

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

Мырзабай Диас Мәлсұлы

«Золь – гель әдісімен мырыш оксидінің жұқа пленкаларын алу және олардың
қасиеттерін зерттеу»

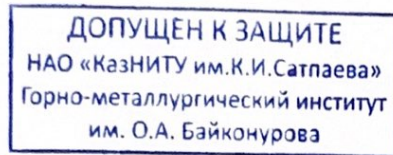
ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6B07207– 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

«13» мамыр 2024ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Золь-гель әдісімен мырыш оксидінің жұқа пленкаларын алу және олардың қасиеттерін зерттеу»

6B07207 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Орындаған:

Мырзабай Д.М.

Пікір беруші

PhD, қауымд. профессор

Абай атындағы ҚазҰПУ

Гілеуберді 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» шілде 2024ж.

Дипломдық жұмыс орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Мырзабай Диас Мәлсұлы

Тақырыбы: «Золь – гель әдісімен мырыш оксидінің жұқа пленкаларын алу және олардың қасиеттерін зерттеу»

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

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі "13" шілде 2024 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

- 1) Золь – гель әдісімен ZnO жұқа мөлдір пленкаларын алу;
- 2) ZnO морфологиялық және оптикалық қасиеттерін зерттеу.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

1. Мырыш оксиді (ZnO), золь-гель әдісі;
2. Тәжірибелік жұмыс жүргізу.




Ұсынылған негізгі атауы:

1. T. Thangeeswari, A. T. George, and A. Arun Kumar, "Optical prop. and FTIR studies of cobalt doped ZnO nanoparticles by simple solution method," 2016.
2. M. N. Zafar, Q. Dar, F. Nawaz, M. N. Zafar, M. Iqbal, and M. F. Nazar, "Eff. adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 713–725, 2019.

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	10.05.2024	
Тәжірибелік жұмыстар	Калкозова Ж.К., қау. профессор, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент	10.05.2024	
Нормоконтролер	Етиш Т.Е., техника ғылымдарының магистрі, ассистент	13.05.2024	

Ғылыми жетекшісі:

Тапсырманы орындаған
білім алушы:

Күні

 Калкозова Ж.К.

 Мырзабай Д.М.

« 13 » мамыр 2024ж.

**ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ
ШҚІРІ**

Дипломдық жұмыс

Мырзабай Диас Мәлсұлы

БВ07207 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Тақырыбы: «Золь-гель әдісімен мырыш оксидінің жұқа пленкаларын алу және олардың қасиеттерін зерттеу»

Мырзабай Диастың дипломдық жұмысы ZnO жұқа пленкаларын алу және олардың морфологиялық, оптикалық қасиеттерін зерттеу болып табылады.


Дипломдық жұмыс кіріспе, негізгі бөлім және қорытындыдан тұрады. Білімгер бірінші бөлімде мырыш оксидіне сипаттама беріп, қолданылу аясына және электрлік, оптикалық қасиеттеріне тоқталған. Мырыш оксиді оптоэлектрлік қондырғыларда жиі қолданылатын қалайы оксиді мен индий оксидіне балама материал болып табылады деп сипаттаған. Күн батареяларының қосымшаларында тұрақтылығына, жоғары өткізгіштігіне, электрондардың жоғары жақындығына және электрондардың тамаша қозғалғыштығына байланысты А2В6 қосылысы негізінде түзілген жартылай өткізгішті мырыш оксидінің артықшылығы қарастырылған. Сондай-ақ, ZnO қабықшаларын алудың әртүрлі әдістері қарастырылған.

Екінші және үшінші бөлімде білімгер өзі жасаған эксперименттік жұмыстары мен нәтижелерге тоқталған. Білімгер дипломдық жұмысында золь-гель әдісін қолданған. Шыны және кремний төсеніштерінің беттерінде ZnO – ның жұқа қабықшалары золь-гель әдісімен отырғызылған. Реагенттердің әр түрлі концентрацияларын пайдалану арқылы мөлдір ерітінді жасалып, сол ерітіндіден біртектілігі жоғары, мөлдір әрі өткізгіш жабындылар алынған. Алынған қабыршақтардың шағылу спектрлері UV-3600 (Shimadzu) спектрофотометрімен өлшенген. Шағылу коэффициенті ZnO – ның қабат саны артқан сайын төмендеуі байқалған. Оптикалық өткізу және жұту спектрлері Lambda 35 (Perkin Elmer) спектрофотометрімен өлшеніп, ZnO – ның жұқа қабыршақтарының жұтылу аумағы 360нм болатындығы анықталған. Шыны төсеніштерінде алынған қабыршақтардың морфологиясы DM 6000 M (Leica) оптикалық микроскопында өлшенген, ал кремний төсенішінде алынған жабындылардың морфологиясы мен құрылымы СЭМ-де зерттелген. ZnO– ның қабыршақтарының қалыңдығы қабат санына пропорционал екендігі және концентрациясы 0,22М – ден төмен ерітінділерден аса сапалы әрі беттік құрылымы біртекті қабыршақтар алуға болатындығы анықталды.

Дипломдық жұмыс толығымен аяқталған, стандартқа сай. Мырзабай Диас Мәлсұлы дипломдық жұмысын «өте жақсы» 90 (А-) деп бағалап, қорғауға жіберемін.

Ғылыми жетекші

ф.-м.ғ.к., қауымд. 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: Мырзабай Диас Мәлсұлы

Тақырыбы: Золь – гель әдісімен мырыш оксидінің жұқа пленкаларын алу және олардың қасиеттерін зерттеу

Жетекшісі: Калкозова Ж.К.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 10.5

2-ұқсастық коэффициенті (5): 5.4

Дәйексөз (35): 0.1

Әріптерді ауыстыру: 53

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 4

Ақ белгілер: 0

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.

СЫН-ШІКІР

Дипломдық жұмыс

Мырзабай Диас Мәлсұлы

6B07207- «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Тақырыбы: “Золь – гель әдісімен мырыш оксидінің жұқа пленкаларын алу және олардың қасиеттерін зерттеу”

Мырзабай Д.М. дипломдық жұмысы золь-гель әдісімен мырыш оксидінің жұқа пленкаларын алу және олардың оптикалық, морфологиялық қасиеттерін зерттеуге негізделген.

Дипломдық жұмыс кіріспеден, үш бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Дипломдық жұмыста оптоэлектроникада, газдық датчиктерде және сенсорларда, күн энергетикасында және күн элементтерінде, жылу элементтерінде және каталитикалық реакторларда, аккумуляторларда қолданылатын жартылай өткізгішті материалдарға, олардың қасиеттеріне, синтезделу жолдарына әдеби шолу жасалынған. Тәжірибелік бөлімде шыны және кремний төсеніштерінің беттерінде ZnO – ның жұқа қабықшақтары золь-гель әдісімен отырғызылған. Реагенттердің әр түрлі концентрацияларын пайдалану арқылы білімгер мөлдір ерітінді жасап, сол ерітіндіден біртектілігі жоғары, мөлдір әрі өткізгіш жабындылар алған. Алынған қабыршақтардың шағылу спектрлері UV-3600 (Shimadzu) спектрофотометрімен өлшенген. Шағылу коэффициенті ZnO– ның қабат саны артқан сайын сәйкесінше төмендегенін көрсеткен. Оптикалық өткізу және жұту спектрлері Lambda 35 (Perkin Elmer) спектрофотометрімен өлшеніп, ZnO- ның жұқа қабыршақтарының жұтылу аумағы 360 нм – ге сәйкес келетіндігі анықталған. Шыны төсеніштерінде алынған қабыршақтардың морфологиясы және құрылымы оптикалық микроскопта DM 6000 M (Leica) өлшеген, ал кремний төсенішінде алынған жабындылардың морфологиясы мен құрылымы СЭМ-де зерттелген.

Дипломдық жұмыстың нәтижесінде ZnO– ның қабыршақтарының қалыңдығы қабат санына пропорционал екендігі және концентрациясы 0,22M– ден төмен ерітінділерден аса сапалы әрі беттік құрылымы біртекті қабыршақтар алуға болатындығы анықталған.

ЖҰМЫСТЫҢ БАҒАСЫ

Д. Мырзабайдың дипломдық жұмысында кейбір стилистикалық қателіктер кездеседі, бірақ орындалған жұмысты барлық талаптарға сай орындалған білікті еңбек ретінде мақұлдауға болады. Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып Д. Мырзабай 90% (А-) «өте жақсы» деген

АННОТАЦИЯ

Бұл дипломдық жұмыста 3 кесте, 23 сурет, әдебиет атауларының 59 тізімі бар. Сонымен қатар, дипломдық жұмыс – бетті қамтиды.

Жұмыстың мақсаты: ZnO жұқа қабықшаларын золь – гель әдісімен алу, олардың морфологиялық және оптикалық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу нысандары: жұқа ZnO пленкалары.

Түйінді сөздер: Мырыш оксиді (ZnO), золь-гель әдісі, наноөткізгіштер, жабынды қабат.

Бұл дипломда нанокұрылымдық материалдарды синтездеу әдісімен алынған золь – гельдің жұқа ZnO пленкаларының өсуінің технологиялық жағдайларын өңдеу және олардың қасиеттерін зерттеу қарастырылады. Эксперимент барысында зерттеу жұмыстарын жүргізу үшін заманауи өлшеу жабдықтары пайдаланылды, оның ішінде: arium 611 di (SartoriusGroup) су тазарту жүйесі, spa225d – OCE аналитикалық таразы (SartoriusGroup), SNOL 8.2/1100 муфель пеші(SNOL), UV-3600 спектрофотометрі (Shimadzu), спектрофотометр Lambda 35 (Перкин эльмер), quanta 200i 3D сканерлеуші электронды микроскоп (FEI Company, АҚШ, 2008), DM 6000 m оптикалық микроскоп (Leica).

Жұмыс нәтижелері:

- Золь – гель әдісімен жұмыс барысында ZnO жұқа мөлдір пленкалары алынды;
- Алынған ZnO үлгілерінің морфологиясы мен оптикалық қасиеттері зерттелді.

АННОТАЦИЯ

Данная дипломная работа содержит 3 таблицы, 9 рисунков, 38 списков наименований литературы и изложена на 48 страницах.

Цель работы: получение тонких пленок ZnO золь – гель методом, исследование их морфологических и оптических свойств.

Объекты исследования: тонкие пленки ZnO.

Ключевые слова: Оксид цинка (ZnO), золь-гель метод, нанопроволоки, слой покрытия.

В этой дипломной работе рассматриваются обработка технологических условий роста тонких пленок ZnO полученных золь – гель методом синтеза наноструктурных материалов и исследование их свойств. В ходе эксперимента для проведения исследовательских работ были использованы современные измерительные оборудования, в том числе: система очистки воды ARIUM 611 DI (SartoriusGroup) , аналитические весы CPA225D – OCE (SartoriusGroup), муфельная печь SNOL 8.2/1100(SNOL), спектрофотометр UV-3600 (Shimadzu), спектрофотометр Lambda 35 (Perkin Elmer), сканирующий электронный микроскоп Quanta 200i 3D (FEI Company, АКШ, 2008), оптический микроскоп DM 6000 M (Leica).

Результаты работы:

- В ходе работы методом золь – гель были получены тонкие прозрачные пленки ZnO;
- Были исследованы морфология и оптические свойства полученных образцов ZnO.

ANNOTATION

This thesis contains 3 tables, 9 drawings, 38 lists of literature titles and is presented on 48 pages.

The purpose of the work: to obtain thin films of ZnO by sol – gel method, to study their morphological and optical properties.

Objects of research: ZnO thin films.

Keywords: Zinc oxide (ZnO), sol-gel adisi, nanotankishter, jabyndy kabat.

This thesis examines the processing of technological conditions for the growth of ZnO thin films obtained by sol – gel synthesis of nanostructured materials and the study of their properties. During the experiment, modern measuring equipment was used for research, including: ARIUM 611 DI water purification system (SartoriusGroup), CPA225D – OCE analytical scales (SartoriusGroup), SNOL 8.2/1100 muffle furnace(SNOL), UV-3600 spectrophotometer (Shimadzu), Lambda 35 spectrophotometer (Perkin Elmer), scanning electron microscope Quanta 200i 3D (FEI Company, AKSh, 2008), optical microscope DM 6000 M (Leica).

Results of the work:

- During the work, thin transparent ZnO films were obtained by the sol – gel method;
- The morphology and optical properties of the obtained ZnO samples were investigated.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1	Мырыштың химиялық элемент ретінде жалпы сипаттамасы.....	11
1.2	Мырыш оксиді және оның қолданылуы.....	12
1.3	Мырыш оксидінің жабынды қабатын алу әдістері	15
1.3.1	Золь-гель әдісі	15
1.3.2	CVD және PVD әдістері.....	19
2	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ.	28
2.1	Төсеніштерді тазалау кезеңдері	28
2.2	Золь-гель әдісімен ZnO жұқа жабынды қабаттарын алу	29
3	АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛҚЫЛАУ	32
3.1	Синтезделген үлгілердің құрылымдық қасиеттерін зерттеу	32
3.2	ZnO жұқа жабынды қабаттарының оптикалық қасиеті	35
	ҚОРЫТЫНДЫ	38
	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	39
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР	40

КІРІСПЕ

Қазіргі таңда металл оксидінің жартылай өткізгіш қабықшалары кеңінен зерттелу үстінде және оларға соңғы жылдары оптикалық және электрлік қасиеттеріне байланысты үлкен назар аударылуда. Металл оксидтерінің ішінде мырыш оксиді мөлдір өткізгіш оксидті пленкалардың рөліне жақсы үміткер болып табылады. ZnO (мырыш оксиді) оптоэлектрлік құрылғыларда қолдануға жарамды металл оксидті жартылай өткізгішті материал болып табылады. Бұл қазіргі кезде ең жиі қолданылатын қалайы оксиді мен индий оксидіне балама материал болып табылады. ZnO-ның тағы бір артықшылығы - ол наноөлшемді диапазондағы (нанокұрылымдар) әртүрлі құрылымдарға оңай синтезделеді. Бұл нанокұрылымдар газ датчиктері, биосенсорлар, ультракүлгін датчиктер, ультракүлгін лазерлер және жарықдиодты шамдар сияқты әртүрлі салаларда әлеуетті қолдануды тапты. ZnO нанокұрылымдарының пішіндері жұқа қабықшалы пішіндерге, әсіресе наноөлшемді құрылғыларға артықшылық береді. Сонымен қатар, ол жұқа қабықшалы пішінмен салыстырғанда жоғары меншікті бетті көрсетеді. ZnO газ датчиктері, күн батареялары, фотодетекторлар, жарық диодтары және лазерлік жүйелер және т.б. сияқты әртүрлі салаларда әлеуметтік қолдану үшін кеңінен зерттелген [1].

ZnO – ның өндірісте 3 түрлі структурасы кеңінен қолданысқа ие. 1D, 2D және 3D структуралары. Оларды жеке – жеке талдап, әрқайсысына қажетті методика таңдалынып алынады. Ғылыми тілде айтқанда, ZnO нанокұрылымдары өлшемі бойынша жіктеледі, мысалы, бір өлшем (1D), олар әдетте наноөткізгіштер, нанокұрылымдар және таспалар; нанопластиналар, нанокұрылымдар, нанокұрылымдар, наноконустар, наноконустар және нанокұрылымдар сияқты екі өлшем (2D); және үш өлшемді (3D). Соңғы уақытта нанолисттер мен нанопластиналар сияқты ZnO 2D құрылымдары катализден электроникаға дейінгі әртүрлі салаларда перспективалы әлеуетті қолданылуына байланысты назар аудартуда. Олар сондай-ақ әртүрлі өлшемдегі нанокұрылымдардың жаңа физикалық және химиялық қолданбаларын зерттеуге жақсы мүмкіндіктер береді.

ZnO материалдары, II–VI топтағы екілік құрама жартылай өткізгіштердің бірі, күн батареяларының қосымшаларында олардың тұрақтылығына, жоғары өткізгіштігіне, электрондардың жоғары жақындығына және электрондардың тамаша қозғалғыштығына байланысты қарастырылады. ZnO -ның күн батареялары үшін бірқатар артықшылықтары бар:

- Тұрақтылығы;
- Толерантты жарықтылық;
- Жоғары электронды мобильділік;
- Жоғары кондуктивтілігі;
- Жеңіл фабрикаттылығы.

ZnO материалдары 3,1–3,3 эВ диапазоны бар кең аймақтық жартылай өткізгіштер болып табылады, олар тек ультрафиолет аймағында жарықты сіңіреді. ZnO сонымен қатар көрінетін аймақта жарықтың сіңуін кеңейту үшін

бояғыш сенсублизаторлары, органикалық полимерлер және азжолақты жартылай өткізгіштер сияқты энергиясы аз материалдармен біріктірілуі мүмкін.

Ультракүлгін (УК) фотодетекция соңғы жылдары азаматтық және әскери қолданудың кең ауқымына байланысты үлкен назар аудару үстінде. Кең диапазонға, төмен бағаға, жоғары радиацияға төзімділікке және жоғары химиялық тұрақтылыққа байланысты ZnO ультракүлгін фотодетекторлар үшін ең перспективалы шешімдердің бірі болып саналады. Сонымен қатар, ZnO-ны магний элементтерімен легирлеу жолақ аймағын айтарлықтай реттей алады және әртүрлі кесілген толқын ұзындығы бар ультракүлгін фотодетекторларды алуға мүмкіндік береді. ZnO негізіндегі фотоөткізгіштер, Шоттки фотодиодтары, металл - жартылай, өткізгіш - металл фотодиодтары және p-N өтпелі фотодетекторлар әзірленуде. Соңғы бірнеше жыл ішінде әсерлі зерттеу жұмыстары өндіріске және ZnO негізіндегі ультрафиолет фотодетекторларының өнімділігіне жүргізілуде. Жақында ZnO негізіндегі ультракүлгін фотодетекторлар жоғары ультракүлгін көрінетін диапазонның контрастын, жоғары жылдамдықты және төмен шуды және Mg моль үлесін өзгерту арқылы 380 нм-ден 225 нм-ге дейінгі анықтау жиілігінің теңселуін жақсы көрсетті. Осы нәтижелердің барлығы ZnO негізіндегі ультракүлгін фотодетекторлар, әсіресе күнге соқыр ZnMgO фотодетекторлары үшін RF Спрейі, PLD, MBE және MOCVD өндірудің өте қолайлы әдістері екенін көрсетеді. Дегенмен, ZnO негізіндегі материалдар мен фотоқабылдағыштар технологиясы әлі толық жетілдірілмеген.

ZnO қабықшалары әртүрлі тәсілдермен өндіріледі. Айта кететін болсақ, импульстік лазерлік тұндыру, магнетронды шашырату, спрей пиролизі және золь-гель процесі сияқты әдістер. ZnO жұқа қабықтарының қасиеттеріне тек өндіру әдістері ғана емес, сонымен қатар термиялық өңдеу параметрлері, әсіресе термиялық күйдірудің әсері басымырақ. Сондықтан ZnO қабықшаларының микроқұрылымына, мөлдір қасиеттеріне және морфологиясына күйдіру процесінің әсерін зерттеу маңызды [2].

Алайда мен дипломдық жұмысымда золь-гель әдісімен кеңінен таныстырамын.

Зерттеу объектісі: ZnO жұқа жабындылары

Мақсаты: Золь-гель әдісімен ZnO жұқа пленкаларын алу.

Зерттеу әдістері: Оптикалық микроскоп, Сканерлеуші электронды микроскоп, Спектрофотометр.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Мырыштың химиялық элемент ретінде жалпы сипаттамасы

Мырыш – көгілдір түсті, салыстырмалы түрде балқитын (балқу температурасы 419°C) жылтыр күміс-ақ металл. Суық кезде мырыш сынғыш болады, бірақ $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$ қыздырғанда жұмсақ әрі иілгіш болады. Ең маңызды мырыш қорытпасы – латунь (мырыш пен мыс қорытпасы) Ежелгі Греция мен Египетте белгілі болған. Мырыштың жабық алтыбұрышты кристалды торы бар, оның қабаттары арасындағы қашықтық ұзартылған, бұл металды мыс пен күміске қарағанда тығызырақ етеді. Металдың төмен балқу және қайнау температурасы сыртқы ns-інің металл байланысына әлсіз қатысуын көрсетеді. Ол сынап және кадмий тобының мүшелерімен периодтық жүйенің 12 тобында және 4 периодында орналастырылған. Zn - 3d блок элементтерінің соңғы мүшесі.



1 сурет - Zn металының құрылымы [2].

Ол өтпелі металдардың анықтамасына сәйкес өтпелі металдардың құрамына кірмейді. Бірақ ұқсас қасиеттерге байланысты және ұтымды жіктеуді сақтау үшін мырыш әдетте өтпелі металдармен реакцияға түседі.

Мырыш жеткілікті жоғары химиялық белсенділікті көрсетеді және айқын қалпына келтіретін қасиетке ие, бірақ белсенділігі жағынан сілтілі жер металдарынан төмен. Бөлме температурасында оттегі атмосферасында мырыш оксидті қабықпен жабылғандықтан күңгірттенеді [2].

Сонымен қатар, жер қыртысында мырыш мысқа қарағанда біршама көп. Мырыш сульфиді (ZnS) және каламин (ZnCO_3) - ең көп таралған металл кендері. Басқа маңызды емес кендер - франклинит (ZnO , Fe_2O_3) және виллемит (Zn_2SiO_4).

Мырыш туралы фактілер:

- Жылтыр күміс металл, мырыш 3D блокқа жатады, бірақ олар d қабығы ішінара алынған қосылыстар түзбейді;
- Нашар экранға байланысты d электрондары ішкі ядроға тартылады. Мырыштың иондану энергиясы жоғарыда аталған фактілермен де түсіндіріледі;
- Үшінші Zn иондану энергиясы бірінші немесе екіншісіне қарағанда айтарлықтай жоғары, бұл d электрондарының күшті байланысын көрсетеді;

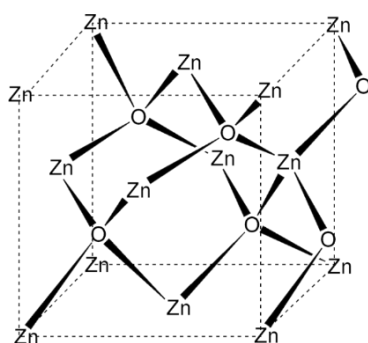
- Мырыш элементінің ең тұрақты және кең таралған тотығу дәрежесі +2 құрайды;
- Ол негізгі топқа немесе S-блок элементтеріне белгілі бір ұқсастықтарды көрсетеді ns² сыртқы электрондық конфигурация;
- Элемент өтпелі металға ұқсайды, өйткені ол аммиак, аминдер, галогенидтер және цианидтер сияқты әртүрлі лигандтармен бірнеше күрделі қосылыстар түзеді;
- Бірақ карбонил, нитрозил және олефиндер сияқты басқа күшті Пи-акцепторлы лигандтары бар кешендер белгісіз;
- Металл оттегімен, күкіртпен, фосформен және галогендермен оңай әрекеттесіп, көптеген қарапайым химиялық қосылыстар түзеді.

Мырышты электролиз арқылы алу

Электролиз процесінде кенді төменгі температурада (650 °C) күйдіру арқылы ZnSO₄ түзеді. Күйдірілген массаны сұйылтылған күкірт қышқылымен экстракциялайды және темір, алюминий және кремний диоксиді жойылғанша әк сүтімен өңдейді. Әрі қарай мыс пен кадмий шөгеді. ZnSO₄ ерітіндісі алюминий анодымен және катодты мырышпен жоғары токта таза металды алу үшін электролизденеді. Қазіргі уақытта металл арнайы жасалған домна пешінде өндірілуде. Кенді кокспен оксидке дейін күйдіреді, ол ыстық жарылыс кезінде буланады. Газ кенеттен салқындап, оны балқыған қорғасынмен толтырады. Сондықтан салқындаған кезде мырыштың асқын тотығуы шамалы болады. Мырыш металының сұйық түрі пеш камерасының түбінде жиналады. Ол 99% таза және вакуумды айдау арқылы одан әрі тазартылады.

1.2 Мырыш оксиді және оның қолданылуы

Мырыш оксиді (ZnO) - молекулалық формуласы бар Zn-тің қарапайым оксиді. ZnO ауада ZnS қыздыру немесе мырыш карбонатының термиялық ыдырауы арқылы түзіледі. Қалыпты температурада ол ақ болады. ZnO торынан оттегінің жоғалуы салдарынан сары түске боялып, Zn_{1+x}O сияқты стехиометриялық емес құрам түзеді. Бос тор нүктелері оларды сарыға айналдыру үшін көрінетін электромагниттік сәулеленумен қозғалатын электрондарды ұстай алады. Табиғаты амфотерлі және қышқылдарда еріп, Zn⁺² ионын түзеді. Табиғи түрінде ол марганец (Mn) және сары-қызыл түс беретін кейбір басқа қоспалардан тұратын цинкит минералы ретінде алынады. Кристалдық түрінде ол термохромды, ауа қатысында қызған кезде түсі ақтан сарыға өзгереді, ал салқындаған кезде ақ болады. Бұл суда ерімейтін амфотерлі оксид. Қышқылдар мен сілтілерде ериді.



2 сурет - Мырыш оксидінің құрылымы [3].

1 кесте - Мырыш оксидінің қасиеттері [3]

Мырыш оксиді	ZnO
Молекулалық массасы	81.406 г/моль
Тығыздығы	5.6 г/см ³
Қайнау температурасы	1.974 °C
Балқу темпкратурасы	1.974 °C

Мырыш оксидінің өндірісте алынуы:

1) Metallургиялық процесс

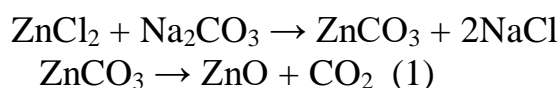
Мырыш оксидін алудың екі жолы бар:

- Тікелей процесс. Бұл процессті Сэмюэл Уэзерилл деген ғалым дамытты. Аталмыш процесс көмірдің қатысуымен мырыш кенін азайтуды қамтиды. Мырыш буы келесі қадамда сол реакторда тотығады. Бұл кезеңдердің екеуі де бір циклде орын алады.

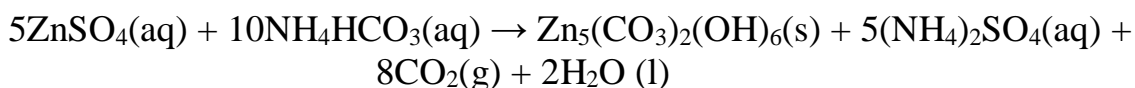
- Жанама процесс. 1844 жылы Леклер зерттеді және содан бері бұл процесс француз процесі деген атауға ие. бұл пеш процесінде мырыш металы 910⁰C температурада балқиды және буланады. ZnO мырыш буы мен оттегінің тікелей реакциясы нәтижесінде түзіледі. Мырыш оксидінің бөлшектері салқындатқыш түтік арқылы тасымалданады және сөмке секілді фильтрда жиналады.

2) Химиялық процесс

Мырыш оксидін алудың көптеген химиялық әдістері бар. Солардың бірі – механохимиялық процесс. Бұл әдіс ең оңай және ең арзан процесс болып табылады. Бұл процессте сусыз ZnCl₂ және Na₂CO₃, ZnCO₃ – пен әркеттеседі. Бұл ZnCO₃ мырыш пен CO₂ алу үшін 400 – 800⁰C температурада күйдіріледі.



Екінші химиялық әдіске бақыланатын тұнбалар процессін кіргізсек болады:





Мырыш оксидін ыдырауға дейін қыздырғанда улы түтін шығарады. Сонымен қатар, мырыш оксиді амфотерлік қасиет көрсетеді. Яғни, қышқылдармен әрекеттескенде мырыш тұздарын, ал сілтілермен әрекеттескенде цинк тұздарын түзеді. Жанама металлургияда дайындалған мырыш оксидінің рН = 6,95 – ке тең. Ал тікелей металлургияда дайындалған мырыш оксидінің рН = 7,37 – ге тең.

Мырыш оксиді (ZnO) арзан, уытты емес, жоғары термиялық тұрақтылық, фотосезімталдық, жақсартылған оптикалық қасиеттері және қоршаған ортаға зиянсыздығы сияқты тамаша физикалық қасиеттеріне байланысты үлкен қызығушылық тудырады [3,4]. Сондықтан ZnO адсорбция, бояу, косметика, суперөткізгіш және катализатор сияқты көптеген салаларда кеңінен қолданылады [5-10]. Тұрақты органикалық қосылыстардың ыдырауының тиімді фотокатализаторы [11-13] және катализатордың тірегі [14,16] бола отырып, ZnO белсенді түрлердің диффузиясын және электрондардың тасымалдануын қамтамасыз ету үшін жеткілікті құрылымдық аймақ пен морфологияға ие болуы керек [17]. Сол себепті де, мырыш оксидінің бірегей физикалық және химиялық қасиеттеріне қарай көп функционалды материал деп атауға болады. Материалтануда мырыш оксиді II-VI жартылай өткізгіштер тобына жатқызылады, оның коваленттігі иондық және коваленттік жартылай өткізгіштердің шекарасында орналасқан. Оның кең энергетикалық диапазоны (3,37 эВ), жоғары байланыс энергиясы (60 МэВ), бөлме температурасында жоғары термиялық және механикалық тұрақтылығы оны электроникада, оптоэлектроникада және лазерлік техникада кеңінен пайдалануға мүмкіндік береді [18,19]. ZnO-ның пьезо- және пироэлектрлік қасиеттері оны сутегі өндірісінде сенсор, түрлендіргіш, энергия генераторы және фотокатализатор ретінде пайдалануға мүмкіндік береді [20,21]. Қаттылығына және пьезоэлектрлік тұрақтылығына байланысты ол керамика өнеркәсібінде маңызды материал болып табылады және оның төмен уыттылығы, биоүйлесімділігі және биоыдырағыштығы оны биомедицина және экологиялық жүйелер үшін қызығушылық тудыратын материал етеді [22-24]. Наноцинк оксидінің құрылымдарының әртүрлілігі ZnO-ны нанотехнологияның көптеген салаларында әлеуетті қолданулары бар дамып келе жатқан материал ретінде жіктеуге болатындығын білдіреді. Мырыш оксидінің бір өлшемді (1D), екі өлшемді (2D) және үш өлшемді (3D) құрылымдары болуы мүмкін. Бір өлшемді құрылымдар ең үлкен топты құрайды, оның ішінде наностер, инелер, спиральдар, серіппелер және сақиналар, таспалар, түтіктер, белдіктер, сымдар және тарақтар. Мырыш оксиді нанопластиналар/наношиттер және наногранулалар сияқты 2D құрылымдар түрінде дайындалуы мүмкін [24,25]. Мырыш оксидінің үш өлшемді құрылымдарына бақ-бақ гүлін, қарды (снежинка), кірпі қылқан жапырақты және т.б. мысалдар келтіруге болады [26–29]. ZnO кез келген белгілі материалдың әртүрлі бөлшектер құрылымдарының ең үлкен массивтерінің бірін береді.

1.3 Мырыш оксидінің жабынды қабатын алу әдістері

Мырыш оксиді әртүрлі құрылымға және кең ауқымды қасиеттерге ие. ZnO алудың бұмен тұндыру, сулы тұндыру, гидротермиялық синтез, золь-гель процесі, микроэмульсиямен тұндыру әдістері бар.

Қазіргі уақытта ZnO нанокұрылымдарын немесе микроқұрылымдарын жасаудың көптеген әдістері бар. Мырыш буының тотығуы металл мырыш ұнтағын тигельге салып, оны пеште қыздыру керек. 419,53°C температурада ұнтақ сұйық күйде ериді, содан кейін мырыш буларына буланады. Мырыш буларымен әрекеттесетін және ZnO ине тәрізді кристалды құрайтын оттегі енгізіледі. Газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD) [57] — тұрақты қатты реакция өнімдері тұндырылатын қатты дененің қыздырылған бетінде бу тәрізді заттардың химиялық реакцияларын қамтамасыз ету үшін жылу, плазмалық разряд немесе ультракүлгін сәулелену сияқты энергия көздерін пайдаланатын тағы бір тәсіл. Бу-сұйық-қатты әдіс (VLS) [58,59] - ZnO нанокұрылымдарын өндірудің ең көп таралған процесі. ZnO өсу көздерін буландыру немесе ыдырату үшін жоғары температура қажет. Содан кейін катализатор және түзілген мырыш буы төмен балқу температурасымен қорытпа шығарады. Мырыш ZnO наносымдарын қалыптастыру үшін ауадағы оттегімен біріктірілмес бұрын қаныққан қорытпадан тұнбаға түседі. VLS синтезделген ZnO нано сымдары әдетте диаметрі катализатор бөлшектерінің өлшемімен анықталатын монокристалды болып табылады. Соңында, үлгіге негізделген әдіс сияқты әдістерді қолданады электропластика, CVD және золь-гель кеуекті алюминий субстратының, өсу матрицасының саңылауларында қажетті затты өсіру әдісі. Осы әдіспен алынған ZnO нанокұрылымдары поликристалды болып табылады. Монокристалды немесе поликристалды нәтижелерге қарамастан, ZnO құрылымдарын алудың көптеген әдістері жоғары температураны немесе үлкен шығындарды қажет етеді. Бұл жұмыста ZnO құрылымдарының әртүрлі формаларын алу үшін аз шығынды золь-гель әдісі ұсынылған.

Менің тереңінен зерттейтін әдіс тәсілім – золь-гель әдісі болып табылады. Қысқаша айтқанда, золь – гель процесі - бұл шағын молекулалардан қатты материалдарды алу әдісі. Бұл әдіс металл оксидтерін, әсіресе мырыш (Zn) кремний (Si) және титан (Ti) оксидтерін алу үшін қолданылады. Процесс мономерлерді дискретті бөлшектерден немесе торлы полимерлерден біріктірілген тордың (немесе гелдің) орынбасары ретінде әрекет ететін коллоидты ерітіндіге (зольге) айналдыруды қамтиды. Әдеттегі прекурсорлар - металл алкоксидтері. Золь-гель процесі керамикалық нанобөлшектерді алу үшін қолданылады.

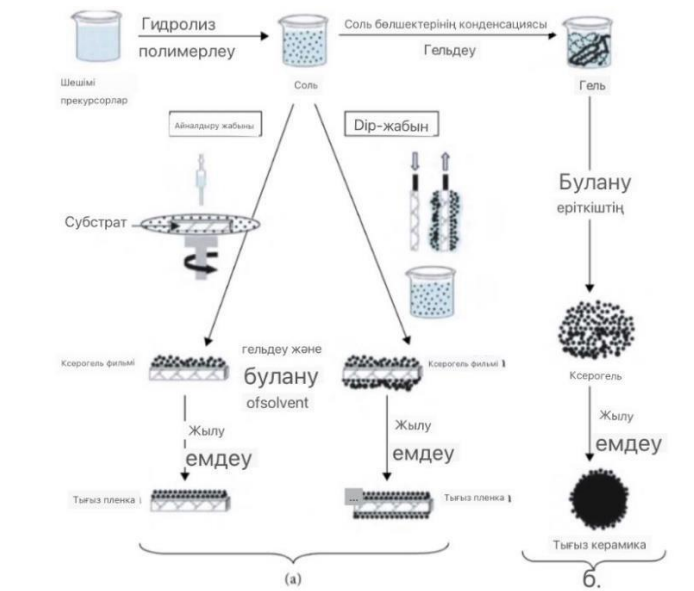
1.3.1. Золь-гель әдісі

Бүгінгі күні нанобөлшектерді алу және синтездеу үшін золь-гель әдісі (ерітінді әдісі), буды сығу әдісі, механикалық допинг әдісі немесе жоғары энергиялы түйіршіктермен соқтығысу әдісі, плазмалық әдіс, электрохимиялық әдістер қолданылады. Аталған әдістердің барлығы наноматериалдың үлкен

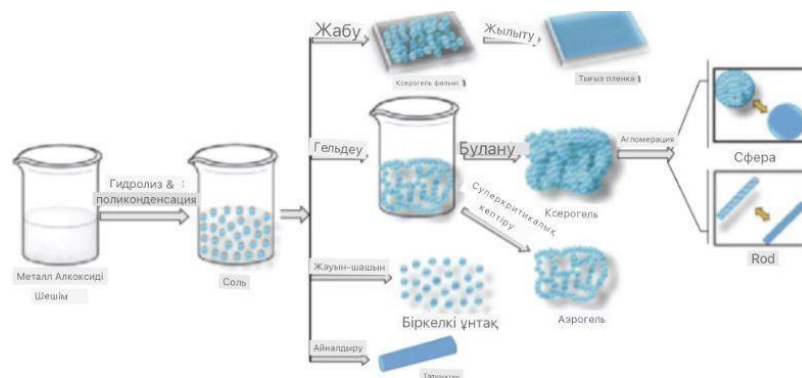
көлемін алу мүмкіндігіне ие болса да, золь-гель әдісі басқа қолданыстағы әдістерге қарағанда үлкен танымалдылыққа және өнеркәсіптік қолдануға ие [37-41]. Бірегей қасиеттері мен сипаттамаларына байланысты бұл әдіс өнеркәсіптік масштабта бірдей көлемдегі жоғары сапалы нанобөлшектерді алуға қабілетті. Бұл әдіс бір уақытта нанобөлшектердің екі немесе одан да көп түрін шығаруға қабілетті, яғни қорытпа өнімдері белгілі бір пропорцияда екі немесе одан да көп металл прекурсорларын (немесе металл оксидін) араластыру арқылы бір сатыда синтезделеді [41-43]. Әрине, плазмалық әдіс және электрохимиялық әдістер сияқты басқа әдістер бар, олар қорытпалардан жасалған бұйымдарды бір сатыда синтездеуге қабілетті, бірақ олардың золь-гель әдісінен басты айырмашылығы-золь-гель әдісінің өнеркәсіптік ауқымы [12-15]. Сонымен қатар, золь-гель әдісі өте жоғары тазалықтағы (99,99% тазалық) жоғары гетерогенді композиттерді алуға мүмкіндік береді [45-49]. Бұл әдістің дәстүрлі әдістермен салыстырғанда тағы бір артықшылығы - ондағы процестің төмен температурасы, бұл металл және керамикалық наноматериалдарды өндіруді 70-тен 320°C-қа дейінгі температура диапазонында мүмкін етеді [50]. Басқа аталған әдістер наноматериалды 1400-3600°C температура диапазонында алады [51-54]. Золь-гель процесі төменнен жоғары синтез әдісі болып табылады. Бұл процесте соңғы өнімдер бірқатар қайтымсыз химиялық реакцияларды орындау арқылы түзіледі. Бұл реакциялар кезінде бастапқы біртекті молекулалар (зольдер) гель деп аталатын шексіз, ауыр, үш өлшемді молекулаға айналады. Туберкулезді гелге айналдыру "тығыздау процесі" деп аталатын процесс арқылы жүзеге асырылады және ылғалды гелдің пайда болуына әкеледі. 1-інші өлшемді молекула саны прекурсордан аэрогельге дейінгі золь-гель процесінің әртүрлі кезеңдеріне шолу көрсетілген. Екілік немесе үшінші гибриді жүйелерді синтездеу үшін әртүрлі химиялық құрамы бар тұздардың қоспасы қолданылады [39-41]. Бастапқы тұздардың әрқайсысында ерекше реакция жылдамдығы бар [42-45]. Тұздардың реакция жылдамдығы рН, концентрация, еріткіш түрі және температура сияқты әртүрлі факторларға байланысты болып табылады.



3 сурет - Золь-гель процесінің әртүрлі кезеңдерінің схемасы: прекурсордан аэрогельге дейін [37-41]



4 сурет - Золь-гель үлгілерін синтездеу схемасы: а) коллоидты күлден синтезделген пленкалар; б) гелден синтезделген ұнтақ [37-41]



5 сурет - Золь-гель әдісімен жасалуы мүмкін процестердің түрлеріне және әр процестің өнімдеріне шолу[37]

Золь-гель синтез сұйық әр түрлі наноматериалдарды синтездеу әдісімен кең таралған. Ең алғаш Ван-Гельмонт 1640 жылы поликремний қышқылының гельдерін алу үшін, сода мен кремнезді балқыту арқылы, суда еритін масса дайындады. Қышқыл нәтижесінде, ақ аморфты масса бөлінісі пайда болды. Ал 1648 жылы Иоганн Глоубер поликремний қышқылының гелін сұйық әйнекке әртүрлі металл тұздарының әрекеті нәтижесінде алды. Ол бұл процессті түсіндіруге тырысқанымен, өнеркәсіптің ақсап тұрған шағында бұл мүмкін емес еді.

Материалдарды алу әдісінің золь-гель әдісі бастапқы компоненттердің ерітінділерінен гельдердің пайда болуының физика-химиялық процестерінен тұрады.

Золь-гель әдісі мынандай маңызды кезеңдерден тұрады:

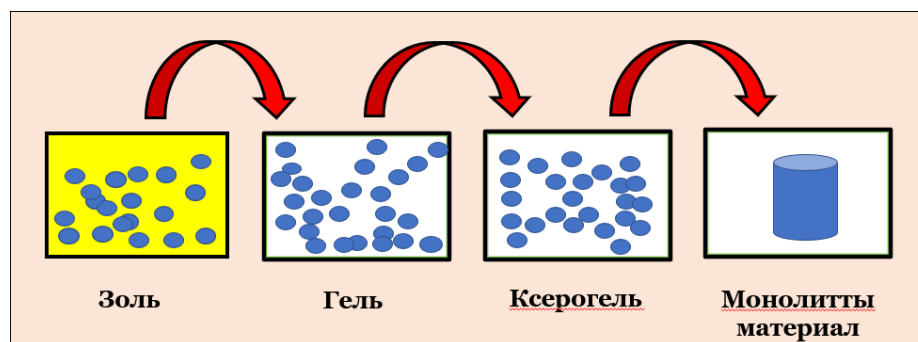
- 1) Коллоидты ерітінді жасау (золь);
- 2) Гельдің пайда болуы;

- 3) Гельді кептіру;
- 4) Гельді термо өңдеу және оның агломерациясы.

2 кесте - Коллоидты ерітінді жасау кезеңдері

Коллоидты ерітінді жасау (золь)	
Гельдің пайда болуы	Коллоидты ерітіндіден гедльдің пайда болуы оның тұрақсыздығымен, қарапайым жағдайда рН көрсеткішімен байланыстырылады. Гельге айналу процессінде бөлшекте көлемді сетка пайда болады және золь өзінің өтімділігін жоғалта бастайды. Зольден гель фазасына ауысу бірнеше секундтар мен бірнеше айларды қажет етуі мүмкін.
Гельді кептіру	Гельді кептіру процессі көлемді сеткаларды толтырып тұрған бөлшектер арасындағы кеңістікті жоюмен тікелей байланысты. Бұл кезеңде шикі гель шығынға ұшырап, қатты дене қалпына ене бастайды. Монолитты материалдарды синтездеу кезеңінде кептіру процессі маңызды рөл атқарады. Кептірілу барысындағы монолитты гельдерде көбірек қысым пайда болады, шытынау байқалады және монолитты үлгілер жойылады.
Гельді термо өңдеу және оның агломерациясы	Кептірілуден қалған компоненттерді, гельдерді температураны көтеру арқылы термо өңдеуге жібереді. Термо өңдеу процессі температураның бірден көтерілу кезінде золь-гель материалының шытынауын болдырмау керек [30].

Бұл процессті сызба түрінде келтірер болсам:



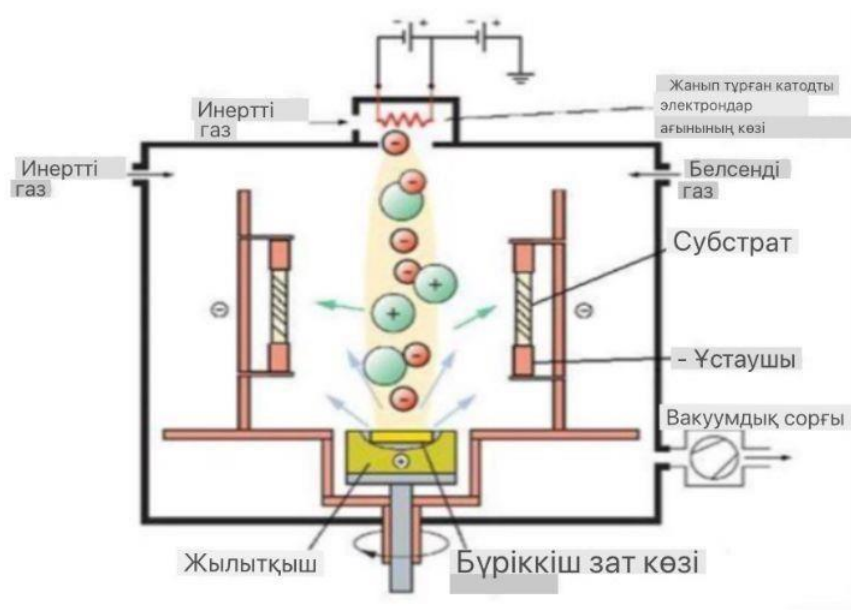
6 сурет - Золь – гель әдісінің кезеңдері [13]

Еріткіштердің табиғатына сүйене отырып, золь-гель процесі екі бөлікке жіктеледі: сулы және сулы емес золь-гель процестері [13]. Сулы золь-гель процесінде су реакциялық орта болып табылады, ал органикалық еріткіш сулы емес золь-гель әдісінде реакция ортасы ретінде пайдаланылады [55]. Бұл әдісте реагенттердің молярлық концентрациясы (мысалы, прекурсорлар мен қоспалар), ерітіндінің рН, термиялық өңдеу және нанокұрылымдардың морфологиясы мен өлшемін өзгерту үшін қолданылатын еріткіш түрі сияқты параметрлерді басқаруға болады [56]. Бұл процесте пайда болатын нанокұрылымдардың мөлшері мен пішіні біркелкі, сондықтан электрлік, оптикалық және магниттік қасиеттері жақсарады. Золь-гель әдісімен алынған материалдар бетінің көлеміне үлкен қатынасы бар, сондықтан оларды каталитикалық қосымшаларда қолдануға болады. Сонымен қатар, реакцияның төмен температурасы синтезделген жүйеде ақаулар мен бұзылуларды азайтады.

1.3.2. CVD және PVD әдістері.

Газ фазасын тұндыру әдістерін екі кіші топқа бөлуге болады: газ фазасын химиялық тұндыру (CVD) және физикалық газ фазасын тұндыру (PVD), осы кіші топтардың әрқайсысында бірнеше нұсқалары бар.

CVD әдісі - газ фазасынан химиялық тұндыру (ағылш. Chemical vapor deposition, CVD әдісі), химиялық реакция арқылы газ тәрізді немесе бу тәрізді прекурсорлардың қатты субстратына тұндыру әдісі. Реакция газ фазасында жүруі керек болғандықтан, егер қалыпты жағдайда олар сұйық немесе қатты агрегаттық күйде болса, бастапқы компоненттер алдымен булануы керек. CVD процесі негізгі өнім ретінде қатты зат түзеді және оларды реакция ортасынан оңай алып тастау үшін жанама өнімдер газ тәрізді болуы керек.



7 сурет - CVD әдісінің жүру механизмі[31]

CVD әдісінің айрықша ерекшелігі - субстраттың бүкіл бетін біркелкі жабатын жабындар мен пленкаларды қабаттастыру. CVD әдісімен кристалдар немесе ұнтақтар алуға болады. Ұнтақтар жағдайында тұндыру реакциясы субстрат бетінде емес, газ фазасының көлемінде жүреді. Бұл әдісті қолдана отырып, нанобөлшектерге дейін ұсақ ұнтақ түрінде синтетикалық қосылыстар алуға болады.

CVD синтезін жүргізуге арналған реакторлардың екі түрі бар: камераны жүйені қыздыратын пеш қоршап тұрған ыстық қабырғалы реакторлар және субстраттың өзі қызатын суық қабырғалы реакторлар.

Технологиялық қысым бойынша жіктеу:

- 1) CVD атмосфералық қысым процесі (APCVD);
- 2) Төмен қысымды CVD (LPCVD) процесі;
- 3) Ультра жоғары вакуумды CVD процесі (UHVCVD)

Будың физикалық қасиеттері бойынша жіктеу:

1) Сұйық/газ тәрізді аэрозоль (Aerosol Assisted CVD (AACVD)) көмегімен жабуға қажетті атомдар субстратқа тасымалданатын CVD әдісімен тұндыру;

2) CVD әдісімен тұндыру, онда материал сұйық және тікелей буландырғыш камераға енгізіледі (direct Liquid Injection CVD (DLICVD))

Негізді жылыту бойынша жіктеу:

1) Камераны сыртқы қуат көзімен қыздыратын CVD процесі, ал субстрат қыздырылған камера қабырғаларын сәулелендіру арқылы қызады (Hot Wall CVD);

2) CVD процесі, онда субстрат тікелей индукция немесе ток арқылы қызады. Камера қабырғалары бөлме температурасында (Cold Wall CVD)

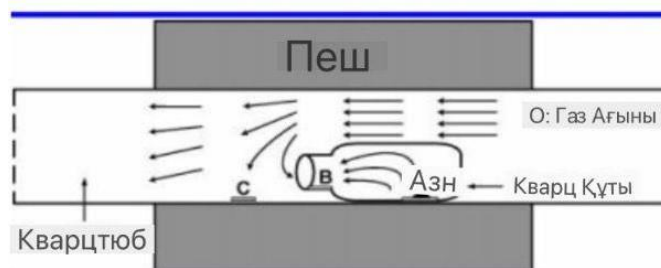
Плазмалық әдістер

- 1) Микротолқынды плазма CVD (MPCVD);
- 2) CVD-химиялық реакцияларды ынталандыру үшін плазманы қолданатын процесс (Plasma-Enhanced CVD (PECVD))
- 3) Атомдық қабатты CVD (ALCVD);
- 4) Газ фазасынан химиялық тұндыру (CCVD);
- 5) Газ фазасынан химиялық және физикалық тұндыру будандары;
- 6) Материалды оптикалық ыдырату арқылы процесті бастау.

Химиялық тұндыру әдісімен газ фазасынан керамикалық нанокұрылымдар, карбидтер және көміртекті нанотүтікшелер сияқты әртүрлі нанокұрылымдарды жасауға болады. Бұл әдістің жоғары жылдамдығының арқасында оны әртүрлі нанокұрылымдарды өнеркәсіптік жолмен алу үшін пайдалануға болады. Алайда, бұл әдістің кемшіліктері - бұл өте жоғары температураны қолданатындықтан, температураны құру және бақылау қиын.

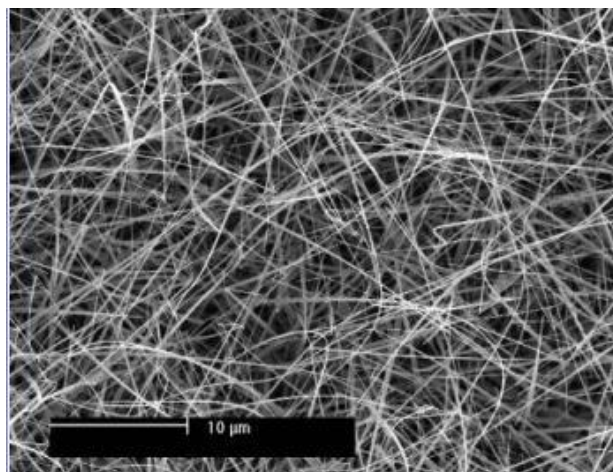
Жасалған температура градиенті осы әдіспен жасалған бөлшектер мен жұқа пленканың пішіні мен құрылымын бақылауды қиындатады және балқытылатын қабаттың соңғы сапасын төмендетеді. Сонымен қатар, CVD әдісінің энергия шығыны өте жоғары. CVD әдісінің газ фазасының физикалық тұндыру әдісінен (PVD) артықшылықтарының бірі оның арзандығы болып табылады.

Мысал келтірер болсам, бір мақалада n-типті ZnO наносымдарын CVD әдісімен синтездеу жүргізілген. Бұл әдісті қолдану арқылы синтез жағдайларының кеңістік вариациясы жасалынды, ал донорлар синтез процесі кезінде наносымдарға тікелей енгізілді. Наносымдар бу-сұйық-қатты дене өсу механизмі арқылы синтезделеді. Наносымдарды алу процесі көлденең орналастырылған кварц түтігінде жартылай өткізгіш пеште жүзеге асты. n-типті ZnO наносымдарына цинк пен оттегіні енгізгенде табиғи ақаулар пайда болады деген пікірлер болды. Сәйкесінше сол ақаулар 30-60 МэВ байланыс энергиясы бар донорлар болып табылады. Көбірек табиғи ақауларды орналастыру үшін кварц түтігіне кварц құтысы енгізілді. Бұл сәйкесінше мырышқа бай ортаны қалыптастыруға көмектеседі. Себебі, синтез 1 атм қысымда жүргізілді, құтыдағы цинк буының диффузиясының жылдамдығы әлдеқайда төмен болды, сол себепті құты ішіндегі мырыш буының концентрациясын ұстап тұрды. Бұл сұйытылған оттегі құрамында мырыштың жоғарғы концентрациясына жағдай жасады. Сыртына қарағанда, ішкі құтыдағы цинк буының концентрациясы төмендейді. Бұл дегеніміз, ZnO наноөткізгіштеріндегі көптеген табиғи ақаулардың қалуына «келеді. Сондай-ақ бұл бірегей мүмкіндік, сәйкесінше әртүрлі реакция жағдайларын жеңілдетеді.



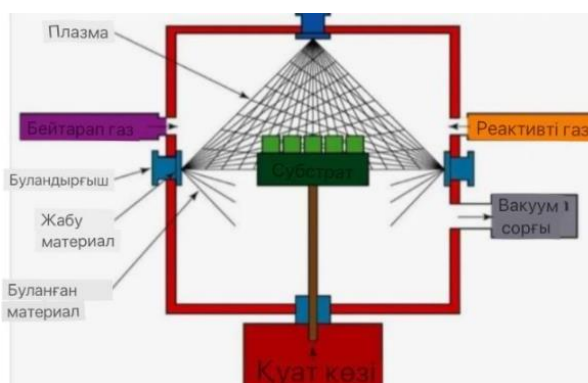
8 сурет - CVD жүйесіндегі пешке орналастырылған көлденең кварц түтігі схемалық кескіні. Синтез процесінде шағын кварц ыдысы кварц түтігінің ішінде мырыш буын ұстау үшін қолданылады [32].

Бұл процесстер жүргізілген соң, яғни синтезден кейін материалдың сипаттамаларына, соның ішінде электронды микроскопияға және электр тасымалын өлшеу процесстеріне көңіл аударылды. Мақсаты морфологияның өзгеруін тексеру және анықтау болды [32].



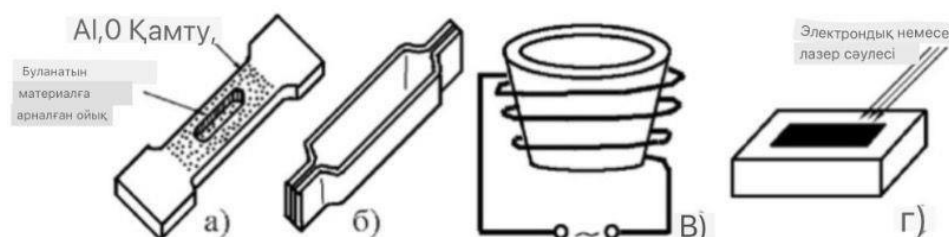
9 сурет - Кварц құтысының ішіндегі ZnO көрінісі [32].

Газ фазасының физикалық тұндыруы (PVD) — нанометрлік масштабта (1-100 нм) жұқа қабықшалы материалдарды өндіруге қабілетті "төменнен жоғары" принципіне негізделген динамикалық синтез әдісі. Газ фазасынан физикалық тұндыру кезінде материал балқу температурасынан жоғары қызады, содан кейін олар нысананың бетіне түседі. Ол мыналарды қамтиды булану, бұрку, лазерлік абляция арқылы немесе иондық сәуле немесе электронды сәуле арқылы бу фазасын құру.



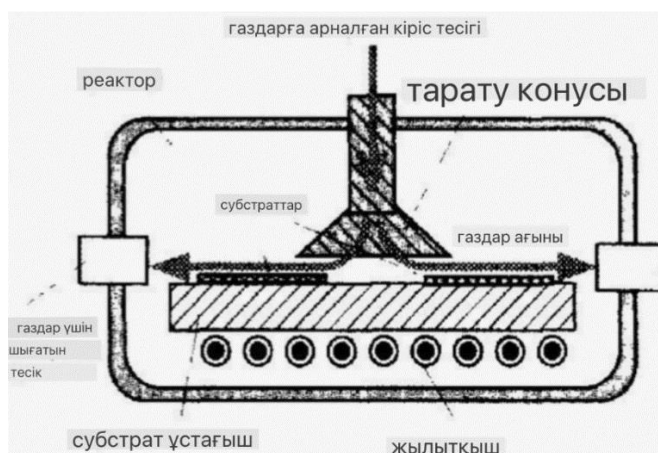
10 сурет - PVD әдісінің жүру механизмі[45].

Газ фазасын физикалық тұндырудың бірнеше түрі бар. Солардың бірі термиялық булану. Бұл әдіс атомдарды алу үшін балқу температурасынан жоғары қыздыруды қамтиды. Газ фазасынан физикалық тұндыру әдістерін қолдана отырып, балқу температурасы төмен бір элементті, көбінесе металды наноматериалдарға айналдыруға болады. Дегенмен, балқу температурасының айырмашылығына байланысты екі түрлі материалдың дәйекті комбинациясын алу қиын. Қатты және сұйық заттар буланып, бу түзуі мүмкін. Бөлшектер салқындату процесінде қаныққан будың пайда болуы мен конденсациясы нәтижесінде пайда болады.



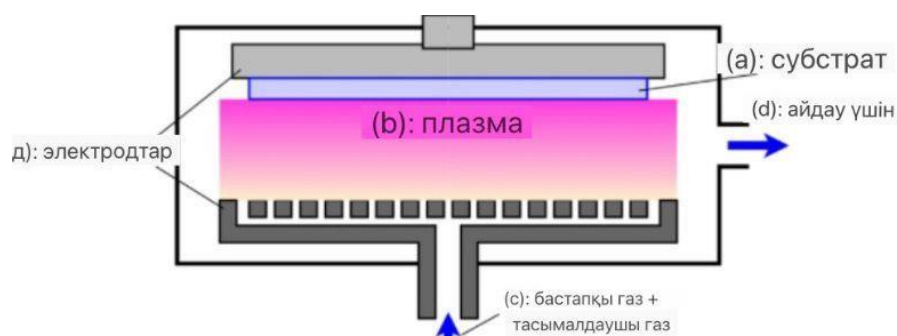
11 сурет - Термиялық булану түрлері: а) қорғаныш жабыны бар металл парақтан жасалған буландырғыш; б) қайық түріндегі металл буландырғыш; в) сыртқы қыздыру элементі бар керамикалық тигель; г) лазер немесе электронды сәуленің булануы[46].

Газ фазасынан физикалық тұндыру әдісімен бүрку тәсілі. Бүрку - бастапқы материалды энергетикалық иондармен бомбалау арқылы атомдарды шығару арқылы жоғары балқу температурасы бар материалдарды тұндыру процесі және наноматериалдардың пайда болуына әкеледі. Буланудың басқа әдістерімен салыстырғанда, бүрку пленканың стехиометриялық бақылауын жақсартады. Сонымен қатар, термиялық булану әдісімен бу фазасын алу мүмкін емес керамика сияқты жоғары балқу температурасы бар отқа төзімді материалдарды бүрку әдісімен тұндыруға болады. Бұл әдістің басты кемшілігі-мақсатты материалдарда болатын тегіс қоспаларды тұндыру. Нәтижесінде, бүріккіш пленкалар буланған пленкалармен салыстырғанда ластануға сезімтал.



12 сурет - Газ фазасынан физикалық тұндыру әдісімен бүрку[46]

Газ фазасынан электронды сәулелік физикалық тұндыру. Катодты сәулелік булану - бұл газ фазасынан тұндырудың физикалық әдісі, нәтижесінде пленка тұндырылады. Бұл әдісте көзден пайда болатын жоғары энергиялы электрондар шоғыры (әдетте жіп) нысанаға бағытталған. Бұл электронды сәулелер оған соғылған кезде атомдар мақсатты бетінен буланып, энергияны электронды сәуледен бетіне жібереді. Содан кейін, вакуумдық ортада бұл жұптар қозғалады және нысананың үстінде орналасқан субстратқа орналасады. Вакуумдық жағдайлар будың орташа еркін жүруін арттыру арқылы материалдың тиімді тұндырылуына ықпал етеді.

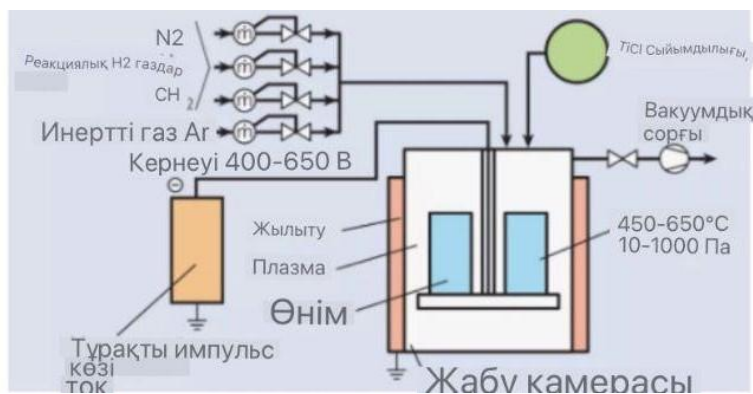


13 сурет - Газ фазасынан электронды сәулелік физикалық тұндыру[31]

Инертті газ конденсациясы. Термиялық буланумен инертті газ конденсациясы әдетте металл және металл оксиді наноұнтақтарды жақсы анықталған және

тар өлшемді бөлу. Бұл әдіс металды булану үшін төмен қысымда және жоғары вакуумда (UHV) инертті газды, әдетте гелийді пайдаланады. Буланатын бөлшектер инертті газ (гелий) молекулаларымен соқтығысқанда, олар кинетикалық энергиясын жоғалтады, нанобөлшектердің кластеріне біріктіріледі. Бөлшектер салқын саусаққа қойылады, содан кейін олар сыдырылады және олардың агломерациялануын болдырмайтын *in situ* тығыздау құрылғысына тасымалдамас бұрын шұңқырға жиналады. Металл нанобөлшектерінің тотығуын болдырмау үшін бөлшектерді қырып алу және біріктіру ультра жоғары вакуумда жүзеге асырылады.

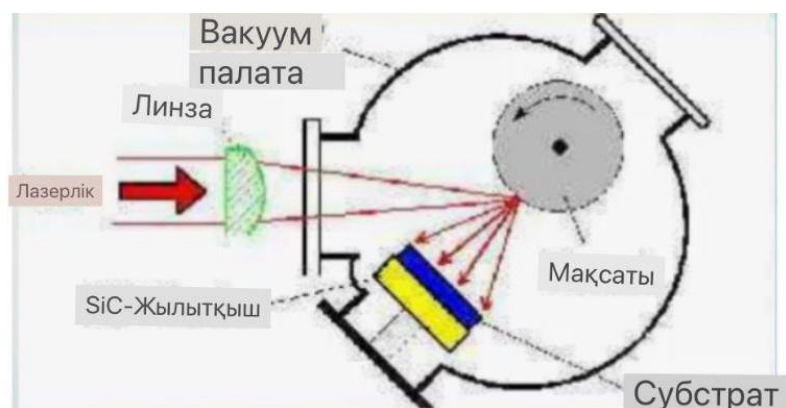
Синтезделген бөлшектердің мөлшері реакция жағдайларына байланысты, мысалы, инертті газ қысымы, газ құрамы, булану жылдамдығы және т.б. Сонымен қатар, конденсация кезінде нуклеация, коалесценция және бөлшектердің өсуі үлкен мөлшерде шағын өлшемді бөлшектердің пайда болуының негізгі факторлары болып табылады. Бұл техниканың басты артықшылықтарының бірі - ол шамамен 60 г/сағ жоғары өнімділікті және 75% өнімділікті көрсетеді.



14 сурет - Инертті газ конденсациясы[31]

Лазерлік абляция. Лазерлік абляция - өте қысқа уақыт ішінде көпкомпонентті материалдардың компоненттерін біркелкі булану арқылы булануды бақылауды қамтамасыз ететін басқа физикалық бу тұндыру әдісі. Бұл әдісте мақсатты материалдардың бетіне бағытталған, жоғары қарқынды импульстік лазер сәулесі түседі, нәтижесінде атомдар немесе атомдар кластерлері буланады. «Абляция жылдамдығы» термині көбінесе әрбір лазерлік импульс арқылы нысанадан алынған/алып тасталатын жалпы массаны білдіреді.

Иондық газ конденсациясымен біріктірілген лазерлік абляция көп құрамды нанокристалды материалдардың көп мөлшерін синтездеудің қызықты әдісі болып табылады. Лазерлік импульс әсерінен әлсіреген атомдар бұл процесс кезінде гелий газымен соқтығысып, кинетикалық энергиясын тез жоғалтады. Иондық газ конденсациясымен біріктірілген лазерлік абляция көп құрамды нанокристалды материалдардың көп мөлшерін синтездеудің қызықты әдісі болып табылады. Лазерлік импульс әсерінен әлсіреген атомдар бұл процесс кезінде гелий газымен соқтығысып, кинетикалық энергиясын тез жоғалтады. Ақырында олар шағын нанокристалды кластерлердің бұлтына айналады. Сонымен қатар, нанобөлшектердің синтездеу жылдамдығы абляция жылдамдығына, инертті газдың табиғатына, материалдың табиғатына және т.б. байланысты. Инертті газ конденсациясы бар лазерлік абляция арқылы нанобөлшектерді синтездеу бойынша көптеген зерттеулер хабарланды.



15 сурет - Лазерлік амбляция түсіндірмесі[31].

Сымның жарылысы. Сымды жару деп аталатын физикалық бу тұндыру әдісі металл сымдарды жару үшін жоғары кернеуді пайдаланады. Нанобөлшектер камера ішінде пайда болған газ тәрізді атомдар мен молекулалардың конденсациялануы арқылы синтезделеді. Қоршаған ортаны, құрамды және вакуумдық химияны дұрыс басқара отырып, камераның ішінде нитридтер, оксидтер және т.б. сияқты әртүрлі металл нанобөлшектерінің туындыларын шығаруға болады [31].

CVD және PVD әдістерінің айырмашылықтары

Екі процесс субстрат материалдарында жұқа пленкалар жасаса да, PVD және CVD жабындарын қолдану әдістері бір-бірінен айтарлықтай ерекшеленеді:

Қаптау процесі PVD мен CVD арасындағы негізгі айырмашылық болып табылады. Газ фазасынан физикалық тұндыру сұйық бастапқы материалды газға айналдыру үшін физикалық реакцияларды пайдаланады. Содан кейін материал субстрат бетінде жұқа қабат ретінде қатты күйге оралады.

Бу фазасынан химиялық тұндыру химиялық реакциялар арқылы жұқа қабықшалар жасайды. Полимерлену және қаптау фазалары бір уақытта жүреді, бұл әртүрлі қолданбалар үшін әртүрлі мономерлердің сополимерлерін жасауға мүмкіндік береді [33].

PVD және CVD жабындарын қолдану процестері де негізді қаншалықты жақсы жабатындығымен ерекшеленеді. PVD жабын субстратының бүйірлерінде және артқы жағында жақсы жұмыс істемейді, ал CVD әдістері тегіс емес беттерде біркелкі жұқа қабат алуға мүмкіндік береді.

Екінші ерекшелік әдістердің температурасы болып табылады. PVD тұндыру салыстырмалы түрде төмен температурада, Цельсий бойынша 450 градусқа дейін жүреді. CVD тұндыру үшін 900 градус Цельсийден жоғары температура қажет [34]. Жоғары температураға байланысты CVD процесі көбінесе жабылған бетті жоғарыда айтып кеткендей, термиялық өңдеуді қамтиды.

PVD әдісі субстраттың жоғары температураға және абляцияға төзімділігін жақсартып алады, шыны және сәндік жабындар, диффузиялық кедергілер және аэроғарыштық техника үшін өте қолайлы. Ал жоғары температуралы CVD процесі тамаша тазалығы мен біркелкілігі бар жұқа пленкаларды жасайды. Қолдану салаларына қорғаныс қабаттары, жартылай өткізгіштер және т. б. кіреді [33].

Бұл екі әдістің, нақтырақ айтқанда CVD-дің PVD-ден айырмашылықтарына тоқталар болсам:

- Қолданудың әртүрлілігі: өндірушілер қаттылыққа, икемділікке немесе тығыздыққа қарамастан көптеген материалдарда жұқа қабаттар жасау үшін CVD пайдаланады [33]. Біз CVD жүйелерін электроника өндірісінен бастап қытырлақ чипсы пакеттерін өндіруге дейін әртүрлі салаларда таба аламыз. CVD үлкен графенді парақтарын, көміртекті нанотүтікшелер массивтерін және басқа да маңызды қапталған өндіріс материалдарын шығара алады [35].

- Тазалықтың жоғарлығы: көптеген өндірушілер қажетті қалыңдықтағы арнайы жұқа пленкаларды қажет ететін материалдарды жабу үшін CVD дискілерін жақсы көреді. CVD сұйық жабындарды қолдану процестеріндегі қоспаларды болдырмай, газ жабыны материалдарын пайдаланады.

- Біркелкі жабу: CVD - бұл конформды тұндыру процесі, яғни ол дегеніміз субстратты пішініне қарамастан біркелкі жабады, біркелкі жабуды қамтамасыз етеді. Бұл әдіс субстраттан жоғары қарай қажетті қабатты жасауға мүмкіндік береді, бұл өткізгіш пленкаларды жасау кезінде маңызды артықшылық болып табылады [33].

- Бағасы: CVD әдісі PVD әдісіне қарағанда арзанырақ болып табылады.

Тағы да айта кететін жайт, CVD әдісі күннен күнге даму үстінде.

Газ фазасынан физикалық тұндыру - металл және кейбір органикалық материалдар сияқты бейорганикалық материалдарды жабудың жиі қолданылатын әдісі. Ол көптеген артықшылықтарды ұсынады, соның ішінде:

- Тозуға және соққыға төзімділік: PVD технологиясы қалыңдығы небәрі 2,5 микрон болатын өте жұқа қабат жасауға мүмкіндік береді, бұл тамаша тозуға төзімділікті қамтамасыз етеді.

- Тұрақтылық: CVD-ден айырмашылығы, PVD қауіпті жанама өнімдер шығармайды және өз процестерінде қауіпті газдарды пайдаланбайды. Реактивті газды пайдаланудың орнына PVD жабын материалын газдандыру үшін жоғары қуатты электр қуатын немесе лазерлерді пайдаланады.

- Ыстыққа төзімділік (термотөзімділігі): PVD пленкалары Цельсий бойынша 400 градустан жоғары температураға төтеп бере алады, бұл оларды жоғары өнімді күн технологияларын өндіруге және қарқынды ыстыққа төзімділікті қажет ететін басқа қолданбаларға өте ыңғайлы етеді [36].

- Тозуға төзімді жабын: өндірушілер PVD-ді көптеген жабындарды қолдану үшін пайдаланады, соның ішінде тозуға төзімділікті арттыру және кесу құралдарының үйкелісін азайту және жартылай өткізгіштер үшін анизотропты көзілдірік жасау. Сәулет, автомобиль, зергерлік бұйымдар және т.б. қоса алғанда, әртүрлі салаларда PVD пайдалану мысалдарын көре аламыз.

PVD мен CVD құнын салыстыру кезінде PVD CVD-ге қарағанда қымбатырақ болып келеді. Алайда көптеген өндірушілер PVD-ді өз қосымшалары үшін қолайлы деп санайды.

2 ТӘЖІРБИЕЛІК БӨЛІМ

2.1. Қолданылған төсеніштер және оларды тазалау сатылары

$A^{IV}B^{VI}$ қосылыстары негізіндегі жұқа пленкалар золь – гель әдісімен шыны, кремний төсеніштерінде алынды. Жұқа пленкаларды шыны, кремний төсеніштерінде алудың ең бір маңызды сатыларының бірі төсеніштердің өте жоғары дәрежеде таза болуы. Осының негізінде тәжірибе барысында ең алдымен төсеніштерді бірнеше этаптан тұратын тазалау сатылары жүргізілді. Төменде төсеніштерді тазалау сатылары көрсетілген.

3 кесте – Төсеніштерді тазалау сатылары

«Хромпик» ерітіндісінде майсыздандыру	Ерітінді: 1 л концентрленген күкірт қышқылына (H_2SO_4) 50 г калий бихромат ($K_2Cr_2O_7$) 10-15 мин	Концентрленген күкірт қышқылында өңдеп, соңынан деиондалған сумен шаю, мүмкін қалған май ластықтарын қосымша тотықтандыру және кейбір бейорганикалық заттардың еруі үшін жүргізіледі.
Дистилденген суда шаю	1-2 мин	
Дистилденген суда ультрадыбысты тазалау	10 мин	
Дистилденген суда шаю	1-2 мин	
Жуушы ерітіндіде қайнату	Жуатын ерітінді: 200 мл сутегінің асқын тотығы (H_2O_2) және 50 мл аммиак (NH_4OH) 15 мин	Ыстық тотықты-аммиакты ерітінді жақсы тотықтырғыш болып табылады және зиянды қоспаларды түзбейді.
Дистилденген суда шаю	1-2 мин	
Үлгілерді кептіру		Тазаланған спирт буларымен жүргізіледі.

2.2.1. Жұқа пленкаларды золь-гель әдісі арқылы отырғызу

Золь-гель әдісі қалыңдығы бірнеше нанометрден 100 микронға дейінгі пленкаларды алуға мүмкіндік береді. Мөлдір өткізгіш жабындылар мен улы газдардың іріктелген сенсорларының сезімтал қабаттары және жарылғыш заттар үшін пленканың ең қолайлы ауқымды қалыңдығы *300-400 нм-ге тең болады.*

Золь-гель әдісінде ерітіндіні төсеніш бетіне отырғызудың негізгі 3 тәсілі бар.

- *Батырып алу – берілген жылдамдықтағы төсеніш ерітіндіге жіберіледі.*

- *Центрифугирлеу – ерітіндіні айналмалы бетке отырғызады.*

- *Тозаңдандыру – ерітінді беткі қабатта тозаңданады.*

Батырып алу

Қазіргі уақытта золь-гель әдісінің беткі қабаттары батырып алу жолымен алынған. Жұқа пленкаларды батырып алу жолымен алу арқылы отырғызудың схемалық процесін елестетіп көрейік. Өлшемі үлкен *3x4 болатын* қалқып жүрген шыны пластинкаларды айналмалы қылшықтың көмегімен тазаланды және келесі процеске ауыстырылды.

Тазалау процесі анықталған бастапқы шарттарды орнатады. Кептіру этапынан кейін шыны пластинкалар ерітіндіге батырылып, су буы ортасында біркелкі болып алынды. Шыны пластинка бетінен сорғалап аққан сұйық беттік қабатқа жұғады да бірден буланып қатаяды. Осы сәттен бастап жұқа пленкалардың химиялық қалыптасуы басталады. Одан кейін шыны пластинка температурасы *400-500⁰С-қа дейін ауысып отыратын жылу бөлетін аумаққа көшіріледі.*

Процесс жылдамдығын шектеу қалыңдығы 4-12 мм болатын толық шыны пластинканың максималды суыту жылдамдығына беріледі.

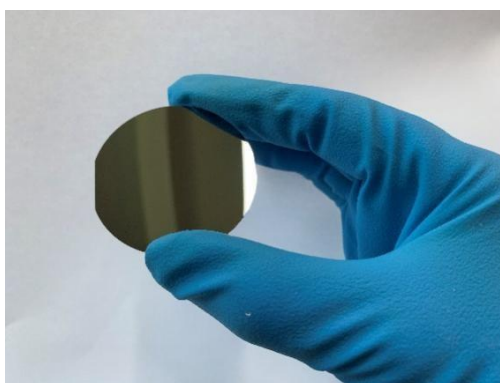
Беткі қабаттың қалыңдығы ерітіндіден оны шығарып алу жылдамдығымен анықталады. Беткі қабаттың қалыңдығы шамамен $dv^{2/3}$ шығарып алу жылдамдығымен өседі. Сонымен қатар қалыңдық шамасы ерітіндінің концентрациясы мен шығарып алу бұрышына, тұтқырлығына тәуелді болып келеді. Беткі қабаттың қалыңдығы тәуелді болатын басқа да параметрлерге: ерітіндінің беттік тартылуы, қаныққан будың қысымы және жабындыны отырғызуға қажетті ваннаның үстіндегі салыстырмалы ылғалдылықты жатқыза аламыз.

2.2 Оксидті жұқа жабындыларды дайындаудың әдістемесі

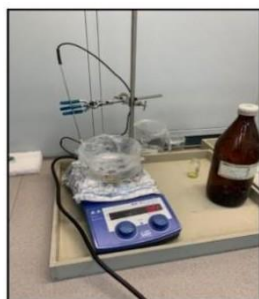
Нанокұрылымды синтездеудің золь – гель әдісі қалыңдығы бірнеше нанометр мен 100 – ге жуық микронға дейінгі аумақта болатын жұқа жабындыларды алуға мүмкіндік береді. Бірінші түзілген қабаттың қалыңдығы және сапасы одан кейін отырғызылатын қабаттардың сапасы мен қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Бірінші қабат жабындыны отырғызу үшін алдымен

құрамында наноөлшемді мырыштың тұздары және гидроксид немесе оксид бар жоғары дисперсті коллойдтық ерітінді – ZnO – ның золін алуымыз керек. Одан кейін зольді жұқа әрі біртекті етіп төсеніш бетіне отырғызамыз. Соңынан термиялық өңдеуге ұшыратылды. Термиялық күйдіру кезінде ерітінді кебеді. Нәтижесінде мырыш оксидінің жұқа қабаты қалыптасады.

Алынған жұқа жабындылардың біртекті болып қалыптасуы үшін қолданылатын ерітіндінің мөлдір болуы маңызды. ZnO қабықшасының қалыңдығын арттыру мақсатында мырыш ацетатының концентрациясын 0,2 М-ден арттырғанда ерітіндінің мөлдірлігінің жоғала басталғанын байқадық. Бұл коллоидты ерітіндінің жойылып, онда микроскопиялық преципитаттардың пайда болғанын дәлелдейді. Ерітіндінің концентрациясына байланысты қабаттың қалыңдығын анықтау үшін шыны және кремний төсеніштерінің бетіне бірнеше қабат мырыш оксидінің жабындылары отырғызылды.



16 сурет - Кремний пластинасы



Дистелденген сумен тазалап болғандағы процесс, ендігісінде спирт қосып қыздырамыз



$Zn(CO_3COO) \cdot 2H_2O$ -дан 0,4 г + 10 мл спирт қосып қыздырамыз



Магнитті араластырғышта 1-3 минут аралығында мөлдір болғанша араластырамыз

17 сурет - Лабораториялық жұмыс барысы

Жабынды қабат – айналатын үстелшеде орналастырылған, бірнеше тазалау сатысынан өткен 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. Соңынан бетіне ерітінді тұнған төсеніш кептіргіш пеште 105 °С температурада 15 – 20 минут аралығында ұсталып, артынша муфельді пешке салынды. ZnO – ның қабатын алу үшін

муфельді пеште уақыты – 1 сағат, ал температурасы – 450 °C болатын термиялық жасыту режимі орнатылды.

Жасалған тәжірибе кезінде жоғарыда айтылған әдіс бойынша шыны төсеніші бетінде 1–8 қабаттары бар қабыршақтар, ал кремний төсеніштері бетінде 1,3,5,8 қабат қабыршақтар алынды.



Кремнийдің бетіне мырыштан 2-3 тамшы тамызып, біркелкі болу үшін центрифугаға салып айналдырамыз.



1 қабат пленка дайын болды



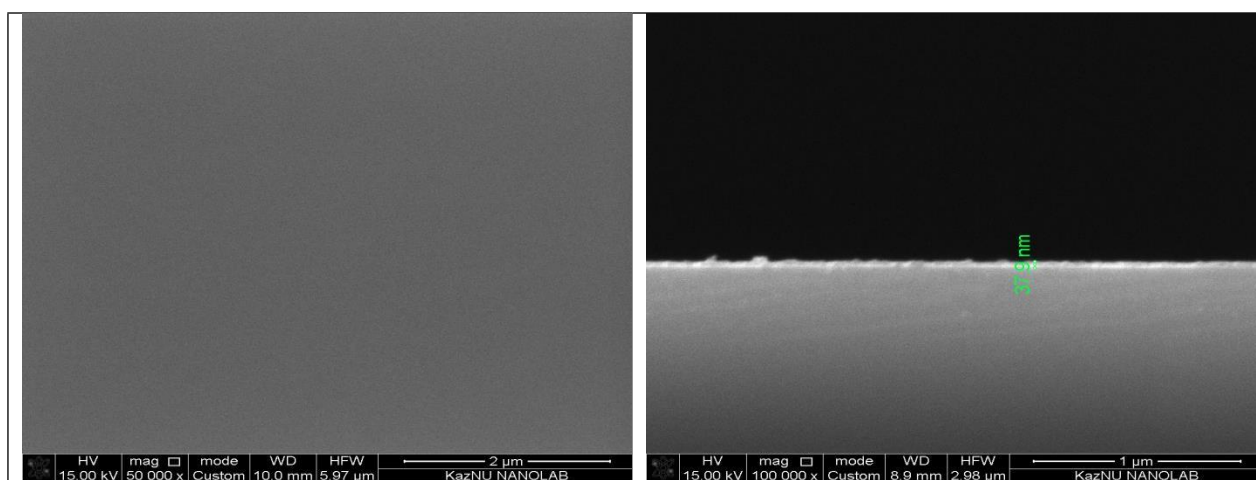
Пленканы пешке салып қыздырып, пешпен бірге суытамыз

18 сурет - Тәжірбиелік жұмыс барысы

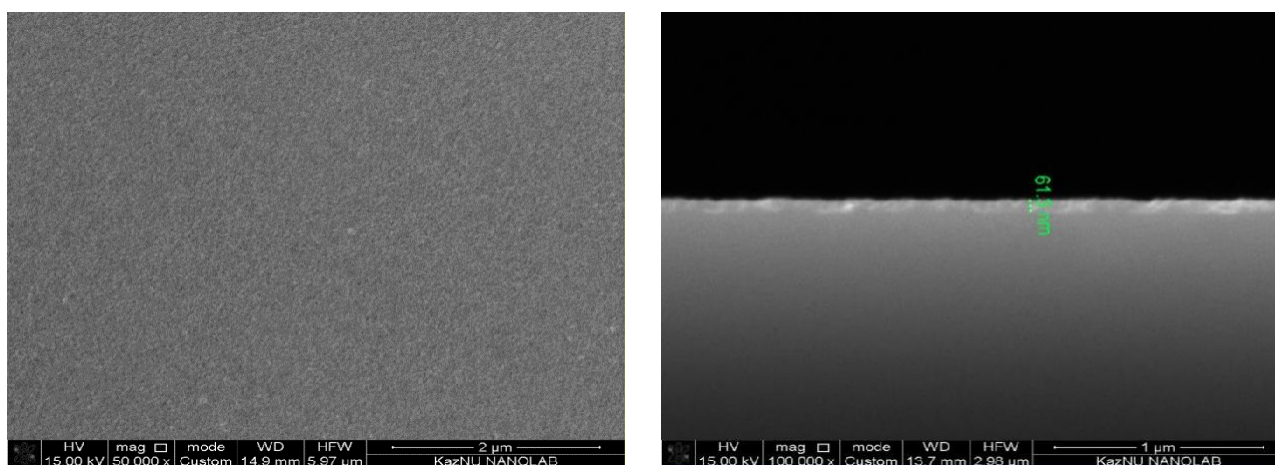
3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Синтезделген үлгілердің құрылымдық қасиеттерін зерттеу

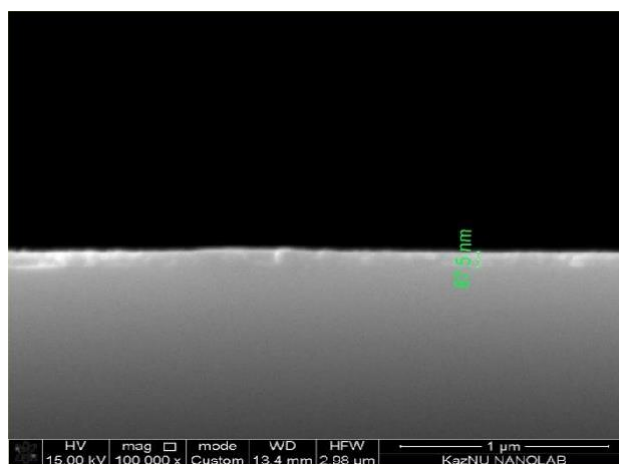
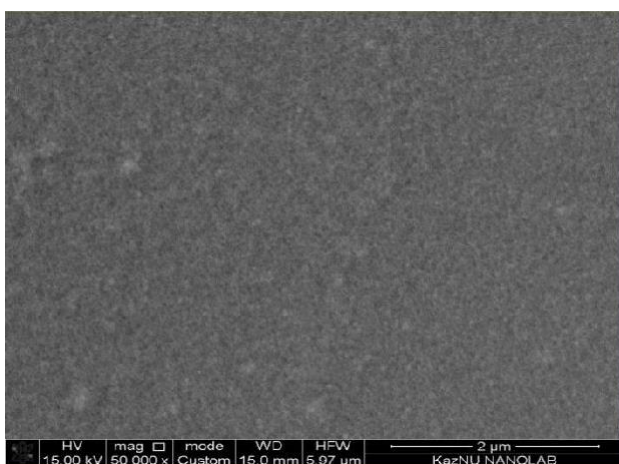
ZnO – ның жұқа қабыршақтарының құрылымдық қасиеттері шыны төсеніштерінде және кремний төсеніштерінде алынды. Золб-гель әдісімен шыны төсеніштерінде алынған ZnO – ның жұқа қабыршақтарының құрылымдық қасиеттері оптикалық микроскопта DM 6000 M, ал кремний төсенішіндегі ZnO – ның жұқа қабыршақтарының морфологиялық қасиеттері СЭМ-де қаралды. Төменде көрсетілген суреттерде кремний төсеніштерінің бетінде 0,218 M және 0,327 M – ге дейінгі концентрациялы мырыш ацетатының 96 % - дық этнолдағы ерітіндісінде алынған мырыш оксидінің 1,3,5 және 8 қабат жұқа жабындыларының морфологиясы көрсетілген.



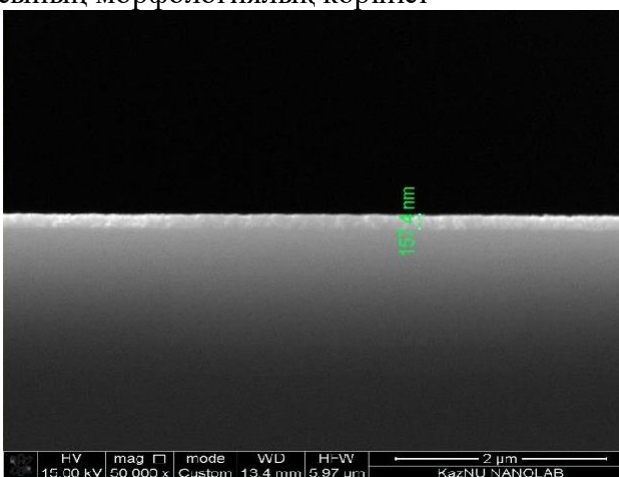
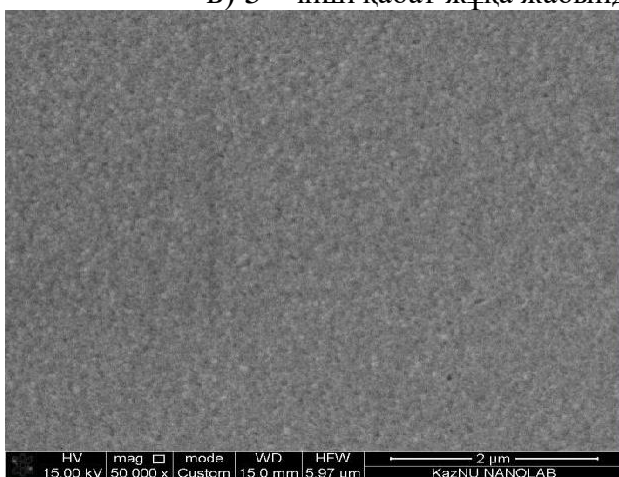
а) 1 – інші қабат жұқа жабындысының морфологиялық көрінісі



б) 3 - інші қабат жұқа жабындысының морфологиялық көрінісі



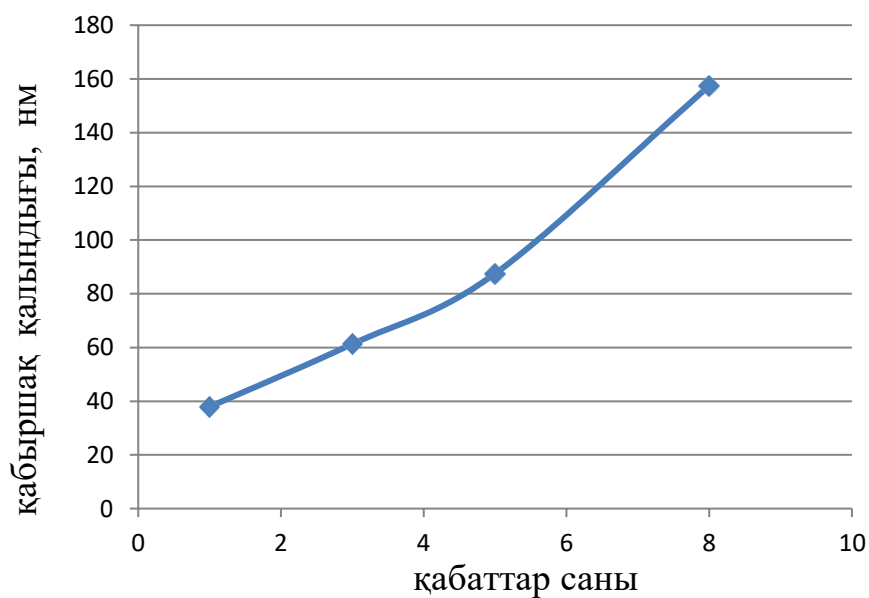
в) 5 – інші қабат жұқа жабындысының морфологиялық көрінісі



г) 8 -інші қабат ZnO – ның жабындыларының беттік морфологиясы және қалыңдығы, негізгі параметрлер: синтез уақыты $t = 1$ сағ, термиялық күйдіру температурасы $T = 450$ °С.

19 сурет – Кремний төсеніштеріндегі мөлдір ерітіндіде алынған ZnO – ның СЭМ бейнесі

Көріп тұрғанымыздай, 18 суретте кремний төсенішінде алынған ZnO жабынды қабаттарының СЭМ бейнесі көрсетілген. Қабат саны артқан сайын түзілетін ZnO – ның жабынды қабаттар саны артады. Суреттің оң жақ бөлігінде көрсетілген қабыршықтың қалыңдығы қабат саны артқан сайын өсіп отырады. Нақтырақ айтар болсам, 1 қабат – 37,9 нм, 3 қабат – 61,3 нм, 5 қабат – 87,5 нм және 8 қабатта қабыршақ қалыңдығы – 157,4 нм болды. ZnO – ның қалыңдығы өскен сайын оның оптикалық қасиеттері жоғары болады, ал оптикалық шағылу коэффициенті төмендейді. Төменде көрсетілген суретте ZnO – ның жұқа қабыршағының қалыңдығының қабат санына тәуелділігі бейнеленген.



20 сурет - ZnO – ның жұқа жабындыларының қалыңдығының қабат санына тәуелділік графигі

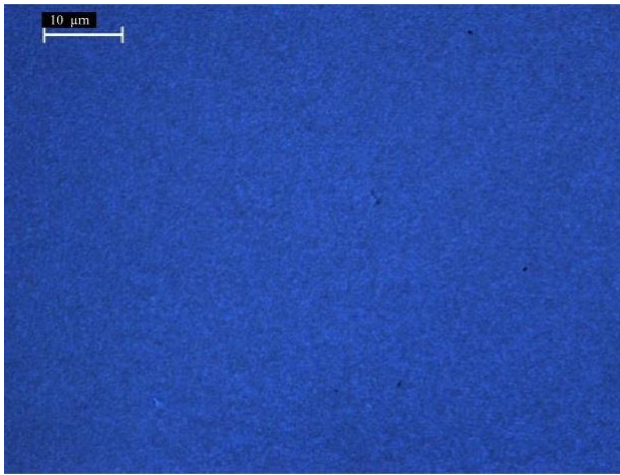
ZnO жабынды қабаттары шыны төсеніштерінде де алынды, алынған жабынды қабаттардың құрылымдық қасиеттері оптикалық микросопта қаралды.



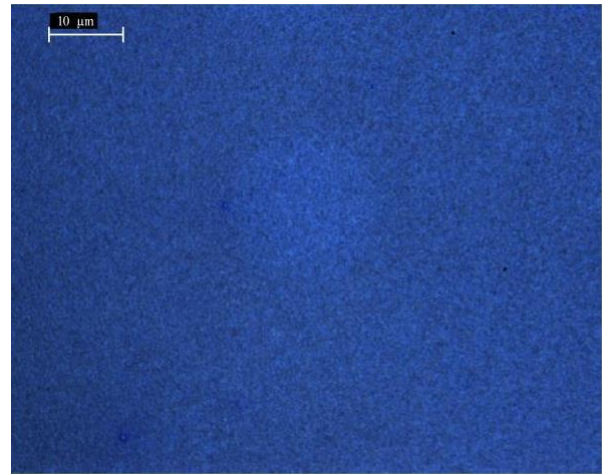
а) 1 қабат



б) 3 қабат



в) 5 қабат

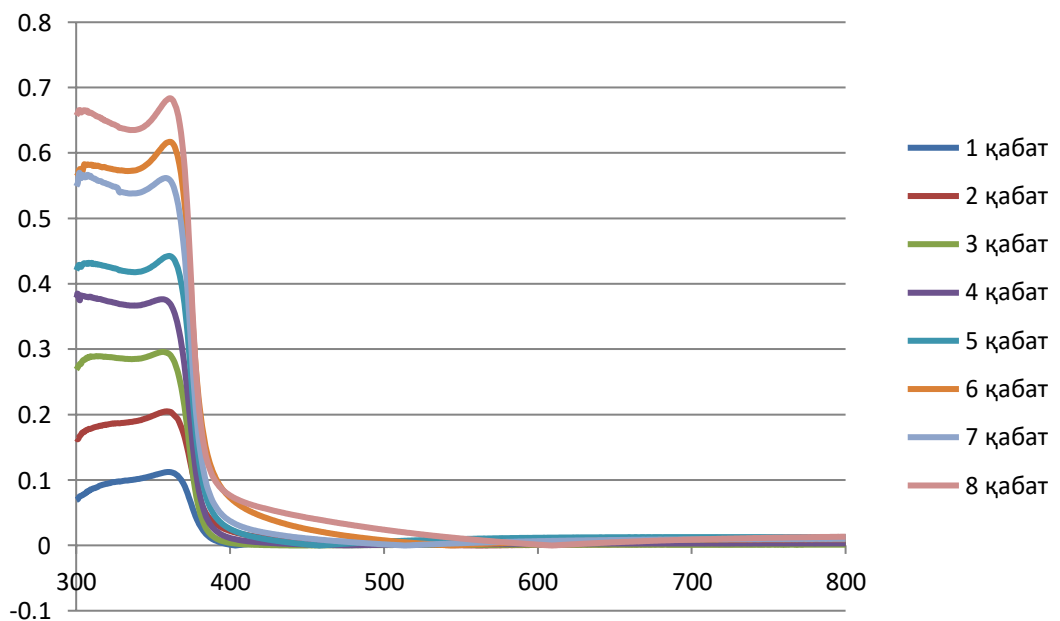


г) 8 қабат

21 сурет – Шыны төсеніштерінде алынған ZnO жұқа жабынды қабаттары

3.2 ZnO жұқа жабынды қабаттарының оптикалық қасиеті

ZnO жұқа жабынды қабаттарының оптикалық қасиеттері Lambda 35 (Perkin Elmer) спектрофотометрімен зерттелді. Төменде көрсетілген 21 – суретте золь – гель әдісімен алынған 1–8 қабатты ZnO – ның қабыршақтарының жұтылу спектрі көрсетілген.

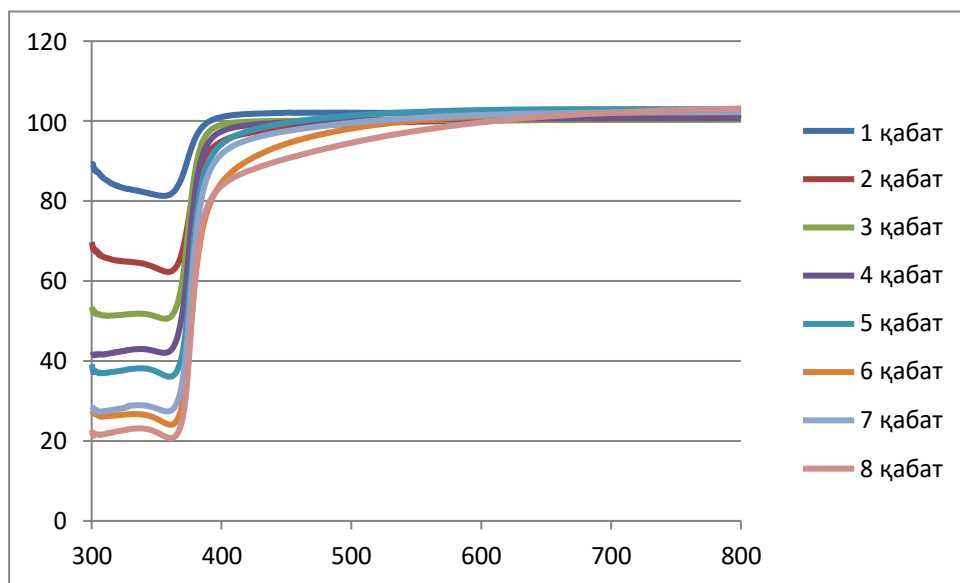


22 сурет – ZnO жұқа жабынды қабаттарының жұтылу спектрлері

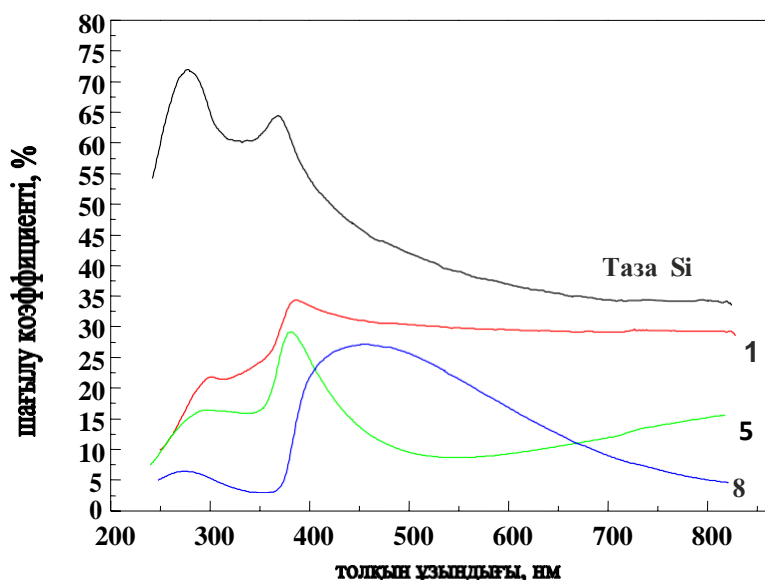
21 – інші суретте көрсетілгендей оптикалық жұтылу 360 нм толқын ұзындыққа сәйкес келеді. Жабынды қабат саны артқан сайын, сәйкесінше жұтылу коэффициенті де артады.

22 – інші суретте жабынды қабаттардың өткізу спектрлері көрсетілген. Жабынды қабат саны артқан сайын, жұтылу коэффициенті артса, жарықты

өткізу қабілеті төмендейді. Мысал келтірер болсам, 1 жабынды қабат отырғызылғанда 360 нм аумағында оның өткізу коэффициенті – 87% - ды құраса, 8 қабатта бұл көрсеткіш - 22% - ды құрайды.



23 сурет – ZnO – ның жұқа қабыршақтарының өткізу спектрлері
Сондай-ақ, тәжірбие барысында ZnO – ның жабындыларының шағылу спектрлері де зерттелді. Шағылу спектрлерінің өзгерісі – 3600 (Shimadzu) спектофотометрімен өлшенеді.



24 сурет – Таза және ZnO – ның жұқа қабыршақтары бар кремнийдің шағылу спектрлерінің өзгерісі

Әдебиет көздеріне сүйенетін болсақ, таза Si – дің шағылу коэффициенті 600 – 1000 нм аумағында салыстырмалы түрде тұрақты және жуық шамамен қарайтын болсақ, 35 % - ды құрайды. Толқын ұзындығы кемігінде шағылу коэффициенті өседі және 360 нм – ге жуық толқын ұзындығында байқалады. Кремнийге мырыш оксидінің қабыршықтарын отырғызу арқылы шағылу коэффициентін төмендетсек болады. Осындай қасиеттеріне байласыты ZnO – ның жұқа жабындыларын күн элементтерінде антишағылдандырушы қабат ретінде қолдану өте тиімді болып саналады. 23 – інші суретте кремний төсенішінің бетіне отырғызылған 1,5 және 8 қабат жабындыларының шағылу спектрлерінің өзгерісі көрсетілген. 1 қабатта жабындылы кремнийдің шағылу коэффициенті 600 – 800 нм, 28 % - ға дейін төмендейді. Ал 5 қабатта, 10 - 15% - ға төмендеді. 8 қабатта 700 – 800 нм аумағында минимумға (5%) жетті. Тәжірбие нәтижесінде, мырыш оксидінің жабындыларының қабат саны артқан сайын шағылу коэффициенті төмендеп отырғанына көзіміз жетті.

ҚОРЫТЫНДЫ

Берілген дипломдық жұмыста золь –гель әдісімен ZnO – ның жұқа қабыршақтары алынып, олардың беттік морфологиясы мен оптикалық қасиеттері зерттелді.

- Оптоэлектроникада, газдық датчиктерде және сенсорларда, күн энергетикасында және күн элементтерінде, жылу элементтерінде және каталитикалық реакторларда, аккумуляторларда қолданылатын жартылай өткізгішті материалдарға, олардың қасиеттеріне, синтезделу жолдарына шолу жасалынды.

- Шыны және кремний төсеніштерінің беттерінде ZnO – ның жұқа қабықшалары золь-гель әдісімен отырғызылды. Реагенттердің әр түрлі концентрацияларын пайдалану арқылы мөлдір ерітінді жасалып, сол ерітіндіден біртектілігі жоғары, мөлдір әрі өткізгіш жабындылар алынды.

- Алынған қабыршақтардың шағылу спектрлері UV-3600 (Shimadzu) спектрофотометрімен өлшенді. Шағылу коэффициенті ZnO – ның қабат саны артқан сайын сәйкесінше төмендеп отырды. 1 қабат жабындылы кремнийдің шағылу коэффициенті 28%-ға төмендеп, 5 қабатта 15%-ға дейін жетті. Ал 8 қабат жабынды отырғызылғанда шағылу коэффициенті 5%-ға, яғни минимумға дейін төмендеді.

- Оптикалық өткізу және жұту спектрлері Lambda 35 (Perkin Elmer) спектрофотометрімен өлшенді. ZnO – ның жұқа қабыршақтарының жұтылу аумағы 360 нм – ге сәйкес келді.

- Шыны төсеніштерінде алынған қабыршақтардың морфологиясы және құрылымы оптикалық микроскопта DM 6000 M (Leica) өлшенді, ал кремний төсенішінде алынған жабындылардың морфологиясы мен құрылымы СЭМ-де қаралды. ZnO – ның қабыршақтарының қалыңдығы қабат санына пропорционал екендігі және концентрациясы 0,22М – ден төмен ерітінділерден аса сапалы әрі беттік құрылымы біртекті қабыршақтар алуға болатындығы анықталды.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Zn	-	Мырыш
ZnO	-	Мырыш оксиді
ZnS	-	Мырыш сульфиді
ZnCO ₃	-	Мырыш карбонаты
CVD	-	Газ фазасын химиялық тұндыру (Chemical vapor deposition)
PVD	-	Газ фазасын физикалық тұндыру (Physical Vapor Deposition)
эВ	-	Электрон-Вольт
МэВ	-	Мегаэлектронвольт
УК	-	Ультракүлгін
СЭМ	-	Сканерлеуші электронды микроскоп

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Journal of Crystal Growth Volume 275, Issues 1–2, 15 February 2005, Pages e943-e946
2. Статья: Строеие и свойства цинка и его соединений https://foxford.ru/wiki/himiya/stroenie-i-svoystva-tsinka-i-ego-soedineniy?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.kz%2F
3. Z.-G. Jia, K.-K. Peng, Y.-H. Li, and R.-S. Zhu, “Preparation and photocatalytic performance of porous ZnO microrods loaded with Ag,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, no. 4, pp. 873–878, 2012.
4. T. Thangeeswari, A. T. George, and A. Arun Kumar, “Optical properties and FTIR studies of cobalt doped ZnO nanoparticles by simple solution method,” 2016.
5. M. N. Zafar, Q. Dar, F. Nawaz, M. N. Zafar, M. Iqbal, and M. F. Nazar, “Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 713–725, 2019.
6. H. Nakatani, S. Motokucho, and K. Miyazaki, “Difference in polystyrene oxo-biodegradation behavior between copper phthalocyanine modified TiO₂ and ZnO paint photocatalyst systems,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 120, pp. 1–9, 2015.
7. X. Lai, M. Wang, Y. Zhu et al., “ZnO NPs delay the recovery of psoriasis-like skin lesions through promoting nuclear translocation of p-NFκB p65 and cysteine deficiency in keratinocytes,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 2020, p. 124566, 2020.
8. I. A. Ansari, M. Shahabuddin, N. S. Alzayed et al., “Enhancement of critical current density for nano (n)-ZnO doped MgB₂ superconductor,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 495, pp. 208–212, 2013.
9. T. A. T. Pham, V. A. Tran, V. D. Le et al., “Facile preparation of ZnO nanoparticles and Ag/ZnO nanocomposite and their photocatalytic activities under visible light,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 2020, p. 8897667, 2020.
10. L. T. Mai, L. T. Hoai, and V. A. Tuan, “Effects of reaction parameters on photodegradation of caffeine over hierarchical flower-like ZnO nanostructure,” *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 56, no. 5, pp. 647–653, 2018.
11. M. A. Alvi, A. A. Al-Ghamdi, and M. Shaheer Akhtar, “Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye,” *Materials Letters*, vol. 204, pp. 12–15, 2017.
12. S. Kakarndee and S. Nanan, “SDS capped and PVA capped ZnO nanostructures with high photocatalytic performance toward photodegradation of reactive red (RR141) azo dye,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 74–94, 2018.

13. M. Behnajady, N. Modirshahla, and R. Hamzavi, "Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 133, no. 1–3, pp. 226–232, 2006.
14. L. T. Dat, N. T. Hung, and V. A. Tuan, "Preparation of flower-like Cu₂O/ZnO for removal of dyes from aqueous medium," *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 58, no. 4, pp. 517–525, 2020.
15. X. Li, W. He, C. Li, B. Song, and S. Liu, "Synergetic surface modulation of ZnO/Pt@ZIF-8 hybrid nanorods for enhanced photocatalytic CO₂ valorization," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 287, 2021.
16. B. Krishnakumar, K. Selvam, R. Velmurugan, and M. Swaminathan, "Influence of operational parameters on photodegradation of Acid Black 1 with ZnO," *Desalination and Water Treatment*, vol. 24, no. 1–3, pp. 132–139, 2010.
17. N. L. Gavade, A. N. Kadam, S. B. Babar, A. D. Gophane, K. M. Garadkar, and S.-W. Lee, "Biogenic synthesis of gold-anchored ZnO nanorods as photocatalyst for sunlight-induced degradation of dye effluent and its toxicity assessment," *Ceramics International*, vol. 46, no. 8, pp. 11317–11327, 2020.
18. Bacaksiz E., Parlak M., Tomakin M., Özcelik A., Karakiz M., Altunbas M. The effect of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films. *J. Alloy. Compd.* 2008;466:447–450.
19. Wang J., Cao J., Fang B., Lu P., Deng S., Wang H. Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids. *Mater. Lett.* 2005;59:1405–1408.
20. Wang Z.L. Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology. *ACS Nano.* 2008;2:1987–1992.
21. Chaari M., Matoussi A. Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets. *Phys. B Condens. Matter.* 2012;407:3441–3447.
22. Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 2005;98doi: 10.1063/1.1992666.
23. Bhattacharyya S., Gedanken A. A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007;110:553–559.
24. Ludi B., Niederberger M. Zinc oxide nanoparticles: Chemical mechanism and classical and non-classical crystallization. *Dalton Trans.* 2013;42:12554–12568.
25. Jose-Yacamán M., Gutierrez-Wing C., Miki M., Yang D.Q., Piyakis K.N., Sacher E. Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109:
26. Polshettiwar V., Baruwati B., Varma R.S. Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis. *ACS Nano.* 2009;3:728–736.

27. Xie Q., Dai Z., Liang J., Xu L., Yu W., Qian Y. Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties. *Solid State Commun.* 2005;136:304–307.
28. Liu J., Huang X., Li Y., Sulieman K.M., Sun F., He X. Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures. *Scr. Mater.* 2006;55:795–798.
29. Bitenc M., Orel Z.C. Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide. *Mater. Res. Bull.* 2009;44:381–387.
30. Sato N., Emori I., Takada K., Inomoto S., Kawazu M. Method for producing porous silica ceramic material // USA Patent Application 20090206525 (20/08/2009); AC 04 B3564F1; Nippon Sheet Glass Co., Ltd. (Japan).
31. Яп, Ю.К. (2012). Физическое осаждение из газовой фазы. В кн.: Бхушан, Б. (ред.) Энциклопедия нанотехнологий. Шпрингер, Дордрехт. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4_362
32. Pai-Chun Chang,† Zhiyong Fan,‡ Dawei Wang,‡ Wei-Yu Tseng,‡ Wen-An Chiou,‡ Juan Hong,‡ and Jia G. Lu* *Chem. Mater.* 2004, 16, 5133-5137
33. Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Lau, K. K. S., Tenhaeff, W., Xu, J., & Gleason, K. K. (2010). Designing polymer surfaces via vapor deposition. *Materials Today*, 13:5, 26–33. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(10\)70081-x](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(10)70081-x)
34. Musbah, A., & Eljaafari, W., Fessatwi, E., & Elshahli, Y. (2022). Comparison Between Chemical Vapor Deposition CVD and Physical Vapor Deposition PVD Coating Techniques: A Review Paper. February 2022.
35. David L. Chandler. *Explained: Chemical vapor deposition*. MIT News | Massachusetts Institute of Technology. <https://news.mit.edu/2015/explained-chemical-vapor-deposition-0619>. Accessed 02 November 2022.
36. Selvakumar, N., & Barshilia, H. C. (2012). Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.10.028>
37. M. Niederberger and N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application (Engineering Materials and Processes)*, Springer, Berlin, Germany, 2009.
38. A. Feinle, M. S. Elsaesser, and N. Hüsing, “Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity,” *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 12, pp. 3377–3399, 2016. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
39. Y. Liao, Y. Xu, and Y. Chan, “Semiconductor nanocrystals in sol-gel derived matrices,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 33, Article ID 13704, 2013. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
40. G. J. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan et al., “Sol-gel based materials for biomedical applications,” *Progress in Materials Science*, vol. 77, pp. 1–79, 2016. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

41. M. Haruta, "Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 7, pp. 163–172, 2004. View at: [Google Scholar](#)

42. F. Adam, T. S. Chew, and J. Andas, "A simple template-free sol-gel synthesis of spherical nanosilica from agricultural biomass," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 59, no. 3, pp. 580–583, 2011.

View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

43. M. Catauro, E. Tranquillo, G. D. Poggetto, M. Pasquali, A. Dell'Era, and S. C. Vecchio, "Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO₂ synthesized by the sol-gel method," *Materials*, vol. 11, no. 12, 2018.

View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

44. S. Gupta and M. Tripathi, "A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route," *Open Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 279–294, 2012. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

45. K. Kajihara, "Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 1, no. 2, pp. 121–133, 2013. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

46. L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chemical Reviews*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

47. M. Niederberger and N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*, Springer, NY, USA, 2009.

48. M. M. Collinson, H. Wang, R. Makote, and A. Khramov, "The effects of drying time and relative humidity on the stability of sol-gel derived silicate films in solution," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 519, no. 1-2, pp. 65–71, 2002. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

49. T. White, Y. Li, and S. H. Lim, "Structure control and its influence on photoactivity and phase transformation of TiO₂ nano-particles," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 5, pp. 211–215, 2003. View at: [Google Scholar](#)

50. R. Verma, B. Mantri, and A. K. Srivastava, "shape control synthesis, characterizations, mechanisms and optical properties of large scaled metal oxide nanostructures of ZnO and TiO₂," *Advanced Materials Letters*, vol. 6, no. 4, pp. 324–333, 2015.

View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

51. R. Verma, A. Awasthi, P. Singh et al., "Interactions of titania based nanoparticles with silica and green-tea: photo-degradation and -luminescence," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 475, pp. 82–95, 2016.

View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

52. H. Li, Z. Bian, J. Zhu et al., "Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 27, pp. 8406–8407, 2007.

View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

53. T. A. Kaniel, L. Robben, A. Alkaim, and D. Bahnemann, “Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities,” *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol. 12, no. 4, pp. 602–609, 2013.

View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

54. L. Zhang, V. M. F. Menendez, N. Murakami, and T. Ohno, “Improvement of photocatalytic activity of brookite titanium dioxide nanorods by surface modification using chemical etching,” *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 15, pp. 5803–5809, 2012. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

55. Zhang J. Shuihua T, Longyu L. Weifei Y (2013) Progress in non-platinum catalysts with applications in low temperature fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis* 34(6): 1051—1065.

56. Yin Z. Zhou W. Gao Y. Ma D. Kiely CJ, Bao X (2012) Supported Pd-Cu bimetallic nanoparticles that have high activity for the electrochemical oxidation of methanol. *Chemistry-A European Journal* 18(16):4887—4893.

57. B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki et al., “Pressure-dependent ZnO nanocrystal growth in a chemical vapor deposition process,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 30, pp. 10899–10902, 2004. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

58. Y. W. Wang, L. D. Zhang, G. Z. Wang, X. S. Peng, Z. Q. Chu, and C. H. Liang, “Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 234, no. 1, pp. 171–175, 2002. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

59. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, “Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport,” *Advanced Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 113–116, 2001. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)