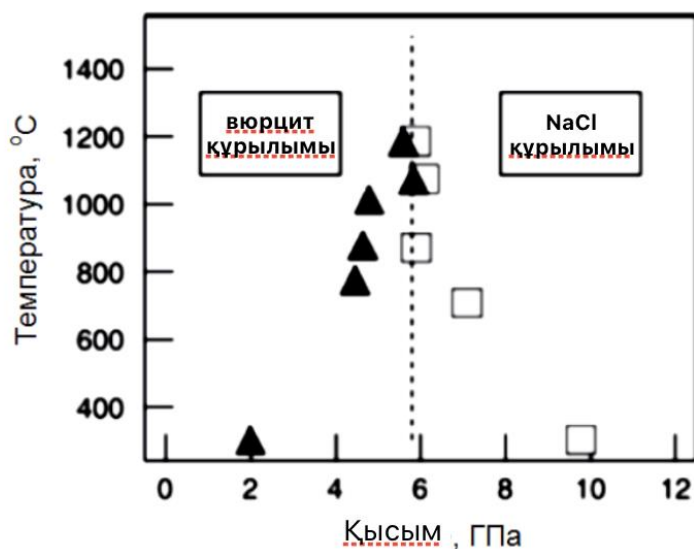
1 сурет - ZnO кристалдық құрылымдары: (а) – натрий хлоридінің текше құрылымы;
(b) – мырыш алдамшысының текше құрылымы; (с) - вюрциттің алтыбұрышты құрылымы.

Сұр және Қара сфералар сәйкесінше Zn және O атомдарын білдіреді [3]

Мырыш оксидіне ең тән-вюрцит құрылымы, оны аниондардың алтыбұрышты тығыз қаптамасы деп санауға болады, онда катиондар барлық тетраэдрлік қуыстардың жартысын біркелкі алады. Мырыш пен оттегінің координациялық сандары 4 (тетраэдрлік координация). С осі бойындағы Zn – O арақашықтықтары (0.190 нм , 0.196 нм) мырыш атомдары мен басқа үш іргелес оттегі атомдары (0.198 нм) [3].

Әдеби деректерде берілген бірлік ұяшық параметрінің мәндері әдетте 3.2475 – тен 3.2501 Å-ге дейінгі аралықта, с параметрі 5.2042-ден 5.2075 Å-ге дейін [3]. С/а қатынасы 1.593-тен 1.6035-ке дейін өзгереді, бұл вюрциттің кристалдық құрылымы үшін идеалды мәннен аз ($c/a = 8/3 \approx 1.633$)[4]. С/а мәнінің идеалдан ауытқуы әдетте пайда болған кристалдық құрылымның тұрақтылығымен немесе байланыстың иондық дәрежесімен түсіндіріледі. Жалпы алғанда, тетраэдрлік орта ковалентті sp^3 байланысына тән, бірақ мырыш оксидіндегі байланыстардың сипаты иондық және ковалентті арасындағы шекарада орналасқан [5]. Термохимиялық және спектроскопиялық мәліметтерден таспаны есептеу мырыш оксидінің иондылық дәрежесін келесідей анықтайды 50 – 60%, 39% , бұл 1-ден 1.2-ге

дейінгі тиімді иондық зарядқа сәйкес келеді. Сандерсон әдісімен есептелген ZnO-дағы оттегі заряды -0.29. Мырыш оксидінің тығыздығы 5.72 г / см³, бұл см³ үшін 4.21·10²² ZnO бірлігіне сәйкес келеді. Сфалерит құрылымы бар мырыш оксидінің фазасы метастабильді, мырыш алдамшы құрылымы бар ZnO монокристалдары алынбайды. Бұл фаза гетероэпитаксиалды өсу кезінде тұрақтандырылады PLL текше құрылымды субстраттардағы ZnO тізбегі (ZnS, GaAs/ZnS, Pt/Ti/SiO₂/Si) . Элементар ұяшықтың а параметрінің ренталық мәндерін есептеу 4.60-тан 4.62-ге дейінгі аралықта жатыр. ZnS субстраттарында өсірілген ZnO ағынының PL үшін эксперименттік деректер $a = 4.37 - 4.47 \text{ \AA}$ [6]. Тас тұзының құрылымы бар мырыш оксиді (NaCl құрылымдық түрі, бірлік ұяшық параметрі $a = 4.271 - 4.294 \text{ \AA}$ жоғары қысымда алынады, ол нанокұрылымды формаларда және текше құрылымды матрицадағы тұрақтандыру ренталары арқылы да болуы мүмкін (MgO, NaCl). 9.8 ГПа (300 К) қысымда "вюрцит – NaCl типті құрылым" құрылымдық ауысуы жүреді (сурет. 4). 2-ден 9.8 ГПа-ға (300 К) дейінгі қысымда байқалатын екі фаза арасындағы ауысу гистерезисі температураға байланысты және $T > 1300 \text{ К}$ кезінде жоғалады [7].



2 сурет - (Т-Р)-мырыш оксидінің диаграммасы. Квадраттар ауысуды білдіреді вюрцит-NaCl типті құрылым, үшбұрыштар - кері ауысу [7]

$Zn_{1+\delta}O$ мырыш оксидінің стехиометриясы өзінің нүктелік ақауларының пайда болуынан туындайды. $[Zn]:[O] = 1$ стехиометриялық қатынасымен салыстырғанда Zn артық болуы мырыш атомдарының да, оттегі бос орындарының да түзілуіне байланысты болуы мүмкін. Ақаулардың екі түрі де донорлық болып табылады және көптеген зерттеушілердің пікірінше, материалдың өткізгіштігінің n-түріне жауап береді. ZnO-дағы нүктелік ақауларды зерттеу үшін теориялық есептеулер де, эксперименттік зерттеулер де жүргізілді, бірақ әдебиеттегі мәліметтер ақаулардың табиғаты туралы нақты қорытынды жасауға мүмкіндік бермейді.

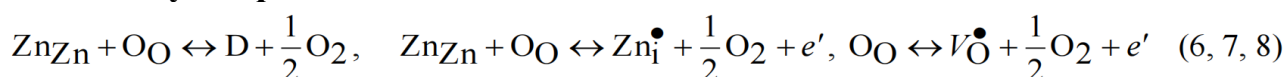
Мырыштың артық мөлшері мырыштың ZnO құрылымында D_s донорын қалыптастыру және оны кейіннен иондау үшін еруі ретінде ұсынылуы мүмкін (мұнда және одан әрі жұмыста нүктелік ақаулардың белгілері KR Рингер-Винк бойынша келтірілген [8]):



ZnO вюрцит құрылымында мырыш пен оттегі атомдарының екі түрі болуы мүмкін: кейбіреулері тетраэдрлік ортада, басқалары октаэдрлік ортада. Ішкі мырыш атомынан басқа оттегінің бос орындары да пайда болуы мүмкін:



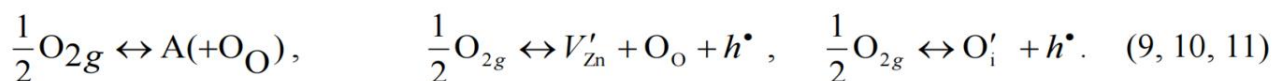
Артық мырыш оттегінің газ фазасына ішінара ауысуына байланысты пайда болуы мүмкін:



V_o және Zn_i иондалған ақауларының түзілуі ген материалдағы электрондардың концентрациясының жоғарылауына әкеледі. Осылайша, ZnO құрылымында ақаулардың болуы туралы қосымша ақпарат заряд тасымалдаушылардың концентрациясын зерттеуге мүмкіндік береді. Мәселен, мысалы, құрамның стехиометриядан ауытқуын талдау үшін Холл эффектін өлшеу әдісі қолданылады, Бірақ бұл ақаулардың табиғаты туралы нақты қорытынды жасауға мүмкіндік бермейді. Zn_{1+δ}O стехиометриялық емес құрамымен қосылыстың болуын түсіндіру үшін жұмыс авторлары мырыш оксидінің құрылымында артық мырыштың болуын болжайды (бұл модель электрохимиялық өлшеу деректерінен таспаларды есептеу үшін қолданылады), ал жұмыс авторлары оттегі бос орындарының болуын болжайды, ал стехиометриялық емес фаза ZnO_{1-δ} деп белгіленеді [9].

Композицияның стехиометриядан ауытқуы тепе-теңдік жағдайында алынған ағындар мен нанокұрылымдарға тән. Резерфордтың кері шашырау спектроскопиясы арқылы магнетронды қолдану арқылы алынған мырыш оксиді пленкаларын зерттеу пленкалардың ZnO_x құрамы бар екенін көрсетті, мұнда 0.7 < x < 1. Жұмыста Оже-спектроскопия әдісімен төмен энергиялы кластерлік сәулемен (LECBD, low energy cluster beam deposition) бүрку әдісімен алынған диаметрі ~ 6 нм ZnO нанокластерлерінің құрамы зерттелді. Оттегі концентрациясының мырыш концентрациясына қатынасы кластер синтезі кезінде оттегінің жоғарылауымен артады, бірақ стехиометриямен салыстырғанда төмендейді. Стехиометрияға жақын құрамға жету үшін нуклеация сатысында атомдық оттегін енгізу қажет болды. Алайда, Оже спектрлерін егжей-тегжейлі зерттеу кластер ішіндегі Zn – O күйлеріне де, беттік күйлерге немесе ластануларға да (химосорбцияланған CO молекулалары немесе OH топтары) сәйкес келетін сызықтардың болуын көрсетті [10].

Мырыш оксидінің құрылымында оттегінің еруі акцепторлардың пайда болуына әкеледі, акцепторлық ақаулар ретінде мырыш бос орындары мен интеродтық оттегі атомдары әрекет етеді:



Мырыш оксидіндегі ақаулардың табиғатын зерттеу үшін жанама әдістер қолданылады, мысалы, төмен температуралы фотолюминесценция. Толық емес ZnO люминесценция спектріндегі жасыл сызықпен сипатталады ($e \sim 2.5$ эВ). Кейбір жұмыстарда бұл сигнал Cu_{Zn} ақауына жатады, оның пайда болуы мыс қоспаларымен түсіндіріледі. Соңғы кездері ол көбінесе донорлық ақауларға, мысалы, зарядталған оттегі бос орындарына, V_{Zn} акцепторлық ақауларына, Zn_i , O_{Zn} , V_O кіретін күрделі ақауларға жатады [11].

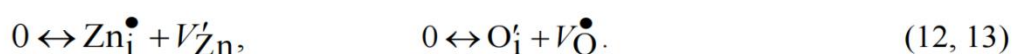
ZnO құрылымындағы ақауларды зерттеудің тағы бір эксперименттік әдісі-электронды парамагниттік резонанс (ЭПР). 1970 және 1980 жылдарға дейін алынған ЭПР сигналдарын түсіндіру деректеріне шолу еңбектерінде берілген. Бұл жағдайда $G \sim 1.96$ сигналдары (мәндер 1.953-тен 1.959-ға дейін өзгереді немесе екі сигнал бөлінеді – $g_1=1.963$ және $g_2=1.957$ -ден), әдетте, өз ақауларына жатады: иондалған оттегі бос орындары V_O интерстициалды мырыш Zn_i ; ақаулар кешені-интерстициалды мырыш Zn_i және оттегі бос орындар V_O ; $V_{O(surf)}$ беттік бос жұмыс орындары; бос электрондар e' ; ZnO құрылымындағы артық мырыш ақауларының жанында локализацияланған электрондар; ішкі оттегі иондары; оттегі ақаулары; беттік және көлемдік атом донорлары; донорлық орталықтарда байланысқан электрондар [12]. ЭПР сигналын бір мәнді тағайындаудағы қиындық мынада: есептеу бос оттегімен байланысқан электрон үшін реттік мән $g = 2.00023$ (бос электрон) немесе 2.01 ретімен. Осыған сүйене отырып, кейбір авторлар $g = 1.96$ сигналын үлгідегі қоспалардың болуымен немесе қоспалардың әсерінен оттегі бос орындарынан сигналдың ауысуымен түсіндіреді. ZnO үлгілерінде титанның іздік мөлшері (40ppm) болғандықтан, $g = 1.96$ бар бақыланатын сызық оттегі бос орындарына жатады, ал бөлме температурасындағы ығысу оттегі бос орындарында делокализацияланған электронның Ti^{4+} қоспасының жақын орналасқан бос d-орбитальдарымен орбиталық өзара әрекеттесуімен түсіндіріледі. $g = 1.96$ сигналының ең көп тараған интерпретациясы оны оттегі бос орындарына жатқызу болып табылады. Эксперименталды түрде авторлар мұны азот атмосферасында жасыту кезінде сигналдың қарқындылығы артады, ал оттегі бар атмосферада жасыту азаяды деп растайды [13].

Эксперименттік әдістер мырыш оксидіндегі ақаулардың табиғатын нақты анықтауға мүмкіндік бермейтіндіктен, ақауларды зерттеу үшін есептеу әдістері кеңінен қолданылады. Ең қарапайым әдіс-вюрциттің кристалдық құрылымын құрайтын элементтердің радиустарын талдау.

Мырыш пен оттегі радиустары туралы мәліметтер негізінде ZnO құрылымында Френкель ақауларының пайда болу мүмкіндіктері

қарастырылады. Ақаулардың бұл түрінің түзілуі, әдетте, кристалды құрайтын иондардың радиустарының үлкен айырмашылығымен радиусы аз иондар үшін байқалады решетка. Тетраэдрлік ортада (0.60 және 1.38 Å) тиімді Zn^{2+} және O^{2-} иондық радиустарын зерттегенде, мырыштың астыңғы қабатында Френкель ақауларының пайда болуы басым болады.

Екінші жағынан, әрбір атомның жақын көршілерімен тетраэдрлік ортасы коваленттік байланысы бар қосылыстарға тән. Коваленттік радиустар Zn үшін 1.31 Å және O үшін 0.66 Å құрайды, бұл Zn – O байланыс ұзындығы үшін эксперименттік деректермен жақсы үйлеседі. коваленттік радиустардың лентасын ескере отырып, оттегі астындағы Френкель ақауларының басым түзілуін болжауға болады. Мырыш пен оттегінің асты сызықтарында ақаулардың пайда болуы келесі квазихимиялық теңдеулермен ұсынылуы мүмкін:



Осылайша, мырыш пен оттегінің иондық және коваленттік радиустары туралы мәліметтерден ZnO-дағы ақаулардың басым түрі туралы қорытынды жасауға болмайды [14].

1.2 Мырыш оксидінің қасиеттері

Мырыш оксидінің химиялық қасиеттері

Таза мырыш оксиді-ақ ұнтақ, бірақ табиғатта мырыш оксиді сирек кездесетін мырыш минералы ретінде кездеседі, оның құрамында әдетте марганец және сарыдан қызылға дейін түс беретін басқа қоспалар бар.

Мырыш кристалды оксиді термохромды, ауада қыздырылған кезде түсін белого сарыға өзгертеді және салқындаған кезде ақ түске айналады. Бұл түстің өзгеруі жоғары температурада қоршаған ортаға оттегінің аздап жоғалуынан туындайды, стехиометриялық емес $1 + xO$ түзіледі, мұнда $800^{\circ}C$ $x = 0,00007$.

Мырыш оксиді-амфотерлі оксид. Ол суда ерімейді, бірақ тұз қышқылы сияқты көптеген қышқылдарда ериді:



Қатты мырыш оксиді сілтілерде еритін мырыштар түзу үшін де ериді:



Мырыш оксиді майлардағы май қышқылдарымен баяу әрекеттесіп, олеат немесе стеарат сияқты тиісті карбоксилаттар түзеді. Мырыш оксиді мырыш хлоридінің күшті Сулы ерітіндісімен араласқан кезде цемент тәрізді өнімдер түзеді және оларды мырыш гидроксихлоридтері ретінде жақсы сипаттайды. Бұл цемент стоматологияда қолданылған.

Норейте

Мырыш оксиді фосфор қышқылымен өңдеу кезінде цемент тәрізді материал түзеді; ілеспе материалдар стоматологияда қолданылады. Осы

реакциядан алынған мырыш-фосфат цементінің негізгі компоненті-Гопеит, $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$.

Мырыш оксиді стандартты оттегі қысымында шамамен 1975°C температурада мырыш пен оттегі буларына ыдырайды. Карботермиялық реакция кезінде көміртекті қыздыру оксидті әлдеқайда төмен температурада (шамамен 950°C) мырыш буларына айналдырады.

Мырыш оксиді + С → Zn (бу) + Со [15].

Мырыш оксидінің физикалық қасиеттері

Мырыш оксиді екі негізгі формада кристалданады: алтыбұрышты вюрцит және текше мырыш. Вюрцит құрылымы қоршаған орта жағдайында ең тұрақты, сондықтан ең көп таралған. Мырыш алдамшысының пішінін текше тор құрылымы бар субстраттарда мырыш оксидін өсіру арқылы тұрақтандыруға болады. Екі жағдайда да мырыш пен оксидтің орталықтары тетраэдрлік болып табылады, бұл Zn (II) үшін ең тән геометрия. Мырыш оксиді салыстырмалы түрде жоғары қысымда шамамен 10 ГПа тас тұзының мотивіне айналады. Құрамында мырыш оксиді бар кремдердің көптеген керемет емдік қасиеттерін олардың октаэдрлік құрылымдарға ауысуға жақын тетраэдрлік Үйлестірілген екілік қосылыстарға тән серпімді жұмсақтығымен түсіндіруге болады.

Алтыбұрышты полиморфтар мен мырыш алдамшы полиморфтардың инверсиялық симметриясы жоқ (кристалдың кез келген нүктеге қатысты шағылысуы оны өзіне айналдырмайды). Бұл және тор симметриясының басқа қасиеттері алтыбұрышты мырыш оксиді мен мырыш оксидінің пьезоэлектрлігіне және алтыбұрышты мырыш оксидінің пироэлектрлігіне әкеледі.

Алтыбұрышты құрылымда 6 мм нүктелік топ бар Герман-Моген белгісі немесе Шенфлис белгісі, ал кеңістіктік топ R63mc немесе C6v4. Тұрақты торлар $a = 3,25 \text{ \AA}$ және $c = 5,2 \text{ \AA}$; олардың қатынасы $c / a \sim 1,60$ алтыбұрышты ұяшық үшін идеалды мәнге жақын $c / a = 1,633$. II - VI топтарының көптеген материалдары сияқты, мырыш оксидіндегі байланыс негізінен иондық ($Zn^{2+} + O^{2-}$), Zn^{2+} үшін 0,074 НМ және O^{2-} үшін 0,140 НМ сәйкес радиустары бар[16]. Бұл қасиет мырыш емес, вюрцит құрылымының басым қалыптасуын, сондай-ақ күшті түсіндіреді мырыш оксидінің пьезоэлектрлігі. Zn-0 полярлық байланыстарына байланысты мырыш пен оттегі жазықтықтары электрлік зарядталған. Электрлік бейтараптықты сақтау үшін бұл жазықтықтар салыстырмалы материалдардың көпшілігінде атомдық деңгейде қайта құрылады, бірақ мырыш оксидінде емес - оның беттері атомдық тегіс, тұрақты және қайта құрудан өтпейді. Алайда, вюрцит құрылымдарын қолданатын зерттеулер мырыш оксиді жазықтықтарындағы зарядтардың пайда болуынан басқа, тегіс беттің пайда болуын және мырыш оксиді вюрцит беттерінде қайта құрудың болмауын түсіндірді.

Мырыш оксидінің механикалық қасиеттері

Мырыш оксиді - қаттылығы шамамен 4,5 болатын салыстырмалы түрде жұмсақ материал. Оның серпімді тұрақтылары галий нитридi GaN сияқты сәйкес III-V жартылай өткізгіштерге қарағанда кішірек. Жоғары жылу сыйымдылығы мен жылу өткізгіштігі, төмен жылу кеңеюі және мырыш оксидінің жоғары балқу температурасы керамика үшін қолайлы.

Мырыш оксидіндегі E2 оптикалық фононы 10 K температурада 133 PS ерекше ұзақ өмір сүруді көрсетеді [17].

Тетраэдрлік байланысы бар жартылай өткізгіштер арасында мырыш оксиді ең жоғары пьезоэлектрлік тензорға ие немесе GaN және AlN-мен салыстыруға болатын кем дегенде біреуі бар деп айтылды. Бұл қасиет оны үлкен электромеханикалық муфтаны қажет ететін көптеген пьезоэлектрлік қосымшалар үшін технологиялық маңызды материалға айналдырады.

Осылайша, жұқа пленка мырыш оксиді көлемді жұқа пленкалы акустикалық резонаторларға арналған ең көп зерттелген резонатор материалдарының бірі болып табылады.

Мырыш оксидінің электрлік қасиеттері

Мырыш оксиді бөлме температурасында ~ 3,3 эВ салыстырмалы түрде үлкен түзу диапазонға ие. Үлкен диапазонның енімен байланысты артықшылықтарға жоғары бұзылу кернеуі, үлкен электр өрістеріне төтеп беру қабілеті, электронды шудың төмендеуі, жоғары температура мен жоғары қуаттылықтағы жұмыс жатады. Мырыш оксидінің тыйым салынған аймағының Шири оны магний оксидімен немесе кадмий оксидімен допингтеу арқылы ~ 3-4 эВ дейін жеткізуге болады.

Мырыш оксидінің көп бөлігі әдейі допинг болмаса да, P типті сипатқа ие. Нестехиометрия әдетте n-типті таңбаның көзі болып табылады, бірақ бұл тақырып даулы болып қала береді. Теориялық есептеулерге сүйене отырып, балама түсініктеме ұсынылды, оның себебі сутектің кездейсоқ қоспалары болып табылады. N типті бақыланатын допингке Zn-ді Al, Ga, In сияқты III топ элементтерімен алмастыру немесе оттегін хлор немесе йодпен VII топ элементтерімен алмастыру арқылы оңай қол жеткізіледі.

P типті мырыш оксидін сенімді допинг қиын болып қалады. Бұл мәселе P типті қоспалардың төмен ерігіштігіне және олардың P типті қоспалардың көп мөлшеріне байланысты өтелуіне байланысты туындайды.

Бұл мәселе GaN және ZnSe-де байқалады. Үлгілердің гетерогенділігіне байланысты "мәні бойынша" P типті материалда P типті өлшеу қиын.

Ағымдағы p-допинг шектеулері мырыш оксидінің электронды және оптоэлектрондық қолданылуын шектейді, олар әдетте P типті және R типті материал қосылыстарын қажет етеді. P типті легирлеуші қоспаларға I Li, Na, K тобының элементтері жатады; V N, P және As тобының элементтері; және мыс пен күміс. Алайда, олардың көпшілігі терең акцепторлар түзеді және бөлме температурасында p типті өткізгіштікті тудырмайды.

Мырыш оксиді электрондарының қозғалғыштығы температураға өте тәуелді және 80 K кезінде максимум ~ 2000 см² / (В • с) болады. тесіктердің

қозғалғыштығы туралы мәліметтер аз, 5-30 см² / (в • с) диапазонындағы мәндер.

Варистор ретінде әрекет ететін мырыш оксиді дискілері көптеген АТФ-да белсенді материал болып табылады [18].

1.3. ZnO пленкаларын синтездеу әдістері

ZnO пленкаларын алу үшін әртүрлі физикалық және химиялық әдістер қолданылды. ZnO пленкаларын өндірудің химиялық әдістеріне золь-гель (су асты жабыны мен тұндыру үшін спин жабынын қолдану), гидротермалды, химиялық ваннаға тұндыру және ион қабатының дәйекті адсорбциясы мен реакциясы жатады.

Золь-Гель әдісі - соңғы жылдары арзан ZnO жұқа қабықшаларын дайындау үшін кеңінен қолданылатын тұндырудың ең танымал әдістерінің бірі. Сілтемеде Золь-гель ерітіндісін дайындаудың графикалық иллюстрациясы (2-Сурет), тұқым қабатының спин-жабынды тұнбасы және ZnO нанородтарының гидротермалдық синтезінің өсуі келтірілген [19].

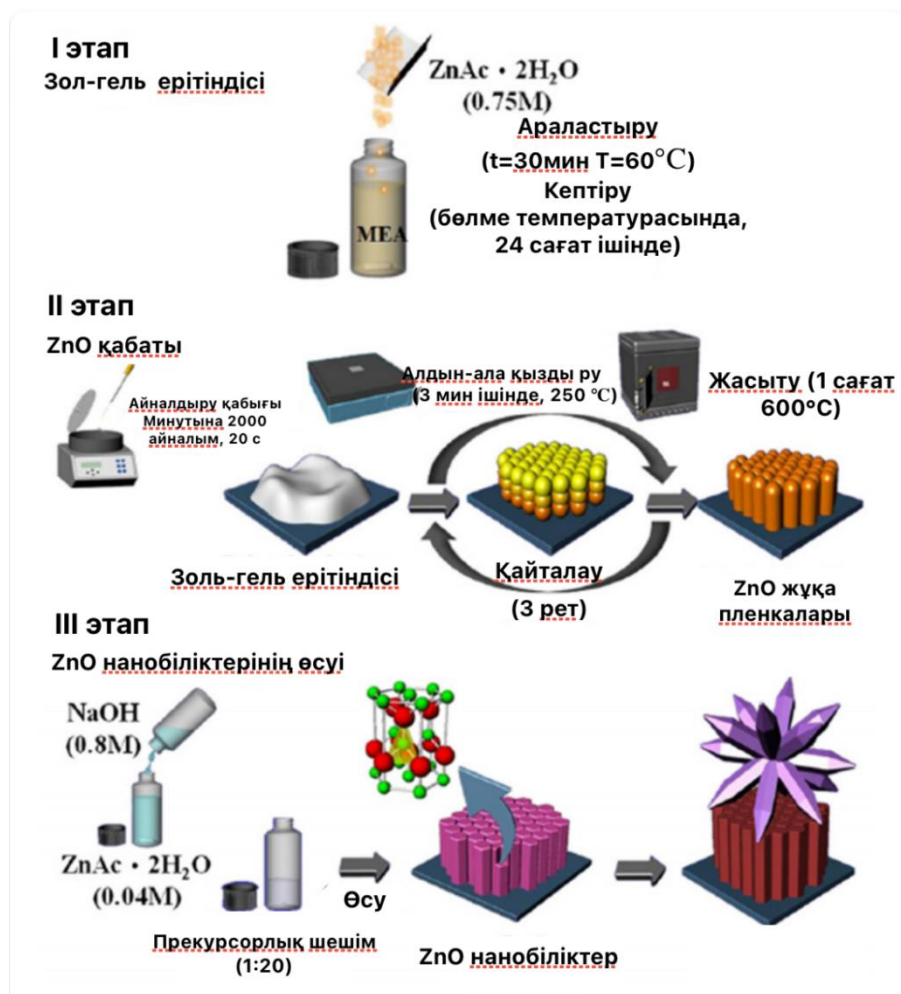
Золь - гель әдісінің синтез шарттары пленка бетін өзгерте алады және сонымен бірге пленканың каталитикалық және химиялық сенсорлық қасиеттерін жақсартады. Прекурсорлардың концентрациясын өзгерту қажетті қасиеттерді алудың ең танымал процедураларының бірі болып табылады [20].

Пленкалардың соңғы қасиеттеріне әсер етуі мүмкін басқа факторлар-микротолқынды күлді өңдеу немесе полимерлі модификаторлар. Микротолқынды жылуды золь-гель әдісінде қолдану нанокұрылымды пленкаларды төмен температурада дайындау және алу уақытын қысқартудың жақсы тәсілі болып табылады. Екінші жағынан, прекурсор золь-гель ерітіндісіне Гидроксипропил целлюлозасын немесе этил целлюлозасын қосу жоғары фотокаталитикалық белсенділікке, жоғары химиялық сезімталдыққа және бөлшектердің мөлшерін бақылауға және пленканың кеуектілігіне әкелді [21].

Шанкар полимер мономерін қосу екенін көрсетті Поли(винил спирті) (ПВС) сусыздандырылған мырыш ацетатымен бірге ZnO нанобөлшектеріндегі тасымалдаушы концентрациясының жоғарылауына әкеледі және өз кезегінде бөлме температурасында этанолды анықтауға сезімталдықты арттырады [22].

Jang ZnO-ны силоксан полимерлерімен модификациялау бөлме температурасында этанолды анықтау сезімталдығын арттыратынын дәлелдеді.

Сенсорлық қосымшаларда қажет зарядты тасымалдау сипаттамалары конъюгацияланған полимерлі жартылай өткізгіштерді қолдану арқылы алынды, бұл өріс транзисторларында тиімділігі жоғары органикалық сенсорлардың келесі буынына ықпал етті.



3 сурет - Золь-гель ерітіндісін дайындаудың графикалық иллюстрациясы, ZnO тұқымдық қабатының тұнбасы және ZnO нано шыбықтарының өсуі. Elsevier рұқсатымен [19] қайта басылды.

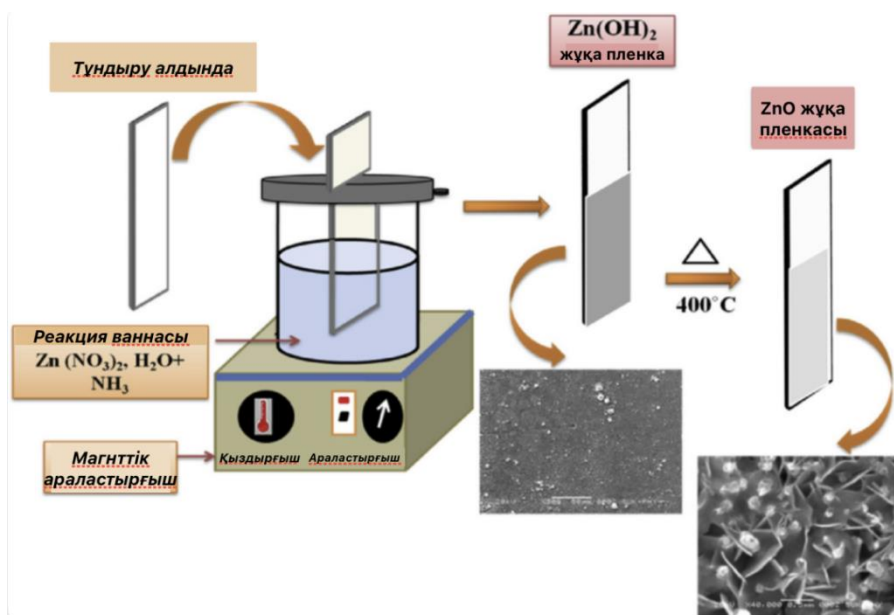
Гидротермалды әдіс әдетте жоғары қысым мен температураның белгілі бір жағдайында су негізіндегі ерітіндіден автоклавта ZnO нанобөлшектерін өсіру үшін қолданылады. Субстратқа алдын ала жағылған золь гелі белгілі бір морфологиясы бар нанобөлшектердің түзілуі мен өсуін тудырады [23].

Наноөткізгіштер мен наноөткізгіштердің өсу сипаттамалары оларды наноөткізгіштердің тығыздығына, ұзындығына және қалыңдығына қойылатын талаптармен нақты қосымшаларда қолдану сияқты үлкен. Бұл талаптарды температураның өзгеруі (жоғары температура әдетте жылдам өсу қарқынына әкеледі), қысым (төмен қысымды қолдану ұзын және жұқа наноөткізгіштердің өсуіне әкелуі мүмкін), өсу уақыты (алынған наноөткізгіштердің немесе наноөткізгіштердің ұзындығына әсер етеді), тұндыру циклдарының саны және т.б.

Химиялық ваннаға тұндыру әдісі - бұл субстратқа жұқа қабықшаларды жағу үшін қолданылатын процесс, ол қажетті материалға арналған прекурсорлары бар химиялық ерітіндіні қолдануды қамтиды. Субстрат ерітіндіге батырылады және субстрат бетінде реакция пайда болады,

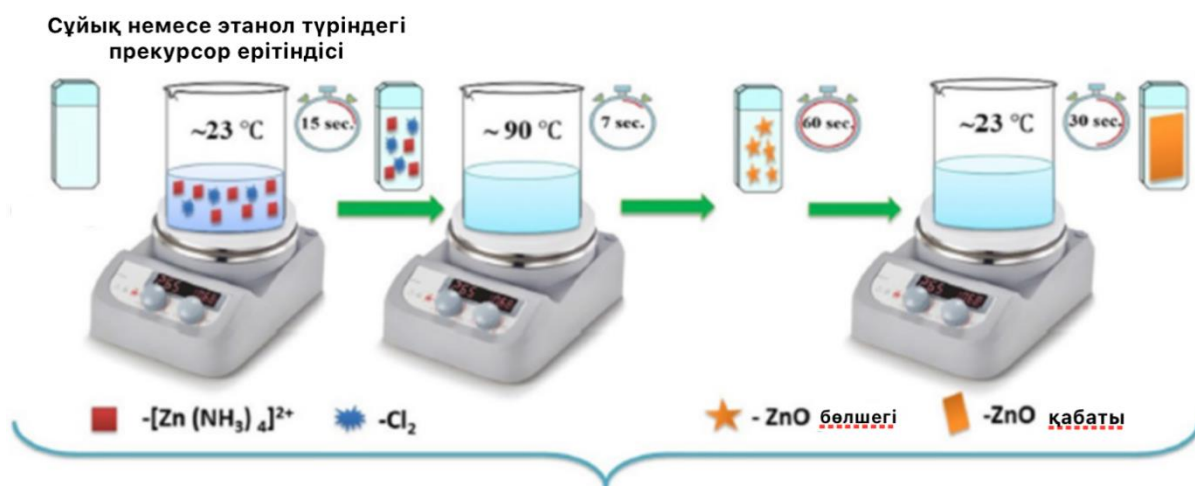
нәтижесінде жұқа пленка тұнбаға түседі. 3 суретте CVD әдісін қолдана отырып, жұқа ZnO пленкаларын қалыптастырудың қадамдық процесін көрсетеді [24].

CVD процесінің бірқатар артықшылықтары бар, соның ішінде төмен құны, пайдаланудың қарапайымдылығы және пластмасса мен әйнекті қоса алғанда, көптеген субстраттарға пленкаларды қолдану мүмкіндігі. Бұл процесті қалыңдығы мен құрамы бақыланатын пленкаларды қолдану үшін де қолдануға болады, бұл оны күн батареялары, датчиктер және оптоэлектроника сияқты әртүрлі қосымшалар үшін пайдалы етеді [25].



4 сурет - ZnO жұқа қабықшаларын алу үшін ҚОЛДАНЫЛАТЫН CVD техникасының схемалық диаграммасы [25]

Иондық қабатты адсорбциялау мен реакциялық тұндырудың дәйекті әдісін алғаш рет Николау және Мәсіх сипаттаған бірлескен автор. Бұл бөлме температурасында иондық тұндыру, ол субстратты алдымен катиондық ерітіндіге, содан кейін осы қосылыстың аниондық ерітіндісіне кезектесіп батыру арқылы жүзеге асырылады, әр кезең артық ерітіндіні ионсыздандырылған сумен жуумен бірге жүреді. Бұл процестің схемасы 4-суретте көрсетілген. Қалыңдығы мен морфологиясы CVD сияқты басқа байланысты әдістерге қарағанда жақсы бақыланады. Қалыңдығы дәйекті сүңгуірлердің саны, сондай-ақ реагенттердің концентрациясы мен прекурсорларының түрі бойынша бақыланады, қалыңдығы олардың мақсатына қарай Нм-ден мкм-ге дейін реттеледі [26].



5 сурет - ZnO жұқа пленкаларын алудың күн әдісінің графикалық көрінісі. Рұқсатымен қайта басылды [26]. Copyright 2022, Argile et al.

Басқа прекурсорлардың ішінде мырыш хлориді al-ny жұқа пленкаларға легірлеуге ең қолайлы прекурсор болып шықты, оптоэлектрондық құрылғыларда қолдану үшін жақсы морфологиялық, оптикалық және электрлік қасиеттері бар.

Күн циклдарының саны фотоэлектрхимиялық қосымшаларға жарамды текстураны алуда маңызды рөл атқарады, жазықтық бойымен басым бағдармен. Жауын-шашын циклдерінің 60-тан 120-ға дейін ұлғаюымен нанородтардың өсуі байқалды, бұл субстратта көбірек нуклеация орталықтарының пайда болуымен түсіндірілуі мүмкін. 120-дан 180 циклге дейін қайта ұлғайту тік пішіннен ауытқумен агрегациялық өсуге әкеледі, бұл фотоэлектрхимиялық өнімділікке теріс әсер етеді [27].

Басқа химиялық әдістер: бүріккіш пиролиз, сиялы басып шығару, химиялық бу тұндыру (CVD). Тағы бір химиялық әдіс - бүріккіш пиролиз, арзан нәтижелерімен танымал, онда прекурсор ерітіндісі жоғары жылдамдықты газ тасымалдағышты пайдаланып қыздырылған субстратқа түседі. Пленканың қалыңдығы мен қасиеттерін прекурсор ерітіндісінің концентрациясын, бүрку жылдамдығын және субстрат температурасын реттеу арқылы реттеуге болады [28].

Жұқа ZnO пленкаларын алу үшін бүріккіш пиролиз қолданылды. Жолақ энергиясының байқалған ұлғаюы ZnO тұқым қабаты (SL) болуының нәтижесі болып табылады, ол сонымен қатар SL жоқ гүл тәрізді (диаметрі~6 мкм) үлгілерден SL қатысуымен көлденең нанородтарға (ұзындығы~0,8 мкм) морфологияның өзгеруін тудырады. Бұл әдіс сонымен қатар SL индий-қалайы оксидінде (ITO) легирленбеген және Mg-легирленген ZnO пленкаларын алу үшін қолданылды. SL үшін басқа материалды таңдау нәтижесінде ZnO дәндерінің селективті пайда болуына және одан әрі өсуіне әкелді, олар H_2 -ге жақсы сезімталдықты көрсетті, сонымен қатар ZnO mg допингімен жақсартылды [29].

Бұл әдіс сенсорларды, фотоэлектриканы және катализді қоса алғанда, әртүрлі қолданбалар үшін оксидтер, нитридтер және металдар сияқты материалдардың кең ауқымын тұндыру үшін қолданылатын салыстырмалы түрде қарапайым және үнемді процесс.

Бүріккіш пиролиз әдісінің бір түрі-сиялы басып шығару, онда әртүрлі қысымды ағындардың көмегімен материал бұрын жасалған пішіндерге түседі. Сиялы басып шығару технологиясы жұқа ZnO пленкаларын тұндырудың бірқатар артықшылықтарын ұсынады. Ол пленканың қалыңдығы мен морфологиясын дәл бақылауға, сондай-ақ жоғары кеңістіктік ажыратымдылықтағы пленка үлгісін жасауға мүмкіндік береді. Бұл сонымен қатар әртүрлі субстраттарда, соның ішінде икемділерде жұқа ZnO пленкаларын алу үшін қолдануға болатын арзан әдіс. Сиялы басып шығару-күн батареялары, сенсорлар және электронды құрылғылар сияқты әртүрлі қолданбалар үшін жұқа ZnO пленкаларын жасаудың перспективалық әдісі.

CVD әдісі бұл фазасының реагенттері арасындағы химиялық реакцияны қолдана отырып, субстратта әртүрлі пленкаларды өсіру үшін қолданылады. CVD әдісі үлкен аумақтарда ерекше біртектілігі бар жоғары таза пленкаларды тұндыруға мүмкіндік береді және композицияны, қалыңдығын және бағдарын дәл бақылай отырып, күрделі құрылымдарды (нано сымдар, жұқа пленкалар, көп қабатты қабаттар және т.б.) өсіруге мүмкіндік береді.

Осылайша, ZnO пленкаларын алудың бірнеше тиімді әдістері бар, соның ішінде Золь-гель, CVD, бүріккіш пиролиз және т.б., олардың әрқайсысының қажетті пленка қасиеттері мен қолдану талаптарына байланысты өзіндік артықшылықтары мен кемшіліктері бар[30].

1.5. Гидротермалды синтез әдісі

Гидротермиялық әдіс органикалық еріткіштерді қолдануды немесе өнімді қосымша өндеуді (ұнтақтау және қыздыру) қажет етпейді, бұл оны қарапайым және экологиялық таза әдіске айналдырады. Синтез автоклавта жүреді, онда субстрат қоспасы біртіндеп 100-300°C температураға дейін қызады және бірнеше күнге қалдырылады [31]. Қыздыру, содан кейін салқындату нәтижесінде кристалды эмбриондар пайда болады, содан кейін олар өседі. Бұл процестің көптеген артықшылықтары бар, соның ішінде төмен температурада синтездеу мүмкіндігі, бастапқы қоспаның құрамына, процестің температурасы мен қысымына, өнімнің жоғары кристалдылығына және алынған материалдың жоғары тазалығына байланысты алынған кристалдардың пішіндері мен өлшемдерінің әртүрлілігі.

Наноқұрылымды материалдардың кең ауқымында ZnO өзінің қасиеттеріне байланысты көрнекті орын алады: ол салыстырмалы түрде арзан (ZnO наноқұрылымдарын өндіру үшін қымбат шикізатты немесе күрделі жабдықты

пайдаланудың қажеті жоқ) [1-3], ZnO қоршаған ортаға салыстырмалы түрде зиянсыз, өйткені ол улы емес және өсу кезінде улы өнімдерді шығармайды [4-6], сонымен қатар биоүйлесімді және биологиялық РН мәндерінде салыстырмалы түрде тұрақты.

Бұл қасиеттер оны биомолекулалардың әртүрлі түрлерін анықтау үшін биологиялық маркерлер және сенсорлық платформа ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. ZnO-ның оптикалық, электрлік және пьезоэлектрлік қасиеттерінің үйлесімі арқасында ол оптоэлектроникада да кеңінен қолданылады.

ZnO нанокұрылымдарын алу үшін бірнеше әдістерді қолдануға болады, бірақ ең танымал-гидротермиялық синтез. Гидротермиялық синтез-бұл жоғары температурада сулы ерітінділерде болатын әртүрлі физикалық және химиялық процестерді қолдануға негізделген әртүрлі материалдар мен қосылыстарды алу әдісі .

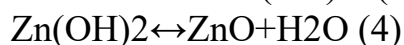
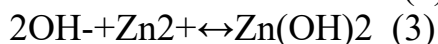
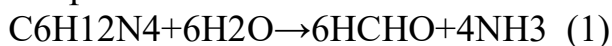
Өсу ерекшеліктерін ескере отырып, ең көп тарағандары таяқша тәрізді құрылымдар болып табылады, бірақ бұл жалғыз мүмкін морфология емес екенін ескеру керек, өйткені ZnO 10-нан астам наноморфологиясы бар бірнеше материалдардың бірі болып табылады.

Гидротермиялық синтез қоршаған ортадағы өсу параметрлерінің өзгеруіне өте сезімтал.

Сондықтан болжамды және қайталанатын морфологиясы бар үлгілерді жасау нанокұрылымның өсу процесіне әрбір параметрдің әсерін түсіну арқылы ғана шешілетін маңызды міндет болып табылады.

Әдетте, ZnO нанокұрылымдарын синтездеу үшін әдетте $Zn(NO_3)_2$ және НМТА $C_6H_{12}N_4$ эквимолярлы су ерітінділері қолданылады. Мұнда $Zn(NO_3)_2$ Zn^{2+} иондарының көзі ретінде қызмет етеді, бірақ НМТА ерітіндідегі сілтілі ортаны және ОН-иондарының қажетті мөлшерін қамтамасыз ететін баяу ыдырайтын әлсіз негіз болып табылады.

Ерітінділерде болатын химиялық процестер келесі реакциялармен толығырақ сипатталуы мүмкін:



1.5. MOCVD әдісі

Металлорганикалық химиялық тұндыру (MOCVD) деп бу фазасынан химиялық тұндыру әдісі, оны жалғыз немесе поликристалды жұқа қабықшаларды алу үшін қолдануға болады. Бұл күрделі жартылай өткізгіш қабатты құрылымдарды құру үшін кристалды қабаттарды өсірудің өте күрделі әдісі. Бұл молекулалық сәулелік эпитаксиядан ерекшеленеді, өйткені кристалдар физикалық тұнбаға түсудің орнына химиялық реакциялар арқылы өсіріледі. Процесс вакуумда емес, реакция камерасында орташа қысымда газ фазасы

енгізіледі. Термодинамикалық метастабильді қорытпаларды қолдануды қажет ететін құрылғыларды жасау кезінде MOCVD технологиясы қолайлы. Осы себепті ол оптоэлектрондық құрылғыларды өндіруде кеңінен қолданылады [32].

MOCVD технологияларында прекурсорлар газ түрінде қолданылады. Реактивті камераға ультратаза газ беріледі. Бұл газ пластинаның/субстраттың бетіне атомдардың өте жұқа қабатын тұндыру үшін бастапқы материалмен мұқият араласады. Бұл әдісте қолданылатын өсіру процесінің схемасы. Кристалдардың өсуіне субстрат бетінде пайда болатын беттік реакциялар ықпал етеді. Бұл реакциялар реактивтер ретінде органикалық қосылыстарды немесе металлорганикалық қосылыстар мен гидридтерді пайдаланады (олардың құрамында соңғы өнімді алу үшін қажетті химиялық элементтер бар). Субстраттың бетінде қажетті материалдан немесе жартылай өткізгіш қосылыстан жасалған жұқа қабықшалар эпитаксиалды түрде өсіріледі. Бұл әдісті III және V топтардың, II және VI топтардың және т. б. элементтерінің тіркесімдері бар күрделі жартылай өткізгіш қабаттарын қолдану үшін сәтті қолдануға болады [33].

Металлорганикалық прекурсордың Бу қысымы MOCVD процесінде маңызды параметр болып табылады. Бұл өсу реакциясындағы прекурсордың концентрациясына (газ күйі), сондай-ақ тұндыру жылдамдығына әсер етеді.

MOCVD процесі реакциялық камераға жоғары температурада реагент газдарын енгізуді қамтиды. Бұл газдар арасында жоғары температурада өзара әрекеттесу нәтижесінде пайда болатын химиялық реакциялар субстрат бетіне қажетті қосылыстардың тұнбаға түсуіне әкеледі.

Реакция камерасы жоғары температурада да камерадағы химиялық заттармен әрекеттеспеуі керек материалдан жасалған. Сонымен қатар, материал жоғары температураға төтеп беруі керек. Реактор реактордың қабырғаларынан, төсемнен, қабылдағыштан, газ беру құрылғыларынан және температураны бақылау блогынан тұрады. Көбінесе камера қабырғалары тот баспайтын болаттан немесе кварцтан жасалған. Камераның қабырғалары мен ток қабылдағышы әдетте бір-бірінен керамика немесе арнайы шыны қаптамалармен (мысалы, кварц) бөлінеді. Жүйені салқындату және қызып кетудің алдын алу үшін суды камера қабырғаларына салынған арнайы арналар арқылы беруге болады. Субстрат температураны реттеуге болатын сенсорда орналасқан. Сенсор жасалған материалдар қолданылатын органометалл қосылыстарымен әрекеттеспеуі керек.

MOCVD нұсқаларының бірінде суық қабырғалы реакторлар да қолданылады. Мұндай реакторлар субстраттың тіреуін қамтамасыз ету үшін тіреуішті жиі пайдаланады. Бұл стенд сонымен қатар қабылдағыш ретінде қызмет етеді және реактордағы жылу көзі болып табылады. Тек ток қабылдағыш қызатындықтан, газдар субстрат бетіне жеткенге дейін әрекеттеспейді. Әдетте ток қабылдағышты жасау үшін көміртегі сияқты сәулеленуді сіңіретін материалдар қолданылады. Керісінше, реактордың қабырғалары электромагниттік сәулелену үшін мөлдір кварцтан жасалған. Ыстық жылытқыш шығаратын жылу реактордың қабырғаларын белгілі бір дәрежеде қыздыруы

мүмкін, дегенмен суық қабырғалы реактордың қабырғалары әдетте жылытқышқа немесе субстратқа қарағанда суық болады. Екінші жағынан, бүкіл реакция камерасы ыстық қабырғалы CVD-де қызады. Кейбір жағдайларда бұл қажет, өйткені газдардың субстратқа жеткенге дейін ыдырауы қажетті материалды тұндыру үшін қажет болуы мүмкін.

МOCVD-материалдарды эпитаксиалды өсіру үшін қолданылатын газ фазасының химиялық тұндыру әдісі. Ол сондай-ақ күрделі жартылай өткізгіштерді алу үшін кеңінен қолданылады. Әдетте қажетті химиялық элементтері бар реагенттердің бірі-қайнау температурасы төмен органикалық қосылыс немесе металлоорганикалық қосылыстар және металл гидридтері. Субстрат бетіндегі бастапқы материалдардың пиролизі эпитаксиалды қабаттың пайда болуына әкеледі. Жартылай өткізгіштің өсуі вакуумда емес, реактордағы газдың көмегімен орташа қысымда (2-ден 100 кПа-ға дейін) жүреді. Жартылай өткізгіштер III-V (InN, GaN, GaAs және т.б.), II-VI (HgCdTe, ZnO), IV (SiC, SiGe) әдетте МOCVD әдісімен өсіріледі [34].

Газ фазасынан металлоорганикалық химиялық тұндыру (МOCVD) - әртүрлі материалдардың, соның ішінде мырыш оксидінің (ZnO) жұқа қабықшаларын тұндырудың кеңінен қолданылатын әдісі. МOCVD-де Ұшпа органометалл прекурсорлары субстрат бетіне жұқа қабықшаларды салыстырмалы түрде төмен температурада, әдетте 200-600°С диапазонында жағу үшін қолданылады.

Мырыш оксиді (ZnO) - мөлдір өткізгіш жабындар, жарық шығаратын диодтар (LED), датчиктер, күн батареялары және т.б. сияқты әртүрлі қолданбаларда қолданылатын кең жолақты жартылай өткізгіш материал. МOCVD қалыңдығы, кристалдылығы және легирлеуші зат концентрациясы сияқты теңшелетін қасиеттері бар жоғары сапалы жұқа ZnO пленкаларын алуға мүмкіндік беретін тұндыру процесін дәл бақылауды қамтамасыз етеді [34].

ZnO тұндыру МOCVD процесінде әдетте мырыш пен оттегі бар прекурсорлар қолданылады. Мысалы, диэтилцинк (DEZ) мырыштың кеңінен қолданылатын прекурсоры болып табылады, ал оттегін молекулалық оттегіден (O₂) немесе су буы (H₂O) сияқты оттегі бар молекулалардан алуға болады.

МOCVD процесі бірнеше кезеңдерді қамтиды:

1. Прекурсорларды беру: DEZ сияқты металлоорганикалық прекурсорлар реакция камерасына азот немесе сутегі сияқты тасымалдаушы газдармен бірге беріледі.

2. Реакция: реакция камерасының ішінде прекурсорлық молекулалар құрамында мырыш пен оттегі бар Ұшпа қосылыстар түзу үшін химиялық реакцияларға ұшырайды. Содан кейін бұл қосылыстар субстраттың бетіне адсорбцияланады.

3. Пленканың өсуі: адсорбцияланған бөлшектер субстрат бетінде одан әрі реакцияға түседі, бұл ZnO жұқа пленкасының өсуіне әкеледі. Пленканың кристалдылық және бағдар сияқты қасиеттерін температура, бастапқы материалды тұтыну және қысым сияқты тұндыру параметрлерін реттеу арқылы басқаруға болады.

4. Легирлеу: жұқа ZnO пленкаларын допингке реакциялық камераға құрамында допинг қоспасы бар прекурсорларды енгізу арқылы MOCVD процесінде де қол жеткізуге болады.

5. Күйдіру: тұндырылған жұқа ZnO пленкасының кристалдылығы мен қасиеттерін одан әрі арттыру үшін тұндырудан кейін күйдіру жүргізілуі мүмкін [34].

Тұтастай алғанда, MOCVD жоғары сапалы жұқа ZnO пленкаларын тұндырудың әмбебап және масштабталатын әдісін ұсынады, бұл оны ғылыми зерттеулерге де, өнеркәсіптік қолдануға да жарамды етеді

1.6. ZnO жұқа пленкаларының қолданылу аймағы

$A^{II}B^{IV}$ нанониттерінің құрылымдары оптоэлектрондық және пьезоэлектрлік құрылғылар мен сенсорларды жасау үшін үлкен перспективаларға ие. Дегенмен, бүгінгі күні құрылғылардың көпшілігі өсу кезеңінде алынған нано жіптер басқа субстратқа тасымалданатын әдісті қолдану арқылы жасалады, мұнда көбінесе электронды сәулелік әдістер арқылы құрылғы жасалады. Бұл тәсілде нанокұрылымдардың ауқымды интеграциясы (литография арқылы контактілерді ретке келтіру және құру) шешілетін мәселе болып қала береді. Диэлектрофорез оларға металл электродтарын жеткізу үшін NW құрылымдарын құрудың перспективалы әдісі болғанымен, мәселені нанокұрылымдарды тікелей қолдануға болатын жерлерде синтездеу арқылы түбегейлі шешуге болады, мысалы, электродтар құру, содан кейін олардың арасында наномостиктерді қалыптастыру.

Жақында биосенсорларды құру әдістері қарқынды дамып келеді, өйткені олар Денсаулық сақтау мен қоршаған ортаны бақылауда қолданудың үлкен әлеуетін көрсетеді. Биосенсорлардың өнімділігі олардың дизайнына байланысты, биомолекулаларды танитын белсенді сенсор мен түрлендіргіш арасында орналасқан матрица материалы биосенсорлардың тұрақтылығын, сезімталдығын және қызмет ету мерзімін қамтамасыз етуде шешуші рөл атқарады.

ZnO нанокұрылымдары мен жұқа қабықшалары биосенсорлық материалдар ретінде оның биоүйлесімділігіне, изоэлектрлік химиялық тұрақтылығына, жоғары изоэлектрлік нүктесіне (РН~9), электрохимиялық белсенділігіне, электрондардың жоғары қозғалғыштығына, әртүрлі әдістермен синтездеудің қарапайымдылығына және бетінің көлемге жоғары қатынасына байланысты үлкен қызығушылық тудырады. ZnO нанокұрылымдары биомолекулалардың қажетті бағытта жақсартылған конформациямен байланысуын көрсетеді. Олар сондай-ақ сенсорлардың жоғары сезімталдығын қамтамасыз ететін жоғары биологиялық белсенділікке ие. Сонымен қатар, жартылай өткізгіш интегралды Чип технологиясымен үйлесімділік ZnO нанокұрылымдарын болашақ миниатюралық интеграцияланған биосенсорлық құрылғылар үшін қолайлы болып табылады.

Жоғары беттік-көлемдік қатынасы, жоғары беттік сезімталдығы және күшті байланыстырушы қасиеттері бар нанокұрылымды ZnO бір молекулаға дейін анықтау сезімталдығына қол жеткізе алады. Нанокұрылымды ZnO биомолекулалардың флуоресценциясын және Раман реакциясын күшейту үшін субстрат ретінде әрекет ете алады. ZnO-дан кванттық нүктелер жоғары аспектілік қатынасы мен сигналдың айтарлықтай оптикалық және электронды күшеюіне байланысты биологиялық зерттеулер үшін тамаша сандық белгілер болып табылады [35].

ZnO пленкалары орташа қолданылатын потенциалда TiO₂-ге қарағанда жоғары электр өткізгіштікке ие, бұл теріс потенциал аз болған кезде иммобилизацияланған ақуыздың электрохимиялық қалпына келуіне әкеледі. ZnO нанокұрылымдарының үлкен меншікті беті ферменттің үлкен жүктемесін қамтамасыз етеді және иммобилизацияланған биомолекулалардың белсенділігін сақтау үшін қолайлы микроортаны қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, биоүйлесімділігіне байланысты, ZnO нанокұрылымдар дәрі-дәрмектерді жеткізу үшін пайдаланылды. ZnO тетраподтық нанокұрылымдары ДНҚ тазартуда, ДНҚ репликациясының реакциясында және генді жеткізуде үлкен перспективалар көрсетті. Сонымен қатар, жоғары өткізгіш ZnO нанокұрылымдары биомолекулалардың жасырын электрохимиялық қасиеттерін оята алады. Барлық ферменттер тотығу-тотықсыздану қасиеттеріне ие, олар көрінбейді, өйткені тотығу-тотықсыздану орталықтары оқшауланған. ZnO нанокұрылымдары ферменттердің тікелей электрохимиясына ықпал етуі мүмкін.

ZnO жоғары изоэлектрлік нүктесі глюкоза-оксидаза, холестерин-оксидаза, тирозиназалар, уриказалар, миоглобин, биотин және пероксидаза сияқты биомолекулалардың бетінде физикалық иммобилизацияға ықпал етеді.

Бейтарап рН кезінде ZnO беті оң зарядқа ие, ал төмен изоэлектрлік нүктесі бар ферменттер теріс зарядталған бөлшектер сияқты әрекет етеді, нәтижесінде электростатикалық өзара әрекеттесу және физикалық байланыс пайда болады. ZnO бетінде нуклеин қышқылдарын иммобилизациялау кезінде байланыстыру нүктелерінің жоғары тығыздығына қол жеткізілді, бұл ZnO-ны ДНҚ микрочиптерін жасауға перспективалы үміткер етеді. CVD әдісімен алынған жеке ZnO нанорегіне (диаметрі 100 нм) негізделген наноөлшемді газ сенсоры фокусталған ион сәулелері арқылы жасалған. Газ датчигінің реакциясы мен селективтілігі наноөткізгіштің диаметріне тәуелділігі зерттелді. Максималды сезімталдық диаметрі 100 нм-де байқалды, ал 200 нм-де сезімталдық бөлме температурасында оңтайлы температураға қарағанда үш есе аз болды. Сутегіде 400°C температурада күйдіру рекомбинация орталықтарының пассивациясына және сутегі, метан және бутанға газ сезімталдығының төмендеуіне әкеледі. Сенсор бөлме температурасында жұмыс істей алады және ZnO наноөткізгішінің беткі ақауларының концентрациясы мен диаметрін өзгерту арқылы селективтілікті реттеуге мүмкіндік береді. Раманның шашырау спектрлері мен төмен температуралы f_l егжей-тегжейлі зерттелген.

Жоғарыда айтылғандардың барлығы оптоэлектрлік және сенсорлық құрылғыларда одан әрі пайдалану перспективасымен оксидті жартылай

өткізгіштердің қабаттарын алу және зерттеу бойынша жүргізілетін зерттеулердің өзектілігін көрсетеді.

Мөлдір өткізгіш оксидтер

ТСО дисплейлер, күн батареялары, жарық диодтары және органикалық жарық шығаратын диодтар (OLED) сияқты оптикалық және электронды құрылғыларда электрод ретінде кеңінен қолданылады. Қазіргі уақытта Үндістан мен қалайы оксиді (ITO) TCO ретінде жоғары мөлдірлігі мен электр өткізгіштігі үшін қолданылады, бірақ оның қол жетімділігі шектеулі, бұл оны өте қымбат етеді. Нәтижесінде ITO-ны электрод ретінде пайдаланатын құрылғылардың құны өте жоғары. ZnO кеңінен қол жетімді, арзан, сонымен қатар көрінетін аймақта өте жақсы мөлдірлік пен жақсы электр өткізгіштікке ие. Сондықтан бұл TCO ретінде балама таңдау болуы мүмкін. Жақсы электр өткізгіштігі бар жоғары кристалды мөлдір ZnO пленкасы төмен температурада оңай өңделеді, бұл оны пластикалық және шыны субстраттармен үйлесімді етеді. ZnO электр өткізгіштігі ITO-ға тең емес, бірақ ZnO өткізгіштігін оны Al, In және Ga сияқты элементтермен допинг арқылы өзгертуге болады. Al легирленген жұқа пленкалардың және Ga легирленген жұқа пленкалардың ең төменгі кедергісі туралы хабарлады. Мәлімделген қарсылық Al (AZO) легирленген жұқа ZnO пленкасы үшін $8,1 \times 10^{-5}$ Омсм және Ga (GZO) легирленген жұқа ZnO пленкасы үшін $7,7 \times 10^{-5}$ Омсм болды [36].

GZO және AZO мөлдірлігі ITO мөлдірлігіне 90% - дан астам сәйкес келетіні анықталды. Осылайша, ZnO TCO үшін жақсы таңдау болуы мүмкін деген қорытынды жасауға болады.

Газ датчиктері

Газ датчиктері қоршаған ортаның ластануын бақылау, түтінді анықтау, дем шығаратын алкоголь анализаторы, өндірістік процестердің контроллері немесе шахталарда және басқа салаларда зиянды газдардың ағып кетуін анықтау сияқты көптеген маңызды мақсаттарға ие. Жартылай өткізгіш оксидтерге негізделген газ сенсорларын жасау оңай, құны төмен және олардың беттері адсорбцияланатын газдарға жақсы сезімталдыққа ие. Жақсы сезімталдықты қамтамасыз ету үшін пленка беті жоғары түйіршікті тығыздыққа және кеуекті бетке ие болуы керек. Физикалық және химиялық тұрақтылығы бар ZnO жұқа қабатты газ датчиктері үшін жақсы таңдау болуы мүмкін. ZnO-ны тиісті мөлшерде қолайлы элементтермен легирлеу түйіршіктердің беткі тығыздығы мен кеуектілігін арттырады, осылайша өлшеу селективтілігі мен жауап беру уақытын жақсартады. Сезімталдық жоғары температурада одан әрі жоғарылайды. Жұқа ZnO пленкасының беттерінің электр өткізгіштігі жұқа ZnO пленкасының бетіндегі адсорбцияланған оттегінің реакциясының (тотығу немесе тотықсыздану) және зерттелетін газдың сипатына байланысты артады немесе азаяды. Аммиак, аммиак қышқылы, азот диоксиді, су, озон, көміртегі тотығы, сутегі, күкіртсутек және этанол сияқты заттарды анықтауға арналған ZnO жұқа қабықшалы газ датчиктері туралы көптеген есептер бар. Чоу және басқалар

этанолды анықтау үшін тыныс алу анализаторы ретінде пайдалануға болатын қарама-қарсы ұштары бар рт электродтары бар радиожиілікті бүрку әдісімен Al легирленген жұқа ZnO пленкасының алынғанын хабарлады. Ким және басқалар жақсартылған селективтілігі бар NO₂ анықтау үшін Sn легирленген ZnO жұқа пленкалы газ сенсоры туралы хабарлады. Басқа белгілі жұмыстарға Әл-Заиди және т. б. әзірлеген H₂ анықтау үшін PD легирленген ZnO газ датчиктері кіреді. және Садек және басқалар жасаған H₂, NO₂ және көмірсутектерді анықтауға арналған радиожиілікті бүрку әдісімен жұқа пленкалы ZnO газ сенсоры. Балакришнан және басқалар NH₃ газын жұқа ZnO р типті пленкамен анықтағанын хабарлады. Жұқа Р типті пленка алюминий нитридімен және алюминий марзенидімен бірлескен допингтен, содан кейін радиожиілікті бүрку арқылы жасалды [37].

Лазерлер

Қысқа толқынды жартылай өткізгіш лазерлік диодтар үшін кең жолақты материалдар өте қолайлы. Қазіргі уақытта көк және ультракүлгін лазерлер GaN материалдарына негізделген. GaN - дағы 25 МэВ-пен салыстырғанда 60 МэВ Экситон байланысының үлкен энергиясына байланысты ZnO ультракүлгін және көк лазерлерде қолдану үшін перспективалы материал бола алады. ZnO-да генерация құбылысы экситон-Экситон шашырауы арқылы жүреді. Әр түрлі зерттеушілер ZnO мәжбүрлі сәулеленуін байқады. Оптикалық айдау кезінде ZnO жұқа пленкаларының беті мен шеттерінен мәжбүрлі сәулелену байқалады. ZnO жоғары экситондық энергияға ие, сондықтан генерация қалыпты сорғымен байқалады. Демек, ZnO негізіндегі лазерлердің шегі төмен. Өзгур және т.б. 2004 жылы экситондардағы экситондық шашырау нәтижесінде пайда болған Төмен шекті қозған сәулелену туралы радиожиілік бүріккіш ZnO жұқа пленкаларында хабарлады. Поликристалды ZnO-дан жұқа пленканың кездейсоқ ынталандырылған сәулеленуін Сао және т. б. байқады . 2013 жылы PLD әдісімен сапфир субстратында өсірілген жұқа ZnO пленкасын оптикалық айдау кезінде беткі және шеткі сәулелену туралы хабарлады, ең жоғары пайда және ең аз шығын (сол кезеңде). Толқын өткізгіштің көмегімен кездейсоқ лазерлік генерация ZnO питаксиалды пленкасымен де байқалды. ZnO көмегімен лазерлік генерация туралы әртүрлі есептер болғанымен, ZnO негізіндегі лазерлік диод туралы есептер жоқ. ZnO негізіндегі лазерлік диодтарды жасаудың кемшілігі тұрақты, жұқа ZnO р типті пленканың мүмкін болуы болды. Бірақ қазір Р типті ZnO туралы әртүрлі есептер шыққаннан кейін, ZnO негізіндегі лазерлік диод жақын арада сатылымға шығады деп күтілуде [38].

Фотодетектор

Фотодетектор - Электромагниттік толқындарды қабылдайтын құрылғы. Ол оптикалық сигналды эквивалентті электрлік сигналға түрлендіреді. Егер оған жартылай өткізгіштің тыйым салынған аймағының енінен үлкен немесе оған тең энергиямен жарық толқыны түссе, онда электронды тесік жұптары пайда болады. Зарядтардың жұптары сәйкесінше электр өрісінің әсерінен анод пен катодқа қарай жылжиды, нәтижесінде ток пайда болады. Бұл ток фототок деп аталады және ол жартылай өткізгішке түсетін жарық қарқындылығына

пропорционалды. Фотодетекторларды фотоөткізгіштер мен фотодиодтарға бөлуге болады. Фотодиодтар әрі қарай металл-жартылай өткізгіш-металл типті фотодиодтар, Шоттки фотодиодтары, р-п гомоперациясы бар фотодиодтар және Р-п гетероперациясы бар фотодиодтар ретінде жіктеледі. Фотоөткізгіште жартылай өткізгіштің өткізгіштігі жарықтың әсерінен өзгереді. Егер жарық жартылай өткізгішке кедергі аймағының енінен үлкен немесе оған тең энергиямен түссе, валенттік аймақтағы электрон энергияны сіңіріп, өткізгіштік аймағынан секіреді. Өткізгіштік аймағындағы электрондардың концентрациясы артады, сондықтан өткізгіштік те артады. Осылайша, мещысу жағдайында сыртқы тізбектегі ток фототокқа пропорционалды түрде артады. Фотодиод керімещысу режимінде жұмыс істейді. Р-және n-аймақтардың түйіскен жеріндегі диодта сарқылу аймағы пайда болады, оның ені керімещысу кернеуі жоғарылаған сайын артады. Бұл аймақта бос заряд тасымалдаушылар жоқ, бірақ жылу энергиясының әсерінен электронды тесік жұптары өте аз болуы мүмкін. Сарқылу аймағындағы электр өрісінің әсерінен электрондар мен тесіктер сәйкесінше n-аймақ және р-аймақ бағытында жылжиды. Бұл токтың шамасы өте аз және ағып кету тогы немесе қараңғы ток деп аталады (көрінетін жарық болмаған кездегі ток). Бұл ток қоршаған ортаның температурасына, керімещысу кернеуіне және сыртқы сериялық кедергіге байланысты. Егер диодқа сәйкес толқын ұзындығының жарық толқыны әсер етсе, электрондар мен тесіктердің жұптары көбірек пайда болады және сыртқы тізбекте көбірек ток ағып кетеді. Бұл ток қараңғы ток пен фототоктың қосындысы болып табылады. Фототок диодқа түсетін жарықтың қарқындылығына пропорционалды [39]

Жарықты тиімді анықтау үшін фотодетектор кейбір қажетті сипаттамаларға ие болуы керек. Ол жоғары сезімталдықпен, жоғары кванттық тиімділікпен, жылдам жауап беру уақытымен және шудың төмен эквивалентті қуатымен спектрдің қажетті аймағында сезімтал болуы керек. Ол қажетсіз спектрлік диапазонда төмен шу тогына ие болуы керек. ZnO негізінен ультракүлгін сәулелерді анықтау үшін қолданылады. Моллоу 1940 жылы ZnO жұқа пленкаларының ультракүлгін фототүсірілімін бірінші болып көрді. ZnO диапазонының ені 3,4 эВ құрайды, бұл оны көрінетін және алыс сәулелермен салыстырғанда ультракүлгін сәулелерге өте сезімтал етеді. Дегенмен, белгілі бір толқын ұзындығы детекторын жасау үшін In, Al немесе магний сияқты материалдарды қосу арқылы жолақ Шири реттеуге болады. Ультракүлгін датчиктердің қолдану аясы кең. Олар ғарыштық техникада байланыс үшін және Қарулы Күштерде зымырандық шабуыл туралы ескерту және бағыттау жүйелері үшін қолданылады. Оларды озон қабатының мониторы ретінде қоршаған ортаны бақылау үшін және шығарындылар детекторы ретінде коммерциялық мақсатта пайдалануға болады. Ғарышта және әскери мақсаттарда қолданылатын материалдар термиялық, механикалық және химиялық тұрақты және жоғары радиациялық төзімділікке ие болуы керек. ZnO-бұл барлық қасиеттерге ие, сонымен қатар жоғары пайда мен жоғары жарық сезімталдығы бар тамаша материал. ZnO инфрақызыл және көрінетін аймақтарда іс жүзінде мөлдір, сондықтан ZnO негізіндегі ультракүлгін детекторлар Si негізіндегі ультракүлгін

детекторлармен салыстырғанда күңгірт токтың төмендеуін және ультракүлгін сәулелерге жақсы сезімталдықты көрсетеді.

Биосенсор

Биосенсор-бұл биологиялық реакцияны анықтайтын және оны эквивалентті электрлік сигналға айналдыратын түрлендіргіш. Биосенсорлардың көптеген маңызды қосымшалары бар, әсіресе денсаулық сақтау және тамақ өнеркәсібінде. Олар химиялық және биологиялық талдау үшін қолданылады. Олар сонымен қатар клиникалық талдаулар мен қоршаған ортаны бақылау үшін қолданылады. Биосенсорларды жасау үшін қолданылатын материалдар анықталатын элементтің биологиялық белсенділігі сақталуы үшін биоүйлесімді және улы емес болуы керек. Сезімталдықты арттыру үшін анықталатын элементтің үлкен беткі қабатын қамтамасыз ету қажет. Наноматериалдардың бетінің көлемге үлкен қатынасы және электрон мен фонон концентрациясы оларды биосенсорларға қолайлы етеді. ZnO өзінің биоүйлесімділігіне, уыттылығына және бактерияға қарсы қасиеттеріне байланысты биосенсорлар үшін жақсы таңдау болып табылады. ZnO жоғары изоэлектрлік нүктеге ие, сондықтан төмен изоэлектрлік нүктесі бар элементтерді оған электростатикалық өзара әрекеттесу арқылы да бекітуге болады. Биосенсор ретінде ZnO нанокұрылымдарын сутегі асқын тотығы, мочевина, ақуыз, глюкоза, адам иммуноглобулин G (IgG), ДНҚ (фосфинотрицин ацетилтрансфераза гені (PAT)), фенол, катехол немесе холестерин сияқты заттарды анықтау үшін пайдалануға болады [40].

2. Гидротермалды синтез әдісімен жұқа пленка алу

ZnO жұқа пленкалары шыны және кремний төсеніштерінде өсіріледі. Жұқа пленкаларды шыны, кремний төсеніштерінде алу үшін төсеніштер өте жоғары дәрежеде таза болуы керек. Ең алдымен төсеніштерді бірнеше этаптан тұратын тазалау сатыларын жүргізіп аламыз: «хромпик» ерітіндісінде майсыздандыру, 1 л концентрленген күкірт қышқылына (H_2SO_4) 50 г калий бихромат ($K_2Cr_2O_7$) 10-15 мин өңделіп, дистилденген суда 1-2 минут шайылады. Бұл май ластықтарын қосымша тотықтандыру және кейбір бейорганикалық заттардың еруі үшін жүргізіледі. Содан кейін, ультрадыбысты тазартқышта 5 минут тазаланып, қайтадан дистилденген суда шайып алынады. Одан кейін ерітіндіде қайнатып аламыз(1 сурет). Ерітіндіміз 200 мл сутегінің асқын тотығы (H_2O_2) және 50 мл аммиак (NH_4OH). Ыстық тотықты-аммиак ерітіндісі жақсы тотықтырғыш болып табылады және ол зиянды қоспаларды түзбейді [41].



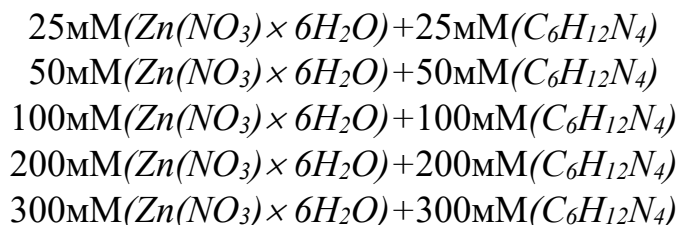
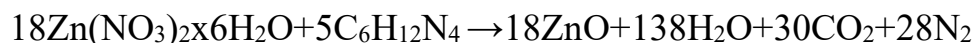
6 сурет – Синтез жасауға арналған магнитті айналдырғышы бар плитка

ZnO пленкаларын өсіру үшін алдымен төсеніштердің бетіне золь-гель әдісімен ZnO жұқа жабынды қабатын алу қажет, өйткені мырыш оксидінің жұқа жабынды қабаты болмаса гидротермалды әдіспен пленка өспейді.

Жұқа жабынды қабат центрифигурлеу әдісімен алынды. Төсеніш бетіне ерітіндінің бірнеше тамшысын тамызу арқылы алынады. Центрифуга беті мөлдір қақпақпен жабылып, 1 – 3 минут арасында 2400 айн/мин жылдамдықпен айналдырылды. Осы уақыт аралығында төсеніш бетіндегі ерітіндінің негізі этанол болғандықтан этанол ұшып кетеді, мырыш ацетатының жұқа қабаты қалады. ZnO – ның қабатын алу үшін, жұқа жабынды қабат отырғызылған кремний және шыны төсеніштері муфельді пеште 450°C температурада, 1 сағат бойы күйдірілді.

Гидротермалды синтездеу әдісі арқылы төсеніштердің бетіне нанопленкалар өсіру белгілі бір концентрация арқылы жүреді. Бірінші ерітінді дайындап алынды, мырыш нитраты ($Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$) және уротропиннің ($C_6H_{12}N_4$) қосындысы арқылы дайындалады. Ерітінді дайындауда мырыш нитраты ($Zn(NO_3)_2$) 50ммоль және уротропиннің ($C_6H_{12}N_4$) 50ммоль

концентрациясы керек. 1:1 қатынасы. Екі реагенттен жеке-жеке ерітінді жасаймыз. Ерітінді дайындағанда қоспалардың концентрациясы есептеліп алынды:

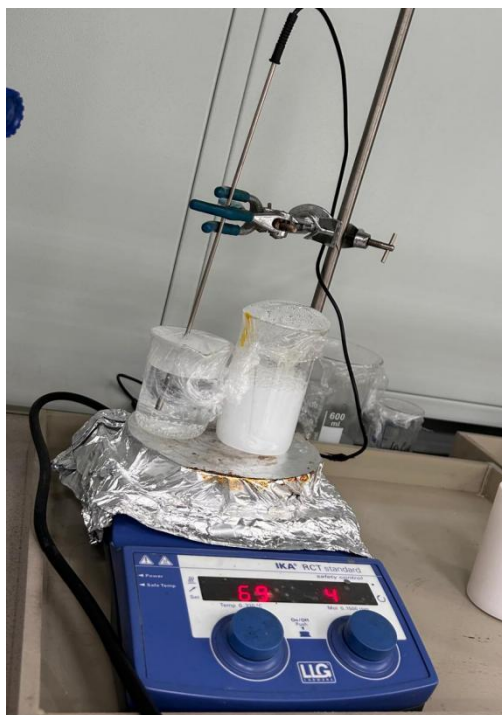


Ерітінді дайындауда мырыш нитраты ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 50ммоль және уротропиннің ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 50ммоль концентрациясы керек. Екі реагенттен жеке-жеке ерітінді жасаймыз. Екі ерітіндіні бірге қосып бір ерітінді жасаймыз. Кейін дайын ерітіндіні плиткаға қойып, магнитті араластырғышта араластырамыз (7 сурет).



7 сурет - Магнитті араластырғыш

Синтездеу әдістерінде қыздыруға арналған көптеген құрылғылар қолданылады. Мысалы, автоклав, муфель пеші және т.б. Біз гидротермалды синтездеу әдісінде 95°C төмен температурада өтетіндіктен, платада жасадық (8-сурет).



8 сурет - Гидротермалды әдіске қажетті қыздырғыш пеш

Жұмыс кезінде төсеніш тефлон ұстағыштарында стаканның қабырғасына тігінен орналастырып, плитаға қыздырылады.

Плиткаға қойып бетін жауып қоямыз, синтез 95°C 1 сағат уақытта жүргіземіз. Синтез болған соң, шыны және кремний төсеніштерін бірнеше рет дистерленген сумен шайып аламыз, содан кейін ультрадыбыстық ваннада тазалаймы (9 сурет).



9 сурет - Ультрадыбыстық ванна

Нәтижесінде, өсіп шыққан нанобіліктер талдауға жіберіледі. Талдау сканерлеуші электронды микроскопта жүзеге асырылады, яғни тәжірибелік жұмыста өсіп шыққан нанобіліктердің морфологиясын талдай аламыз.

3. НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУЛАР

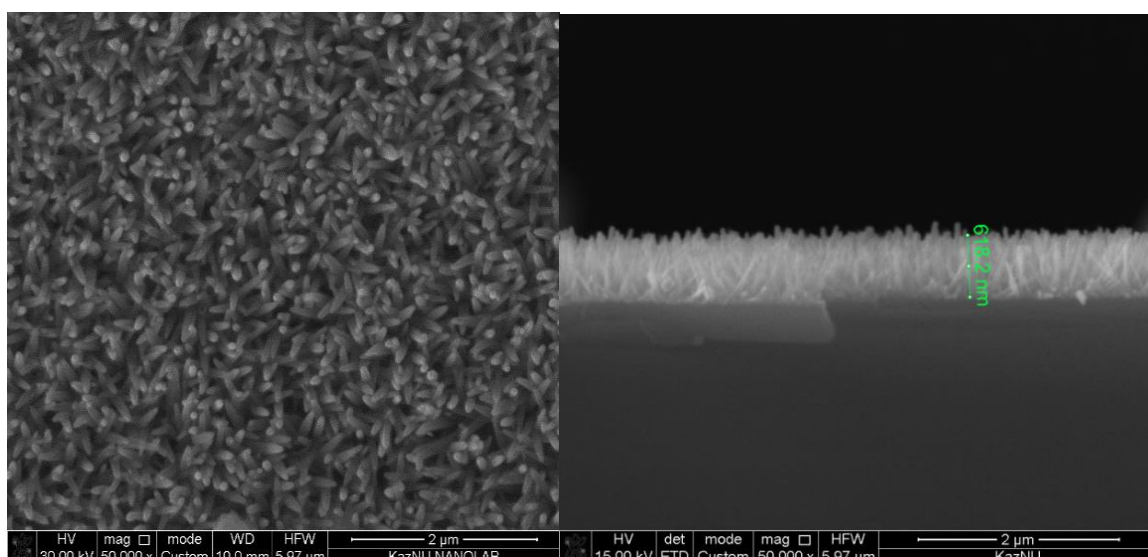
3.1. Гидротермалды синтездеудің шарттарында алынған цинк оксиді пленкаларының қасиеті

Гидротермалды синтез әдісімен мырыш оксидінің нанобіліктерінің массивін шыны және кремний төсеніштерінде алдық. Алдымен золь-гель әдісімен жабынды қабат алдым. Оны алдымен есептеулер жүргізіп, мырыш ацетатының $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 50мМ концентрациясын деиондалған суға қосып, магнитті араластырғышта араластырдық. Оны тазартылған шыны және кремний төсеніштеріне жағып, пеште $T=450^\circ C$ температурада қыздырып, 60 минутта ауада кептірдік.

Нанобіліктердің массивін алу үшін мырыш нитраты $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ және уротропин $C_6H_{12}N_4$ реагенттерін қолданылды. Мырыш нитратын және уротропинді бөлек деиондалған суда 15-20 минут магнитті араластырғышта араластырдық, содан кейін екі реагентті біріне-біріне қосып тағы да араластырдық. Бір қабатты шыны және бір қабатты кремний төсеніштері стаканның қабырғасына жабыстырылып қойылды. Технологиялық шарттарға өңдеу жүргізе отырып реагенттер әр түрлі концентрацияда алынды және $t = 1$ сағат, $T = 95^\circ C$ –та жүргізілді. Магнитті араластырғыштың айналуы минутына 2400 айн/мин құрады. Үлгіні суда бірнеше рет шайып, 5 минут ультрадыбыстық ваннада тазартып, кептіру пешінде кептірілді [42].

Мырыш нитраты $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ мен уротропиннің $C_6H_{12}N_4$ 25 мМ, 50 мМ, 100 мМ, 200мМ, 300мМ концентрациясына қажетті мөлшерлері есептеп алдық.

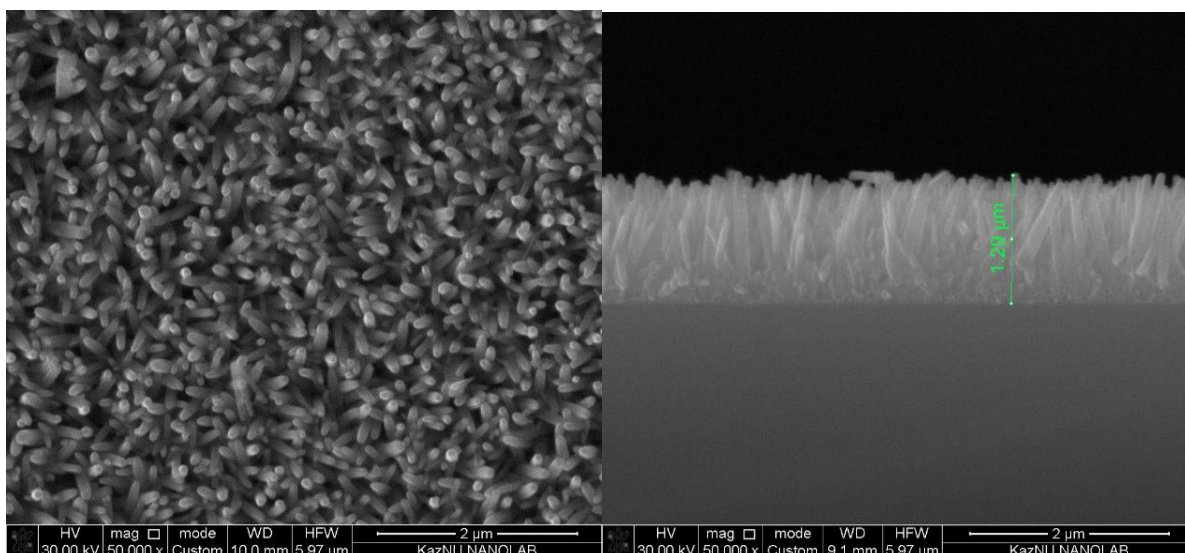
10-суретте Екі реагенттің 25 мМ концентрациясы кезінде, $t = 1$ сағатта, кремний төсенішінде өсірілген нанобіліктері көрсетілген.



10 сурет - ZnO нанобіліктерінің массивінің СЭМ бейнелері, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 25 мМ, $C_6H_{12}N_4$ 25 мМ, $T = 90^\circ C$, $t = 1$ сағ

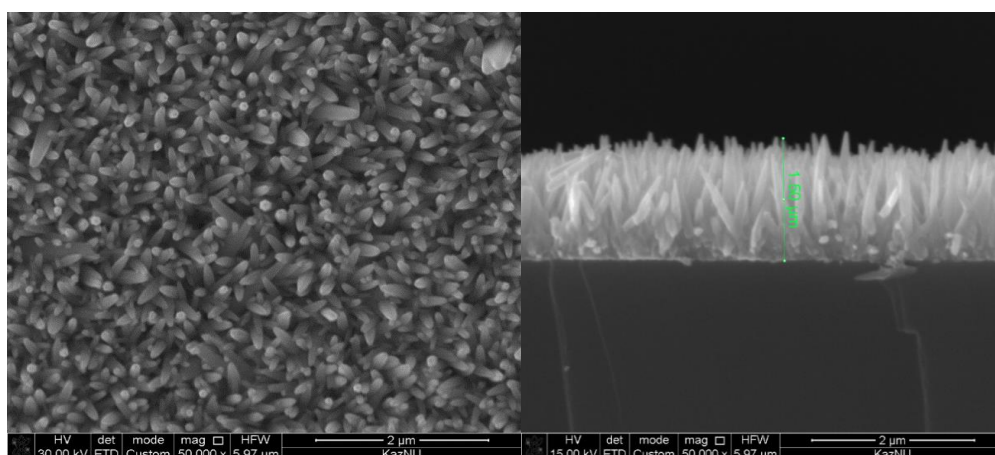
Реагенттердің концентрациясын 25 мМ етіп алғанда, нанобіліктердің ұзындығы 618 нм болды және өте жіңішке болып өскен. Бұл үлгі реагенттердің ең аз концентрациясында және 1 сағат ішінде алынғандықтан, ұзындығы төмендеу, жіңішке болып өскен.

Ал 11-суретте уақыт пен температураны өзгертпей, бірақ екі реагенттің концентрацияларын өзгертіп, яғни 50 мМ-ға арттырдық, нанобіліктердің жуандау және ұзын болып өсетіні байқалды. Демек, реагенттердің концентрациясын өзгерту нанобіліктердің өсуіне әсерін тигізеді.



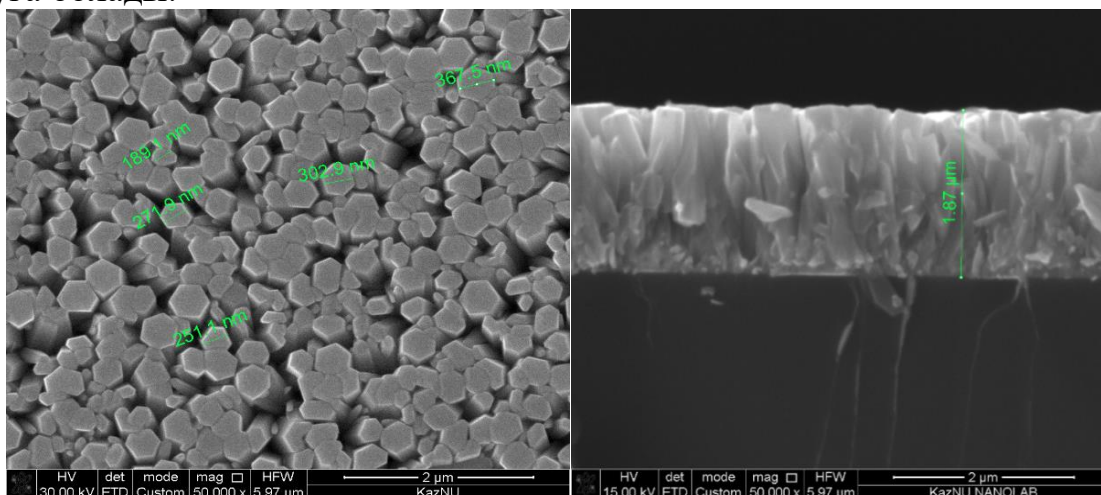
11 сурет - ZnO нанобіліктерінің массивінің СЭМ бейнелері, $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ 50 мМ, $C_6H_{12}N_4$ 50 мМ, $T = 90^\circ C$, $t = 1$ сағ

12 суретте екі реагенттердің концентрацияларын 100 мМ-ге арттырып, 1 сағатта реакция жүргізгендегі СЭМ бейнесі көрсетілген. Бұл жерде нанобіліктер өте ұзын, қалың болып өскен. Нанобіліктердің ұзындығы бірнеше нано емес 1,50 мкм-ға дейін жетті.



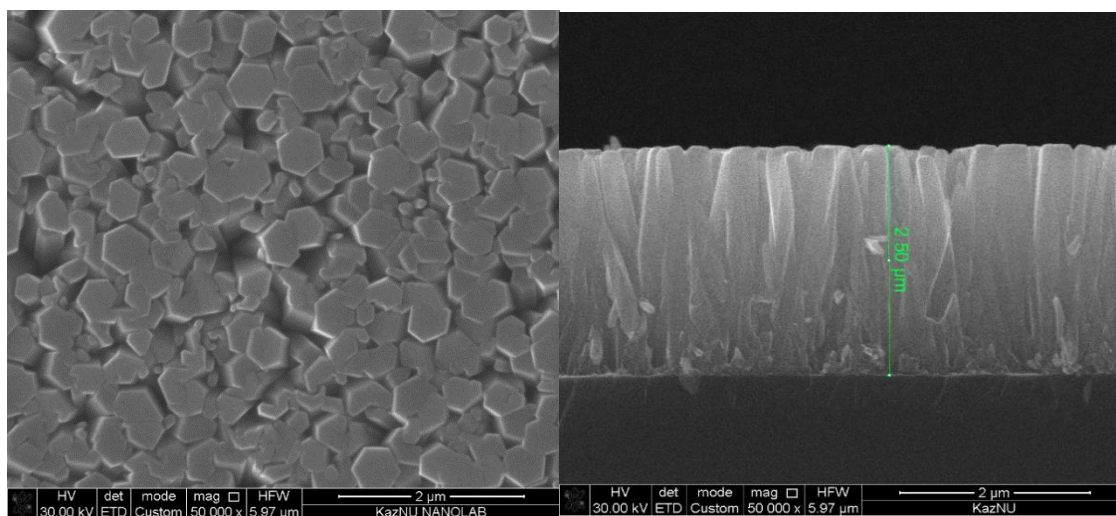
12 сурет - ZnO нанобіліктерінің массивінің СЭМ бейнелері, $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ 100 мМ, $C_6H_{12}N_4$ 100 мМ, $T = 90^\circ C$, $t = 1$ сағ

13-суретте мырыш нитраты $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ 200 мМ, уротропин $C_6H_{12}N_4$ 200 мМ, $T = 90^\circ C$, $t = 1$ сағ етіп алынды. Яғни, бұл жерде уақыт пен температура солай сақталып, екі реагенттің концентрациялары 200 мМ етіп алынды. Бұл бейнеден біз нанобіліктердің гексоганальды болып өскенін байқаймыз, және ұзын, жуан, нанобіліктер дегеннен наножабынға ұқсатуға болады. Себебі, гидротермалды синтездеуде реагенттердің концентрациясы артқан сайын олар нанобіліктер тұтастай бірігіп жабын түзеді деген қорытынды жасауға болады.



13 сурет - ZnO нанобіліктерінің СЭМ бейнелері, $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ 200 мМ, $C_6H_{12}N_4$ 200 мМ, $T = 90^\circ C$, $t = 1$ сағ

14-сурет реагенттердің концентрациясы 300мМ, температурасы бірдей, 1 сағат уақыттың ішінде жабынның қалыңдығы 2,5 мкм болды. Сондықтан, технологиялық параметрлерді әр түрлі шарттарында, нанобіліктер мен жабындардың өсу режимін байқауымызға болады.

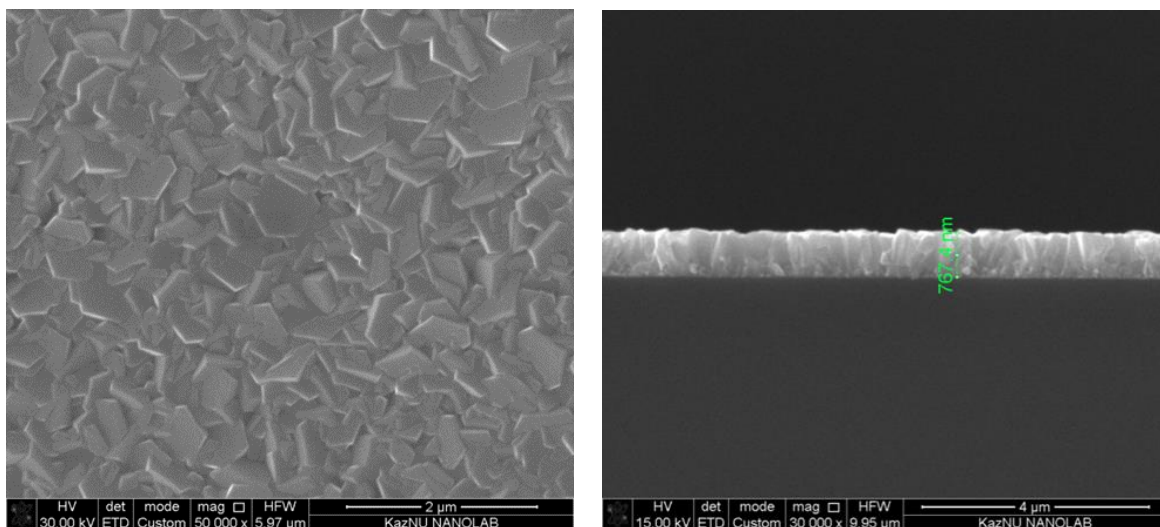


14 сурет - ZnO наножабындыларының СЭМ бейнелері, $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ 300 мМ, $C_6H_{12}N_4$, 300 мМ, $T = 90^\circ C$, $t = 1$ сағ

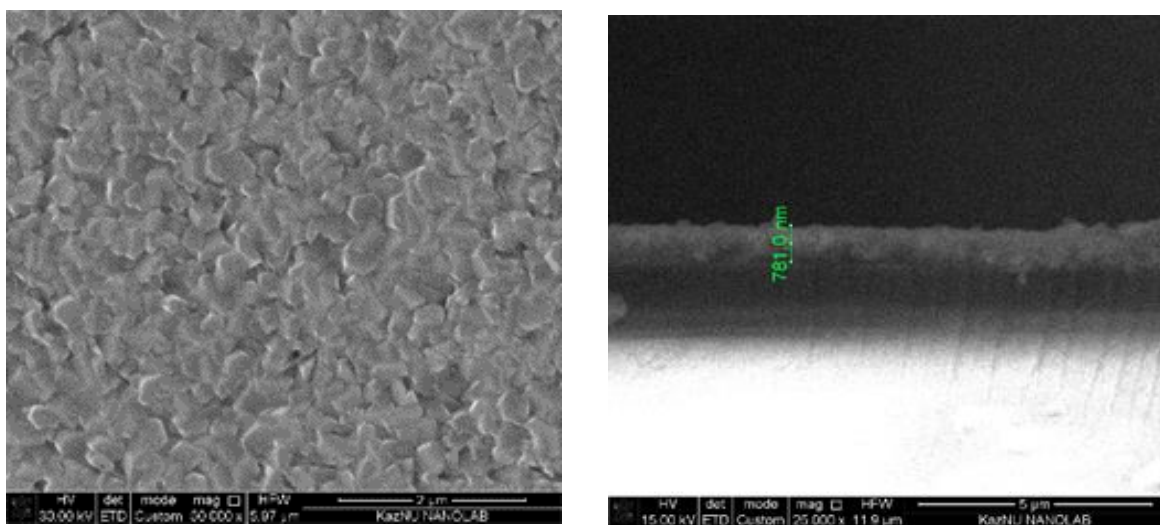
3.2 Гидротермалды синтезбен өсірілген ZnO нанокұрылымдарының морфологиясына алюминий және бормен легирлеудің әсері

ZnO нанокұрылымдарының морфологиясына мырыш нитратынан бөлек, тұздарды қосып (гидротермалды синтез кезінде легирлеу) өсіру үлкен әсерін тигізеді. Мысалы, 300 мМ концентрациядағы ерітіндіге алюминий хлоридінің AlCl_3 2 ат. % немесе бор қышқылының H_3BO_3 1 ат. % дейінгі мөлшерін қосып, тығыздығы жоғары жұқа жабындарды ала аламыз [43]. (15, 16-суреттер).

15 - суретте AlCl_3 2 ат. % дейінгі мөлшерін қосылғандағы СЭМ бейнесі көрсетілген. Бұл бейнеден наножабындардың қалыңдығы 767,4 нм болғанын байқадық.



15 сурет - 2 ат. % AlCl_3 қосылған 300 мМ концентрациядағы ерітіндіден өсірілген ZnO нанобіліктерінің СЭМ бейнелері, $T=95^\circ\text{C}$, $t=1$ сағат

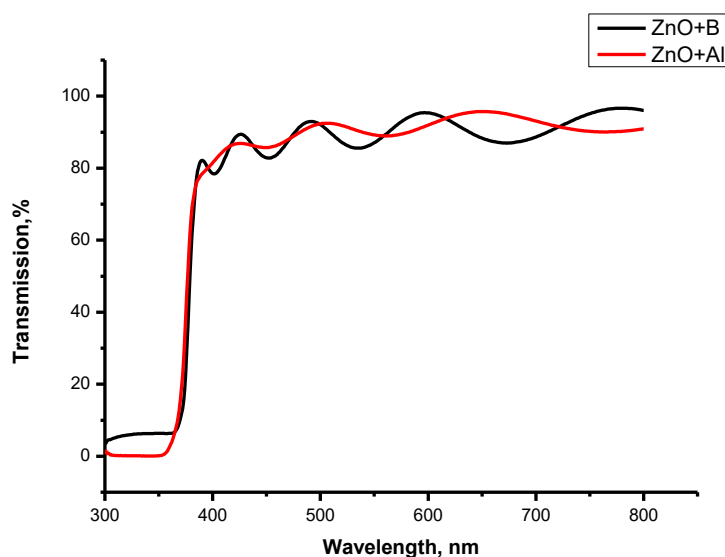


16 сурет - 1 ат. % H_3BO_3 қосылған 300 мМ концентрациядағы ерітіндіден өсірілген ZnO нанобіліктерінің СЭМ бейнелері, $T=95^\circ\text{C}$, $t=1$ сағат

Ал 16 - суретте ZnO нанокұрылымдарының морфологиясына H_3BO_3 1 ат. % дейінгі мөлшерінде легирленген бейнесі, оның қалыңдығы 781 нм болды.

Легирлеу нәтижесінде өсірілген жұқа жабындардың қалыңдығы легирленбеген таза ерітіндіден өсірілген нанокұрылымның қалыңдығынан аз болады. Сондықтан, ерітіндіге қосылған қоспалардың құрылымның өсуін төмендетуімен түсіндіріледі. Нанобіліктердің өсу жылдамдығы аз болғанымен, алюминий хлориді немесе бор қышқылын ерітіндіге қосу арқылы тығыз жабындардың түзілуіне алып келеді.

17-суретте ZnO наножабындарының алюминий және бормен легирленген гидротермалды синтез әдісімен алынған 300-800 нм диапазондағы өткізу спектрлері келтірілген. Өткізу және жұту спектрлерінде интерференциялық тербеліс жолақтарының болуы алынған жабындардың біртектілігінің жоғары екендігін көрсетеді. Легирленген ерітінділерден алынған ZnO жұқа жабындарының көрінетін диапазонда жарықты өткізу коэффициенті 90%-дан жоғары шамаға ие екені және оптикалық қасиеттері жоғарғы дәрежеде болатыны анықталды.



17 сурет - Бормен (1 ат. %) және алюминиймен (2 ат. %) легирленген гидротермалды синтезбен өсірілген ZnO нанокұрылымдарының өткізу спектрлері

ҚОРЫТЫНДЫ

Дипломдық жұмыста мырыш оксидінің қасиеттері, қолданылу аймағы, синтездеу әдістеріне әдеби шолу жасалды.

Дипломдық жұмыстың негізгі мақсаты синтездеудің оптималды технологиялық параметрлерін оңтайландыру болды. Негізгі синтездеу әдісі ретінде гидротермалды әдіс таңдалды. Әдістің ерекшелігі қарапайым және төмен шығынды, сулы ортада жоғары температурада жүргізілетін әдіс, арнайы қондырғылар мен вакуумды қажет етпейді.

Гидротермалды әдіспен негізгі реагенттердің әр түрлі концентрациясында ZnO пленкалары өсірілді. Алынған үлгілердің морфологиясы СЭМ зерттелді. СЭМ нәтижелерінен негізгі реагенттердің концентрациясы аз болғанда нанобіліктер түзіледі, ал негізгі реагенттердің концентрациясын арттырғанда тұтас пленка түзілетінін көруге болады. Реагенттердің концентарциясын 25 мМ етіп алғанда, нанобіліктердің ұзындығы 618 нм болды және өте жіңішке болып өскен, концентрацияларын 50 мМ–ға арттырғанда, нанобіліктердің жуандау және ұзындығы 1,29 мкм болып өсетіні байқалды. Концентрацияларын 100 мМ–ге арттырып, 1 сағатта реакция жүргізгенде, нанобіліктер өте ұзын, қалың болып өскен. Нанобіліктердің ұзындығы бірнеше нано емес 1,50 мкм-ға дейін жетті. Екі реагенттің концентрациялары 200 мМ етіп алынғанғанда, біз нанобіліктердің гексоганальды болып өскенін байқадық, нанобіліктер дегеннен наножабынға ұқсатуға болады. Олардың ұзындығы 1,87 мкм жетті. Реагенттердің концентрациясы 300мМ болған кезде, жабынның қалыңдығы 2,5 мкм. Технологиялық параметрлерді әр түрлі шарттарында, нанобіліктер мен жабындардың өсу режимін байқауымызға болады.

ZnO нанобіліктерінің морфологиясына алюминий және бормен легирлеудің әсері зерттелді. Қоспаға беттік белсенді элементті қосу нәтижесінде пайда болатын құрылымдық өзгерістер зерттелді. Жоғары сапалы легирлеу нәтижесінде синтездің ең жақсы сипаттамаларын қолданумен бірге визуалды өткізгіштігімен бірге мөлдір нанокұрылымдарды шығаруға болатындығы зерттелді. Өткізу және жұту спектрлерінде интерференциялық тербеліс жолақтарының болуы алынған жабындардың біртектілігінің жоғары екендігін көрсетеді. Легирленген ерітінділерден алынған ZnO жұқа жабындарының көрінетін диапазонда жарықты өткізу коэффициенті 90%-дан жоғары шамаға ие екені және оптикалық қасиеттері жоғарғы дәрежеде болатыны анықталды.

ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР

- ZnO** – Мырыш оксиді
ZnS – кадмий сульфиді
Zn(CH₃COO)₂ – Мырыш ацетаты
Zn(NO₃)₂ – мырыш нитраты
C₆H₁₂N₄ – уротропин
NaCl – натрий хлориді
MgO – магний оксиді
ZnCl₂ – мырыш хлориді
Si – кремний
NaOH – Натрий гидроксиді
GaN – галий нитридi
DEZ – диэтилцинк
АТФ – Аденозинтрифосфор қышқылы
ITO – индий-қалайы оксидінде
Mg – магний
AZO – алюминиймен легирленген мырыш оксиді (aluminum zinc oxide)
GZO – галлиймен легирленген мырыш оксиді (gallium zinc oxide)
A^{II}B^{IV} – Менделеев кестесіндегі 2 және 6 топтағы жартылай өткізгіш қосылыстары
КС – координациялық сандар
LECBD – төмен энергиялы кластерлік сәулелік тұндыру
ЭПР – электронды парамагниттік резонанс
SB – Шенфлис белгісі
ПВС – Поливинил спирті
CVD – Химиялық ваннаға тұндыру әдіс
SL – тұқым қабаты
МОСVD – металл-органикалық газдық фазадан химиялық тұндыру (metal-organic chemical vapor deposition)
CVD – газ фазасынан химиялық тұндыру (chemical vapor deposition)
СЭМ – сканерлеуші электронды микроскоп
LED – жарық шығаратын диодтар
OLED – органикалық жарық шығаратын диодтар

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Баринаова, Н. А., Кузнецов, А. Е., Попов, В. В. Применение оксида цинка в современных электронных устройствах // Журнал технической физики.– 2020. – Т.80. – № 4. – С.50-55.
2. Таревич, Ю. В. Исследование физико-химических свойств оксида цинка // Журнал наноматериалов и нанотехнологий. – 2019. – Т. 12. – С. 45-50.
3. Климов, Н. В. Проблемы и перспективы применения оксида цинка в различных отраслях // Технологии и материалы. – 2019. – Т. 8. – С. 49-55.
4. Журавлева, Л. А., Морозова, Н. В., Мальцева, Н. Н. Синтез и исследование структуры нитридов группы III // Физика и Химия Полупроводников. – 2021.– Т.54. – №4. – С.512-518.
5. Мищенко, Д. А. Структурные особенности оксида цинка и их влияние на свойства материала // Физика твердого тела. – Т.46. – № 8. – 2018. – С.92-95.
6. Алексеев, В. А., Иванов, Ю. В., Сидоров, А. В. Расчет термодинамических данных для оксида цинка // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 4. – С.465-478.
7. Johnson, A. Nanoparticle stabilization mechanisms in cubic structured matrices: a review // Nanotechnology Advances. – VOL. 18. – 2015. – PP. 112-125.
8. KR Ringer-Wink, Defects in Oxide Semiconductors // Zn, Journal of Materials Science. – VOL. 54. – №12. – PP. 567-578, 2020.
9. Гусев, А. И., & Гусева, Л. В. Оксид цинка: синтез, структура и свойства. // Российский химический журнал. – 2020. – Т.55. – № 1. – С. 85-94.
10. Бакланов, М. И. Электронная структура и дефекты в оксидах цинка и их влияние на электронные свойства. // Журнал физической химии. – 2021. – Т.84.– № 3. – С. 397-402.
11. Петров, Д. В., & Николаев, А. П. Анализ дефектов в структурах ZnO с использованием различных методов измерения. // Материалы и технологии. – 2020. – Т.49. – № 4. – С. 512-518.
12. С. Н. Henry and D. V. Lang, Nonradiative Capture and Recombination by Multiphonon Emission in GaAs and GaP // Phys. Rev. B. – VOL. 15. – № 2. PP. 989-1016, 2021.
13. Михайловская, Э. Л. и Павлов, Ю. И. ЭПР кислородных пулов в ZnO: влияние температуры и атмосферы отжига // Физика твердого тела. – Т.45. – № 3. – 2023. – С.527-533.
14. Li, Z., and Zhang, P. Delocalized Electron Interactions in Oxygen Pools of ZnO // Materials Science Forum. – VOL. 457. – № 5. – 2020. – PP. 235-240.
15. Kuznetsov, V. I., Zinc Oxide and Zinc Metal: Their Properties and Applications // Journal of Materials Science. – VOL. 28. – №14. – 2019. – PP. 3817-3825.
16. Smith, J. D., & Johnson, A. B. Crystal Structures of II-VI Compounds // Journal of Crystallography. – №3. – 2020. – PP. 59-65.
17. Г. Р. Браун, Д. Н. Р. Барнетт, Химическая кинетика реакций твердотельных поверхностей, издание 2. Оксфорд // Оксфордский университетский пресс. – 2020. – Т.45, № 8. – С. 80-84.

18. Smith, J. et al. Temperature Dependence of Electron Mobility in Zinc Oxide // Journal of Applied Physics. – VOL.72. – №.5. – 2021. – PP. 90-97.
19. Black, F., & Thompson, G. Применение метода Золь-Гель в синтезе наночастиц ZnO для различных применений // Журнал Нанотехнологий. – 2021. – Т.56. – № 8. – С.150-165.
20. Patel, S. et al. Influence of Precursor Concentration on the Chemical Sensing Properties of Sol-Gel Films // Sensors and Actuators B: Chemical.–VOL. 155. – №.1. – 2017. – PP. 234-245.
21. Garcia, M. Effects of Sol-Gel Method Parameters on Film Surface Modification // Journal of Chemical Engineering. – VOL. 22. – №.1. – 2021. – PP. 78-91.
22. Чжан, И., & Ван, Л. Развитие и оптимизация наноструктурных материалов для датчиков этанола // Журнал Нанотехнологических Исследований. – 2020. – Т.90. – № 3. – С. 98-101.
23. Smith, J. Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles: A Review // NanoTech Insights, 2017. [online] Доступно: www.nanotechinsights.com/hydrothermal-synthesis-nanoparticles-review
24. Lee, David. Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD). // CRC Press. – VOL. 22. – №.1. – 2019. – PP. 67-70.
25. Garcia, L., & Martinez, E. Оценка эффективности экстракции CBD при различных температурах и давлениях // Журнал биологической химии. – 2021.– Т.25. – № 1. – С. 56-68.
26. Smith, J. K. Ion Exchange Processes in Aqueous Solutions // Journal of Chemical Engineering. – VOL.45. – №.2. – 2022. – PP.112-125.
27. Иванов А.А., Петров Б.В. Фотоэлектрохимические приложения нанородов в солнечных технологиях // Журнал Фотоэлектрохимии. – Т.25. – № 3 (2019). – С. 112-125.
28. Lee, K., & Kim, D. Recent Developments in Chemical Deposition Methods // Surface Science Reports. – VOL. 38.– № 1. – 2017.– PP. 50-65.
29. Garcia, R., & Martinez, S. Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications // Materials Science Review.– VOL. 22.– №.3. – 2018. – PP. 205-22
30. Smith, J. K., & Johnson, A. B. Applications of Sol-Gel Processing in Materials Science // Journal of Materials Chemistry. – VOL. 25. – №.8. – 2020. – PP. 72-75.
31. Ахметов, Р. Гидротермальные процессы в геологии и народном хозяйстве // Москва: Наука. – 2019. – Т.20.– № 4.– С. 67-79.
32. Иванов, Г.А., & Смирнова, О.П. Применение метода МОСVD для получения гетероструктур в полупроводниковой электронике // Физика и техника полупроводников. – 2022.– Т.32. – № 4.– С. 87-92.
33. Иванов, А. А., & Петров, В. Б. Метод химического осаждения из газовой фазы в производстве полупроводниковых материалов // Москва: Издательство Техносфера. – 2018. – Т.24. – № 7. – С. 102-104.
34. Леонтьев Д.А., Кузнецов И.В. Применение метода МОСVD в производстве светодиодов: технологии и перспективы // Конференция по полупроводниковым материалам и технологиям (SMT). – 2020. – С. 78-85.

35. Иванов, А.А. Свойства тонких пленок оксида цинка и их применение в солнечных батареях // Журнал физики и технической химии.– Т. 25. – № 2.– 2019. – С.45-53.
36. Петров, А. В. Исследование структуры и свойств прозрачных проводящих оксидов. Вестник Московского университета // Серия 2: Химия. – 2020. – Т. 51. – № 2. – С. 125-131.
37. Кузнецов, Е. В. Программное обеспечение для анализа данных, полученных от газовых датчиков // Москва: Издательство "Электроника".– 2016.– Т.46. – № 9.– С. 94-103.
38. Светлов, И. Б. Основы лазерной техники // Москва: Наука. – 2020. – Т.34. – № 7. – С. 56-64.
39. Дмитриев, А. А. Фотодетекторы и их применение в оптической связи // Радио и связь. – 2018. – С.309– 312.
40. Иванов А.А. Биосенсоры: принципы работы и применение // Москва: Издательство "Наука"– 2022. – Т.44. – № 8. – С. 50-58.
41. Сидоров П.Н., Козлов Д.Г. Применение метода гидротермального синтеза для получения тонких пленок // Журнал химической физики. – 2021. – Т. 25.– № 2. – С.87-94.
42. Смирнова Е. Л., Козлов В. А. Исследование гидротермального синтеза пленок оксида цинка // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 78, № 2. – С. 210-223.
43. Лебедев Н.Н., Зайцева О.И. Химическое осаждение наноструктур ZnO с легированием бора для применения в солнечных элементах // Журнал физической химии. – 2019. – № 12.– С. 321-328