

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ 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

Абай Айдана Русланқызы

«Мырыш оксиді мен сирек жер элементтері негізінде люминесцентті
материалдарды алу және зерттеу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

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

Алматы 2025

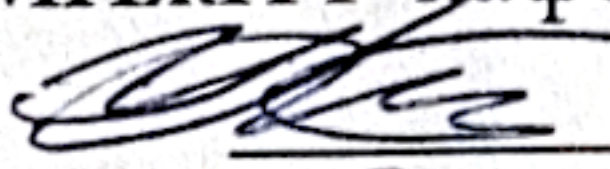
ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ
БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

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 «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
МНЖИФ кафедра меңгерушісі
 Какимов У.К.
« 05 » 06 2025 ж.

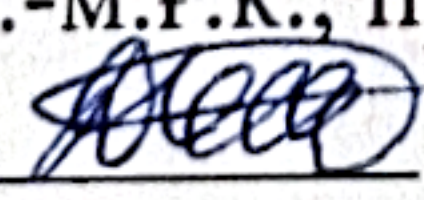
ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

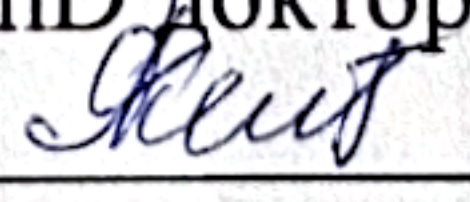
Тақырыбы: «Мырыш оксиді мен сирек жер элементтері негізінде
люминесцентті материалдарды алу және зерттеу»

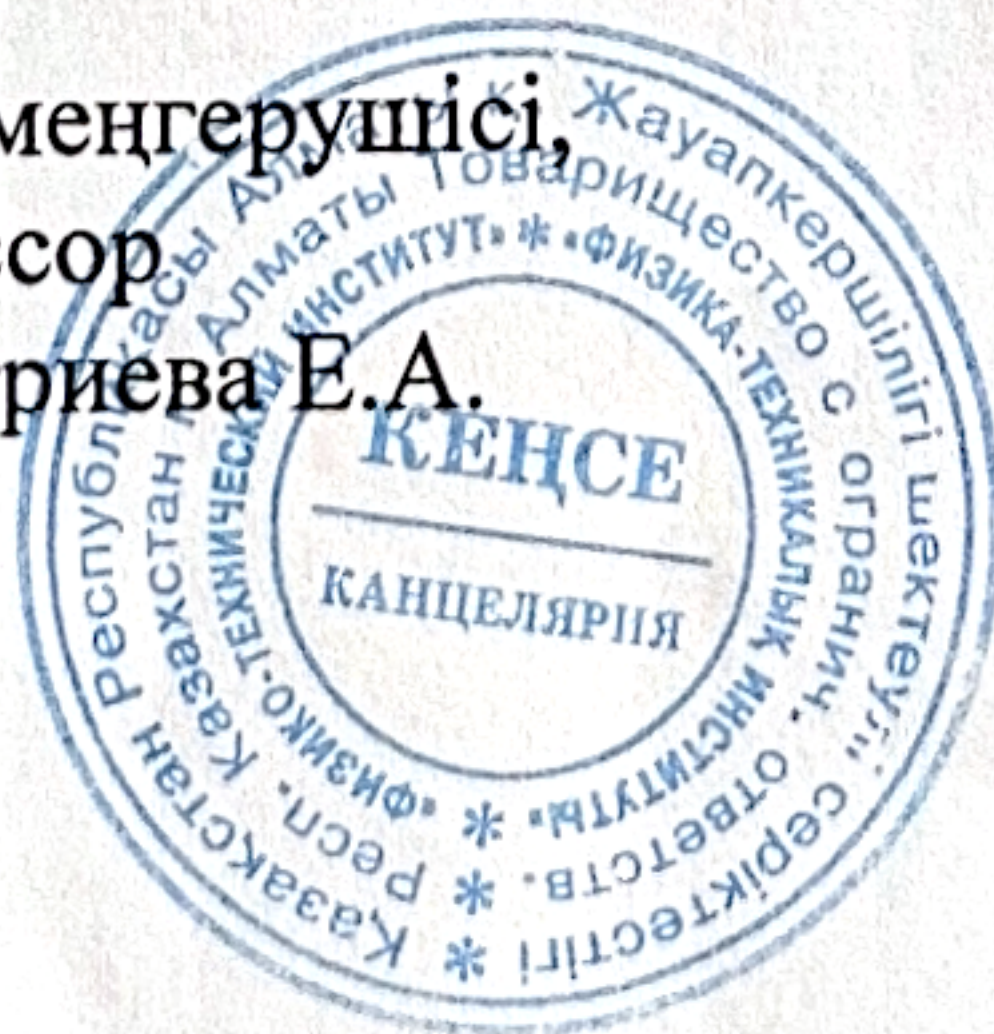
6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану»

Орындаған:

Абай А.Р.

Пікір беруші:
Фотоэлектрлік құрылғылар
мен құбылыстар
зертханасының меңгерушісі,
ф.-м.ғ.к., профессор
 Дмитриева Е.А.

Ғылыми жетекші:
PhD докторы, аға оқытушы
 Кемелбекова А.Е.



Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ 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

«Материалтану,

нанотехнологиялар

және инженерлік физика»

кафедрасының меңгерушісі

 Какимов У.К.

«05» 06 2025 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Абай Айдана Русланқызы

Тақырыбы: «Мырыш оксиді мен сирек жер элементтері негізінде люминесцентті материалдарды алу және зерттеу»

Университет ректорының «29» қаңтар 2025 жылғы №26-П/Ө бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «05» 06 2025 ж.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

Мырыш оксиді мен сирек жер элементтері негізінде люминесцентті материалдарды синтездеу. құрылымдық, морфологиялық және люминесценттік қасиеттерін зерттеу

Ұсынылған негізгі әдебиет 67 атаудан тұрады:

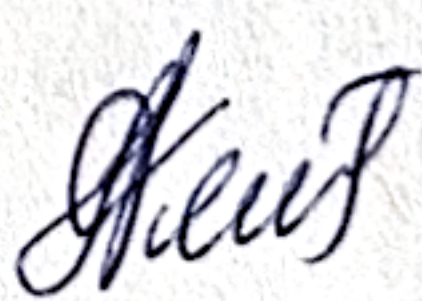
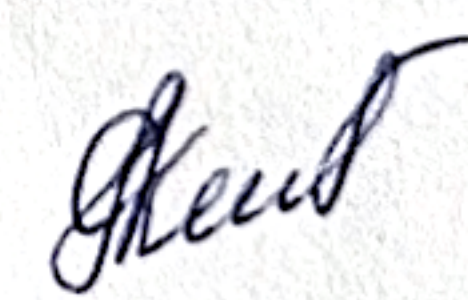
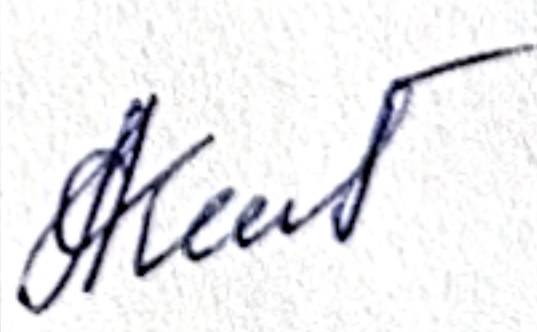
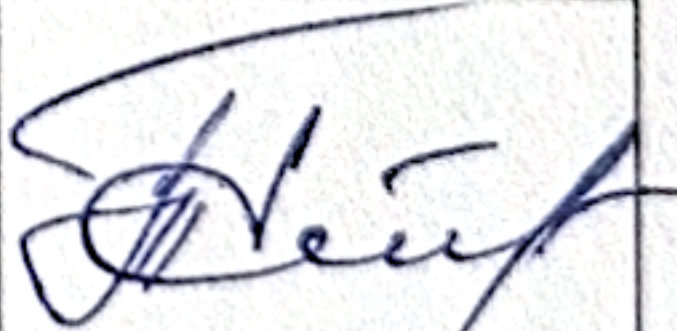
1. Климов, Н. В. Проблемы и перспективы применения оксида цинка в различных отраслях // Технологии и материалы. – 2019. – Т. 8. – С. 49-55.

2. L. L. Hench and J. K. West, “The sol-gel process,” Chemical Reviews, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.

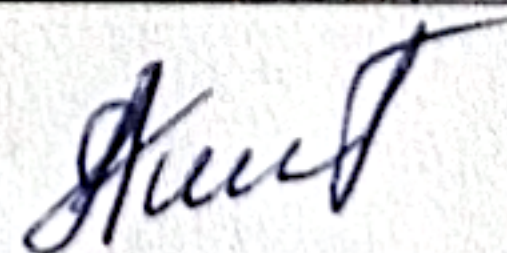
Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	31.11.2024-28.01.2025	
Тәжірибелік бөлім	27.01.2025-13.03.2025	
Зерттеу нәтижелері және оларды талдау	05.04.2025-20.04.2025	
Алдын-ала қорғау	29.04.2025	

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

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты-жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Кемелбекова А.Е., Доктор PhD, аға оқытушы	30.05.2025	
Тәжірибелік бөлім	Кемелбекова А.Е., Доктор PhD, аға оқытушы	30.05.2025	
Зерттеу нәтижелері және оларды талдау	Кемелбекова А.Е., Доктор PhD, аға оқытушы	02.06.2025	
<u>Нормоконтролер</u>	Етиш Т. Техникалық ғылымдар магистрі	02.06.2025	

Ғылыми жетекшісі



Кемелбекова А.Е.

Тапсырманы орындауға білім алушы



Абай А.Р.

Күні

« 05 » 06 - 2025

ҚОЛ ТАҢБАСЫ ҚУӨЛАНДЫРАМЫН
/ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
Ғылыми хатшы/Ученый секретарь
«Физика-техникалық институты» ЖШС
20. маусым 2025 ж/г.
Аманжол Қосымбайұлы
қолы/подпись аты-жөні/ФИО

**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: Абай Айдана Русланқызы

Тақырыбы: : Мырыш оксиді мен сирек жер элементтері негізінде люминесцентті материалдарды алу және зерттеу

Жетекшісі: Кемелбекова А.Е.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 0,7

2-ұқсастық коэффициенті (5): 0,4

Дәйексөз (35): 6

Әріптерді ауыстыру: 1

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 9

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.

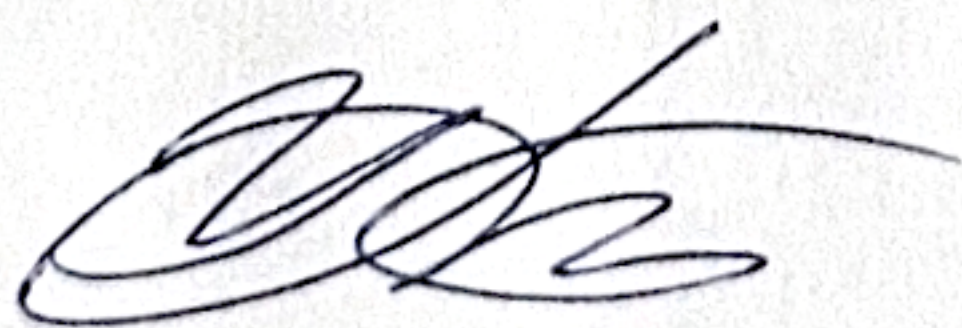
☐ Осы жұмыстағы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өңдеуге жіберілсін.

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

Негіздеме:

Күні

26.05.2025



Кафедра меңгерушісі

Какимов У.К.

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

дипломдық жұмысы бойынша

Абай Айдана Русланқызы

6B07109 – Инженерлік физика және материалтану

Тақырып: *Мырыш оксиді мен сирек жер элементтері негізінде люминесцентті материалдарды алу және зерттеу*

Студенттің дипломдық жұмысы заманауи және ғылыми тұрғыдан өзекті бағыт – люминесцентті материалдарды алу және олардың қасиеттерін зерттеуге арналған. Зерттеу барысында студент мырыш оксиді мен сирек жер элементтерінің негізінде алынған материалдарды синтездеу әдістерін (золь-гель, гидротермальды және спрей-пиролиз) қолдана отырып, олардың құрылымдық, морфологиялық және оптикалық қасиеттеріне кешенді талдау жүргізді.

Жұмыста алынған нәтижелер ғылыми жаңалық элементтеріне ие. Атап айтқанда, алынған материалдардың люминесценттік қасиеттері, беткі морфологиясы және температураға тәуелді спектрлік сипаттамалары зерттеліп, сирек жер элементтерінің қоспаларының үлесі мен синтез жағдайының люминесценция қарқындылығына әсері анық көрсетілген

Студент зерттеу әдістерін жақсы меңгеріп, алынған нәтижелерді дұрыс талдап, ғылыми қорытынды жасай білген. Жұмыста теория мен тәжірибенің өзара байланысы сақталған және алынған мәліметтер нақты ғылыми дәлелдерге негізделген.

Ғылыми жетекші ретінде дипломдық жұмыстың толық орындалғанын, мазмұндық жағынан талапқа сай екенін және студенттің біліктілігін көрсететінін атап өтемін.

Студент дипломдық жұмысын сәтті орындады және 92% отлично деп бағалаймын. Студент Абай Айдана Русланқызы 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы бойынша бакалавр дәрежесін алуға лайық деп есептеймін.



Кемелбекова А.Е.
2025 ж.

АНДАТПА

Бұл дипломдық жұмыс мырыш оксиді (ZnO) мен сирек жер элементтері негізіндегі люминесценттік материалдарды алу және олардың құрылымдық, морфологиялық және оптикалық қасиеттерін жан-жақты зерттеуге арналған. Сирек жер элементтерімен (мысалы, Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+}) легирленген ZnO негізіндегі қосылыстар қазіргі таңда жарықтандыру технологияларында, дисплей құрылғыларында, фотондық элементтер мен биомедициналық визуализацияда кеңінен қолданылуымен ерекшеленеді. Мұндай материалдардың ерекше люминесценттік қасиеттері оларды энергия тиімділігі жоғары құрылғыларда пайдалануға мүмкіндік береді.

Жұмыстың негізгі мақсаты - сирек жер элементтерімен легирлеу арқылы ZnO негізіндегі люминесценттік материалдарды синтездеп, олардың құрылымын, микроморфологиясын және фотолюминесценттік сипаттамаларын зерттеу. Бұл мақсатқа жету үшін төмен температуралық, экологиялық таза және құрылымдық тұрғыдан басқарылатын үш түрлі синтез әдісі таңдалды: золь-гель технологиясы, гидротермиялық синтез және спрей-пиролиз әдісі. Әрбір әдістің өз ерекшеліктері мен артықшылықтары бар: золь-гель әдісі жоғары біртектілік пен нанокұрылым түзуге тиімді болса, гидротермиялық әдіс кристалдық фазалардың реттелуін қамтамасыз етеді, ал спрей-пиролиз өндірістік тұрғыдан ауқымды қолдануға бейім.

Синтезделген үлгілердің құрылымдық қасиеттері рентгенфазалық талдау (XRD) арқылы анықталып, кристалдық тордың параметрлері мен фаза құрамы зерттелді. Сканерлеуші электрондық микроскопия (SEM) көмегімен үлгілердің беткі морфологиясы мен бөлшектердің өлшемі мен пішіні сипатталды. Ал фотолюминесценттік спектроскопия арқылы легирлеудің люминесценция қарқындылығына, спектрлік ерекшеліктеріне және энергия деңгейлерінің қайта таралуына әсері талданды.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде сирек жер элементтерімен легирлеу ZnO -ның люминесценттік қасиеттерін айтарлықтай жақсартатыны, сонымен қатар сәуле шығару толқын ұзындығын басқаруға мүмкіндік беретіні дәлелденді. Бұл материалдардың фотоника, ультракүлгін және көрінетін диапазондағы жарық көздері, сенсорлар және биоимиджинг секілді салаларда қолдануға жоғары әлеуеті бар екені көрсетілді.

Жалпы, бұл жұмыс ZnO негізіндегі люминесценттік материалдарды жетілдіру және олардың қолдану аясын кеңейтуге бағытталған зерттеулер үшін маңызды ғылыми-тәжірибелік база болып табылады.

АННОТАЦИЯ

Данная дипломная работа посвящена получению и комплексному исследованию люминесцентных материалов на основе оксида цинка (ZnO), легированного редкоземельными элементами. Композиты на основе ZnO, модифицированные ионами редкоземельных элементов (например, Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+}), привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам и широкому спектру применения - от твердотельного освещения и дисплеев до фотоники и биомедицинской визуализации. Высокая энергетическая эффективность и стабильность таких материалов делают их перспективными для современных и будущих оптоэлектронных устройств.

Целью работы является синтез люминесцентных материалов на основе ZnO, легированных редкоземельными элементами, и исследование их структурных, морфологических и оптических характеристик. Для достижения поставленной цели были выбраны три метода низкотемпературного и экологически безопасного синтеза: золь-гель метод, гидротермальный синтез и метод спрей-пиролиза. Каждый из этих подходов имеет свои особенности и преимущества: золь-гель метод обеспечивает высокую однородность и формирование наноструктур, гидротермальный метод способствует получению высококристаллических фаз, а спрей-пиролиз позволяет масштабировать процесс для промышленного применения.

Структурные свойства полученных образцов изучены с помощью рентгенофазового анализа (XRD), который позволил определить параметры кристаллической решётки и фазовый состав. Морфология исследована методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), позволившей охарактеризовать форму, размер и распределение частиц. Оптические свойства проанализированы методом фотолюминесцентной спектроскопии, особое внимание уделено влиянию легирования на интенсивность люминесценции, смещение спектральных максимумов и поведение энергетических уровней.

Результаты исследования показали, что легирование ZnO редкоземельными элементами существенно усиливает люминесцентные свойства материала и позволяет управлять длиной волны излучения. Это открывает широкие перспективы для применения полученных материалов в фотонике, УФ- и видимом освещении, сенсорах, а также в биомедицинских технологиях.

В целом, представленные в работе результаты являются важной научной и практической основой для дальнейшей разработки и совершенствования люминесцентных материалов на основе оксида цинка.

ANNOTATION

This thesis focuses on the synthesis and comprehensive study of luminescent materials based on zinc oxide (ZnO) doped with rare earth elements. ZnO-based composites modified with rare earth ions (such as Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+}) have garnered significant interest due to their unique luminescent properties and wide range of applications, including solid-state lighting, display technologies, photonics, and biomedical imaging. These materials are notable for their high energy efficiency and stability, making them promising candidates for next-generation optoelectronic devices.

The main goal of this work is to synthesize rare-earth-doped ZnO-based luminescent materials and investigate their structural, morphological, and optical characteristics. To achieve this, three environmentally friendly, low-temperature synthesis techniques were employed: sol-gel processing, hydrothermal synthesis, and spray pyrolysis. Each of these methods offers specific advantages-sol-gel enables high homogeneity and nanostructure formation, hydrothermal synthesis supports the development of highly crystalline phases, and spray pyrolysis is suitable for scalable, large-area deposition.

The structural properties of the synthesized samples were studied using X-ray diffraction (XRD), which provided information on phase composition and lattice parameters. Surface morphology was examined via scanning electron microscopy (SEM), allowing for the characterization of particle size, shape, and distribution. Optical properties were investigated using photoluminescence (PL) spectroscopy, with a particular focus on how rare earth doping affects luminescence intensity, spectral peak shifts, and energy level transitions.

The results demonstrated that rare earth doping significantly enhances the luminescent performance of ZnO and enables tunability of emission wavelength. This opens promising opportunities for the use of these materials in photonics, UV and visible light sources, sensors, and biomedical imaging.

Overall, the findings of this study provide a strong scientific and practical foundation for the continued development of advanced ZnO-based luminescent materials.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	12
1.1	Мырыш оксидінің (ZnO) қасиеттері	12
1.2	Сирек жер элементтерінің люминесценттік материалдардағы рөлі	16
1.3	ZnO және сирек жер элементтерін синтездеу әдістері	19
1.3.1	Золь-гель әдісі	20
1.3.2	Гидротермалды синтез әдісі	23
1.3.3	Спрей-пиролиз әдісі	25
2	ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕСІ	28
2.1	Золь-гель әдісімен оксидті жабын алу	28
2.2	Гидротермалдық әдіс	30
2.2.1	Гидротермиялық әдіспен жұқа ZnO жабындарын алу	30
2.2.2	Ерітінділерді дайындау және ерітіндідегі мырыш иондарының концентрациясын есептеу	31
2.3	Спрей-пиролиз әдісі	31
3	НЕГІЗГІ НӘТИЖЕЛЕР	33
3.1	Алынған жабындардың СЭМ нәтижелері	33
3.2	Алынған жабындардың өткізу спектрлері	35
	ҚОРЫТЫНДЫ	38
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	40
	ҚОСЫМША	45

КІРІСПЕ

Қазіргі заманғы технологиялардың қарқынды дамуы функционалды материалдарға деген сұранысты арттырып отыр. Әсіресе, оптоэлектроника, жарықтандыру, дисплейлер, сенсорлық құрылғылар және биомедициналық бейнелеу салаларында жоғары тиімділік пен ұзақ қызмет мерзімін қамтамасыз ететін жаңа буын люминесценттік материалдарын әзірлеу маңызды міндетке айналды. Осы тұрғыдан алғанда, оксидтік жартылай өткізгіштер – ерекше перспективалы материалдар қатарына жатады. Олардың ішінде мырыш оксиді (ZnO) өзінің жоғары химиялық және термиялық тұрақтылығымен, кең тыйым салынған аймағымен (~3,3 эВ), экологиялық қауіпсіздігімен және салыстырмалы түрде төмен бағасымен ерекшеленеді.

ZnO негізіндегі материалдар УФ аймағында сәуле шығаруға қабілетті болғанымен, олардың люминесценттік қарқындылығы кей жағдайларда шектеулі болып келеді. Осы кемшілікті жою және сәуле шығару сипаттамаларын жақсарту мақсатында ZnO-ны сирек жер элементтерімен легирлеу кеңінен қолданылып келеді. Сирек жер элементтері өздерінің дискреттік энергетикалық деңгейлерінің арқасында тар сызықты, айқын люминесценцияға ие, бұл оларды люминесценттік орталар үшін таптырмас компонент етеді. Бұл жұмыс аясында негізгі легирлеуші элемент ретінде европий (Eu^{3+}) ионы таңдалып алынды, себебі ол көрінетін спектрдің қызыл аймағында айқын және жоғары қарқындылықтағы люминесценция береді (әсіресе ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ көшуі нәтижесінде).

Европиймен легирленген ZnO люминесценттік материалдары жарықдиодтар (LED), дисплей панельдері, қауіпсіздік белгілері, биосенсорлар және медициналық бейнелеу жүйелері секілді көптеген қолданбалы салаларда үлкен қызығушылық тудырады. Бұл материалдардың қасиеттері синтез әдісіне, легирлеу деңгейіне, термиялық өңдеуге және морфологиялық құрылымына тікелей байланысты. Сондықтан жоғары сапалы, біртекті, тұрақты люминесценцияға ие материалдарды алу үшін синтез әдістерін тиімді таңдау мен оңтайландыру аса маңызды.

Бұл жұмыста $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ люминесценттік материалдарын алудың үш түрлі әдісі қарастырылды: золь-гель, гидротермиялық және спрей-пиролиз әдістері. Бұл тәсілдер төмен температурада синтездеуге, фаза құрамы мен бөлшек өлшемін басқаруға, экологиялық таза ортада жұмыс жүргізуге мүмкіндік береді. Золь-гель әдісі жоғары біртектілік пен нанокұрылымды қабықшалар алуға тиімді, гидротермиялық синтез жақсы кристалдық сапа береді, ал спрей-пиролиз әдісі үлкен аумақты жабындарды алуға және өндірістік масштабта қолдануға қолайлы.

Синтезделген материалдардың құрылымын зерттеу үшін рентгенфазалық талдау (XRD) қолданылып, кристалдық тордың параметрлері, кристалдылық дәрежесі және фаза сәйкестігі анықталды. Сканерлеуші электрондық микроскопия (SEM) арқылы үлгілердің морфологиясы мен беткі құрылымы зерттелді. Сонымен қатар, фотолюминесценттік (PL)

спектроскопия әдісі арқылы люминесценция қарқындылығы мен спектрлік сипаттамаларға европий ионының әсері талданды.

Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде легирлеу ZnO материалының люминесценттік сипаттамаларын едәуір жақсартып, сәуле шығару толқын ұзындығын басқаруға мүмкіндік беретіні дәлелденді. Бұл, өз кезегінде, алынған материалдардың түрлі салаларда, әсіресе оптоэлектроника мен фотоникада қолдану мүмкіндігін кеңейтеді. Сонымен қатар, синтез әдісінің таңдалуы материалдардың құрылымы мен қасиеттеріне тікелей әсер ететіні анықталып, оларды мақсатты қолданбалар үшін бейімдеудің жолдары айқындалды.

Осылайша, бұл зерттеу жұмысы ZnO негізіндегі сирек жер элементтерімен легирленген люминесценттік материалдарды әзірлеуге, олардың құрылымдық және оптикалық қасиеттерін анықтауға және оларды тиімді қолдану бағыттарын негіздеуге арналған ғылыми-тәжірибелік негіз болып табылады.

Зерттеудің мақсаты мен тапсырмалары.

Бұл жұмыстың мақсаты – мырыш оксиді (ZnO) мен сирек жер элементі – европий (Eu^{3+}) иондары негізінде люминесцентті материалдарды алу, олардың құрылымдық және люминесценттік қасиеттерін зерттеу және алынған материалдардың оптоэлектроника мен фотоника салаларында қолдану мүмкіндіктерін бағалау.

Қойылған міндеттер:

Золь-гель және гидротермиялық әдістерді қолдана отырып, ZnO- Eu^{3+} негізіндегі люминесцентті материалдарды алу;

Алынған үлгілердің морфологиялық және құрылымдық сипаттамаларын зерттеу;

Материалдардың люминесценция қасиеттерін спектроскопиялық әдістермен зерттеу;

Зерттеу объектісі. Мырыш оксиді мен сирек жер элементі (Eu^{3+}) иондары негізіндегі люминесцентті материалдар.

Зерттеу әдістері: оптикалық микроскопия, рентгендік дифракция, спектрофотметр.

Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы: ZnO- Eu^{3+} негізіндегі люминесцентті материалдар белгілі бір концентрациялық диапазонда синтезделіп, құрылымдық және люминесценттік қасиеттері кешенді түрде зерттелді;

Оптималды Eu^{3+} иондарының мөлшері мен синтез температурасы анықталып, материалдың максималды люминесценттік белсенділігі қамтамасыз етілді;

Алынған нәтижелер сирек жер элементтерімен қоспаланған ZnO негізіндегі люминесцентті материалдарды болашақта жарықдиодтар, детекторлар және дисплей жүйелері үшін қолдануға болатынын көрсетті.

Ізденушінің жеке үлесі

Студент ғылыми әдебиеттерді өз бетінше талдап, зерттеу мақсаты мен міндеттерін анықтады. ZnO:Eu қабықшаларын синтездеу жұмыстарын орындады, құрылымдық және оптикалық сипаттамаларын зерттеп, алынған нәтижелерге талдау жасады. Барлық эксперименттерді орындауға, деректерді өңдеуге және ғылыми жетекшімен бірге нәтижелерді талдауға белсенді қатысып, тақырып бойынша конференцияға тезис жазуға үлес қосты.

Публикация. Диплом тақырыбы бойынша нәтижелер «Тау-кен металлургия саласындағы тұрақты даму және заманауи кешенді, ресурстарды үнемдейтін және энергия сыйымдылықты технологиялар» және «Фараби әлемі» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциялары жинағында жарияланды.

Дипломдық жұмыстың құрылымы мен көлемі. Жұмыс кіріспе, үш бөлім, қорытынды, қысқартулар тізімі, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыста 12 сурет, 2 кесте ұсынылады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 67 әдебиеттен тұрады.

Алғыс сөз. Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің гранты BR21881954 «Тиімді фотокаталитикалық электродтарды, фото және газға сезімтал сенсорларды жасау үшін наноқұрылымды материалдарды синтездеу технологияларын әзірлеу» бойынша жүзеге асырылды.

1. ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Мырыш оксидінің (ZnO) қасиеттері

Мырыш – көгілдір реңкті, салыстырмалы түрде оңай балқитын (балқу температурасы 419 °C) жылтыр, күміс түстес металл. Суықта ол морт келеді, бірақ 100–150 °C температураға дейін қыздырғанда жұмсарып, иілгіштік қасиетке ие болады. Мырыштың ең танымал қорытпасы – мыс пен мырыштан тұратын латунь, ол Ежелгі Греция мен Египетте белгілі болған. Бұл металл жабық алтыбұрышты кристалдық торға ие, оның қабаттары арасындағы қашықтық үлкенірек, сондықтан мыс пен күміске қарағанда тығыз орналасқан. Мырыштың төмен балқу және қайнау температурасы оның сыртқы ns-электрондарының металлдық байланысқа әлсіз қатысатынын көрсетеді. Ол периодтық жүйенің 12-тобында, сынап пен кадмиймен бірге, 4-периодта орналасқан. Zn – 3d-блок элементтерінің соңғы өкілі болып саналады [1].

Мырыш оксиді (ZnO) – кең жолақты перспективті материалдардың бірі, ол жоғары концентрациядағы өзіндік ақауларды түзу қабілетімен ерекшеленеді. Бұл ақаулар материалдың оптикалық қасиеттерін, ортаның өткізгіштігін және түрлі спектрлік аймақтарда жарық шығару қарқындылығын өзгертуге мүмкіндік береді. Сондықтан, өзіндік ақаулардың концентрациясын басқаруға болатын кристалды жұқа қабатты p/n-ZnO құрылымдарын алу әдістерін жетілдіру – болжамды оптикалық және өткізгіштік сипаттамалары бар интеграцияланған қатты денелі оптоэлектрондық құрылғыларды жасау үшін маңызды бағыттардың бірі болып табылады.

ZnO өзінің ерекше қасиеттері мен кең ауқымды қолдану мүмкіндіктерінің арқасында зерттеушілердің назарын аударып келеді. Ол ультракүлгін сәуле шығаратын құрылғыларда, пьезоэлектрлік жүйелерде, химиялық сенсорларда және спинтроника саласында қолданылады. Сонымен қатар, сирек жер элементтерімен қоспаланған ZnO қабықшалары толқын ұзындықтарының кең диапазонында люминесценттік қасиеттер көрсететіндіктен, оптоэлектрондық жүйелерде перспективті материал ретінде қарастырылады.

Бұл материалдың биосәйкестілігі мен экологиялық қауіпсіздігі оны биомедициналық қолданбалар үшін де тартымды етеді. Сонымен бірге, наноқұрылымды ZnO-ның жоғары беттік ауданы фотокатализ және энергия жинақтау жүйелеріндегі тиімділігін арттырады.

ZnO негізіндегі материалдар күн батареяларында жарықты тиімді жұтып, фотоэлектрлік түрлендіруді жақсартып алады. Бұған қоса, оның антибактериалды қасиеттері оны медициналық жабындар мен орау материалдары үшін тиімді етеді [2].

Мырыш оксиді (ZnO) жартылай өткізгіш және пьезоэлектрлік қасиеттері бар маңызды технологиялық материал болып табылады. Ол ені $E_g = 3,37$ эВ болатын түзу сызықты жартылай өткізгіш. Көрінетін диапазондағы

мөлдірлігінің арқасында ZnO жұқа пленкалы транзисторларда перспективалы қолдануды табады [3].

ZnO жоғары электронды ұтқырлыққа және бөлме температурасында жарқын люминесценцияға ие. Ол лазерлік диодтар мен жарық диодтарында қолданылады, сонымен қатар фотокатализ үшін экологиялық таза материал болып табылады [4]. Сонымен қатар, оның сипаттамалары қазіргі оптоэлектроника үшін практикалық және экономикалық тұрғыдан тиімді [5-7].

Кең спектрлі жартылай өткізгіш ретінде мырыш оксиді (ZnO) ультракүлгін (УФ) спектр аймағындағы жартылай өткізгіш лазерлер мен жарық диодтарды жасау үшін перспективті материал болып табылады [8-9]. Жоғары термиялық тұрақтылық пен сәулеленуге төзімділік оның электроникада қолданылуына мүмкіндік береді [10].

Мырыш оксиді (ZnO) - Zn элементінің қарапайым оксиді, молекулалық формуласы ZnO. Ол ауада ZnS қыздырғанда немесе мырыш карбонатын термиялық ыдыратқанда түзіледі. Бөлме температурасында ақ түсті зат болып табылады. Алайда ZnO торынан оттегі атомдары жоғалғанда, ол сары түске боялып, стехиометриялық емес $Zn_{1+x}O$ қосылысын түзеді. Бос тор нүктелері электрондарды ұстап, оларды көрінетін жарықпен қоздыра алады, бұл сары түске айналуына себеп болады. Мырыш оксиді амфотерлі сипатқа ие, яғни қышқылдарда еріп, Zn^{2+} иондарын түзеді. Табиғатта ол цинкит минералы ретінде кездеседі, құрамында марганец (Mn) және сары-қызыл реңк беретін басқа да қоспалар болады. Кристалдық күйінде ZnO термохромды қасиетке ие: ауада қыздырғанда түсі ақтан сарыға өзгереді, ал салқындағанда қайтадан ақ түске оралады. Бұл оксид суда ерімейді, бірақ қышқылдарда және сілтілерде ериді.

ZnO экситондарының жоғары байланыс энергиясы бөлмелік температурада тиімді экситондық сәулеленуді қамтамасыз ете алады. Эксперименттік зерттеулер мен теориялық есептеулер ZnO-да полиморфизм бар екенін көрсетеді. Эксперименталды түрде байқалған формаларға мыналар жатады:

- Тұрақты пішін: алтыбұрышты тығыз оралған вюрцит торы B4 (сурет 2 а);

- Метастабильді пішін: бетке бағытталған сфалерит торы B3 (сурет 2 б).

Мырыш оксидінің физикалық параметрлерін оның кристалдық құрылымын өзгерту арқылы басқаруға деген қызығушылыққа байланысты теориялық зерттеулер жүргізілді, онда әртүрлі кристалдық құрылымдары бар Теориялық тұрақты ZnO полиморфты модификациялары анықталды:

- алтыбұрышты бор нитрид (h-BN, B k) (сурет 1 а) [11];

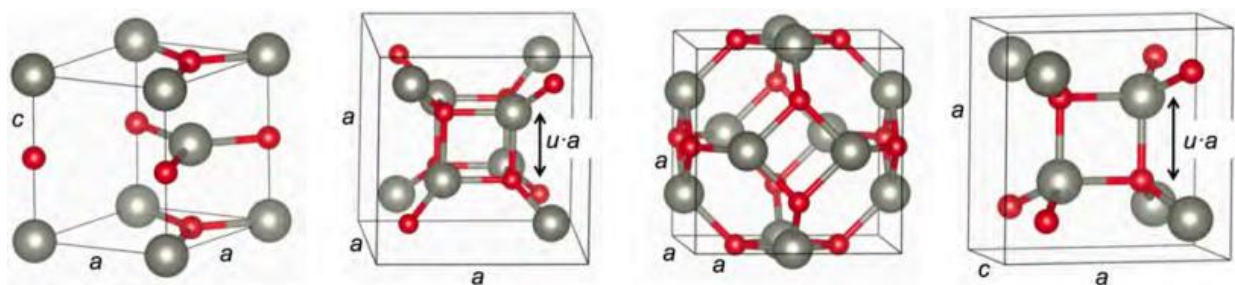
- кубан торы (сурет 1б) [12-13];

- солданит торы (сурет 1в) [13];

- төрт атомды сақиналары бар бетке бағытталған тетрагональды тор (ҚЦТ-4) (сурет 1г) [11-15];

Вюрцит (B4) - бұл екі төсеніш бір-біріне қатысты үш ось бойымен $[0001]$ $u = 3c/8$ шамасына құрылым (сурет 2а). Бұл ішкі тіректер өзара енетін

алтыбұрышты тығыз оралған (ГПУ) қабаттар болып табылады, олардың әрқайсысы бір түрден тұрады, атом a және c тор параметрлері $c/a = 1,633$ қатынасымен байланысты [16].



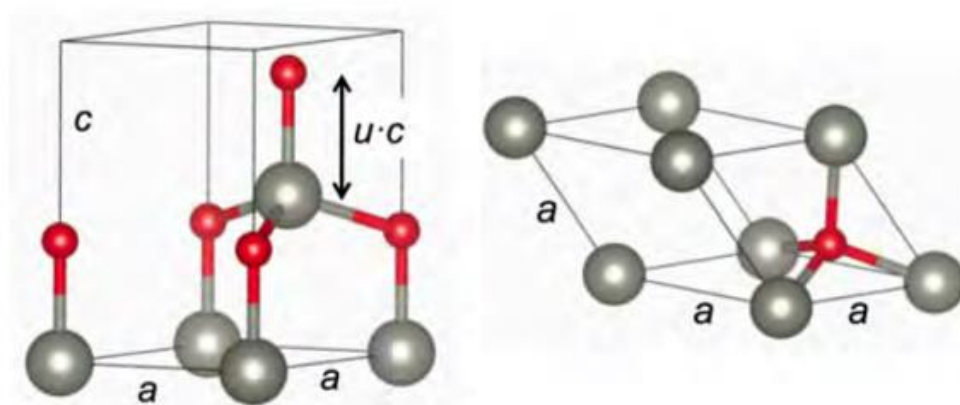
а) h-BN (Bk)

ә) кубан

б) содалит

в) ҚЦТ-4

1 сурет – Үлкен сфералар-Zn; кіші сфералар-O, теориялық болжамды полиморфты модификациялар ZnO [16]



а) вюрцит $B4$

ә) сфалерит $B3$

2 сурет – ZnO тұрақты модификациялары [17]

$B4$ құрылымында катиондар мен аниондардың жұптары $[0001]$ бағыты бойынша қосылады (сурет 2а) және электростатикалық күштер арқылы бір-бірімен әрекеттеседі. Бір бірлік ұяшықта екі анион және екі катион бар, олардың координациялық саны 4. Бір элементтің иондары алтыбұрышты призманың шыңдарында, оның негізгі беттерінің орталықтарында және үш тригональды призманың орталықтарында, ал екінші элементтің иондары бірдей үш тригональды призмада және алтыбұрышты призманың барлық шеттерінде орналасқан. ZnO атомдары арасындағы байланыс негізінен ковалентті-иондық сипатта болады, иондық компоненттің үлесі шамамен 45-60 % құрайды.

ZnO кристалдық құрылымы, электрлік және оптикалық қасиеттері

Мырыш оксиді көптеген газдық, химиялық және биологиялық датчиктерде қолданылуы мүмкін, себебі оның әртүрлі ортада беткі өткізгіштігі өте сезімтал. Ішкі донорлы оттегі бос орындары толтырылуы мүмкін, бұл өткізгіштік аймағында заряд тасушылар санының азаюына және, демек, беткі өткізгіштіктің төмендеуіне әкеледі. Керісінше, сутегі атмосферасында беткі өткізгіштік артады. Сутегі ZnO-да донор ретінде әрекет етіп, мырыштың бос орындарын пассивтендіреді, бұл өткізгіштік аймағында заряд тасушылардың санын арттырады [17].

ZnO көпфункционалы материал болып табылады. Жоғары химиялық тұрақтылық, төмен диэлектрлік тұрақтылық, үлкен электромеханикалық байланыс коэффициенті және жоғары жарық өткізгіштікке байланысты ZnO материалдары диэлектрлік керамика, пигмент, катализатор және сезімтал материал ретінде кеңінен қолданылады. Газ сезімтал материал ретінде ZnO - оксидті газды өлшеуде ең алғашқы және кеңінен қолданылатын материалдардың бірі. ZnO көптеген газ түрлеріне сезімтал және тұрақтылыққа ие. Цинк оксидінің газға сезімталдығы легирлеуші қоспалар мен катализаторлар арқылы жақсартылуы мүмкін. Жұмыс температурасы әдетте жоғары, 400 - 500°C аралығында болады. Соңғы жылдары ZnO газ сезімталдығы материалдарын алу әдістері мен оның жұмыс температурасын төмендету зерттеулері жақсартылды, бұл қазіргі уақытта зерттеулердің негізгі тақырыптарының бірі.

ZnO сезімталдығының механизмі беткі-бақыланатын типке жатады. Оның газға сезімталдығы дән өлшеміне, бет күйіне, оттегінің адсорбциялану мөлшеріне, оттегінің адсорбциясының белсенді энергиясына және тор ақауларына тәуелді. Әдетте, оның дән өлшемі аз болған сайын, беткі алаңының тығыздығы мен оттегінің адсорбциясы көп болған сайын, газға сезімталдығы жоғары болады. Газға сезімталдық пен дән өлшемін әртүрлі алу әдістерімен бақылауға болады. Дән өлшемі 40 нм-ден асқанда, газға сезімталдық күрт төмендейді, себебі оның беткі алаңының тығыздығы тез төмендейді. ZnO газ датчиктерінің ең үлкен сезімталдығы эмульсиялық силикон майымен жасалады, бұл тордың айтарлықтай бұрмалануымен байланысты, өйткені кремнийдің қалдық мөлшері бар. Сонымен қатар, ZnO дәндерінің өлшемін азайту оның беткі белсенділігінің артуына байланысты жұмыс температурасын төмендетеді. Жалпы алғанда, ZnO-ның жұмыс температурасы 400-500°C аралығында болады, ал эмульсиялық әдіспен алынған нанометриялық ZnO тек 300°C температурасына жетеді. ZnO газ датчиктерінің газ сезімталдығы оның дән өлшеміне байланысты. Материалдың дән өлшемі аз болған сайын, оның газ сезімталдығы жоғары болады [18].

Кристалдық ZnO көрінетін жарық спектрінде өте жоғары мөлдірлік көрсетеді. Бұл оның УФ-сәулелерін сіңіруімен бірге ZnO-ны оптикалық құрылғылар үшін пайдалы материалға айналдырады. ZnO жарық шығаратын құрылғыларда тиімділігін көрсетті, және оның люминесценциясын зерттеу материалдың қасиеттерін жақсарту үшін құнды ақпарат бере алады. ZnO көк және жасыл-сары аймақтарда фотолюминесценцияны көрсетеді. Көк аймақ

экситонды эмиссиямен байланысты, ол температура төмендеген сайын артады, ал жасыл-сары аймақ дефектілермен байланысты және синтез әдісіне қатты тәуелді [19]. Зерттеулер көрсеткендей, ZnO нанокұрылымдарының құрылымдық ерекшеліктері оптикалық қасиеттерге айтарлықтай әсер етуі мүмкін. ZnO қазіргі галиум нитридінен (GaN) көбірек перспективалы деп есептеледі, өйткені GaN-нің экситонды байланыс энергиясы 26 мэВ құрайды. Өкінішке орай, дефектілер мен легирлеу процесін басқарудың жоқтығы р-типті ZnO алуын қиындатады [20].

ZnO жоғары жылдамдықпен [002] кристаллографиялық бағыты бойынша өсу қабілетіне ие, бұл газ фазасында немесе гидротермальды синтез жағдайында болады. Нәтижесінде наноөзекшелер мен нано-жазықтықтардың өсуі мүмкін, сондықтан ZnO синтезі кезінде наноөлшемді құрылымдардың әртүрлі түрлерін алу мүмкіндігі бар. Мұндай бір-, екі- және үш өлшемді ZnO құрылымдары, басқа жаңа наноматериалдармен бірге, әртүрлі қолданбаларда пайдалану перспективасына ие.

Бір өлшемді құрылымдар наноструктурланған материалдар тобының үлкен бөлігін құрайды және олар инелер, спиральдер, серіппелер, ленталар мен белдіктер, түтікшелер мен сымдар сияқты әртүрлі пішіндердегі наноөзекшелерді қамтиды. Мырыш оксиді нанопластиналар, нано-жапырақшалар және басқа да екі- және үшөлшемді құрылымдар түрінде синтезделуі мүмкін. Мырыш оксидінің құрылымдарының үлкен морфологиялық әртүрлілігі оның наноструктураларының сан алуан түрлерін қамтамасыз етеді, бұл оны белгілі материалдар арасындағы ерекше материал етеді.

Әдетте кең зона материалы, жартылай өткізгіштер мен диэлектриктер электропроводтылығын басқару үшін легирлеуге қиын келеді. Мырыш оксидін де легирлеу өте қиын, бірақ ZnO-да легирлеудің салыстырмалы түрде төмен деңгейі материалдың құрылымындағы өздік дефектілердің болуы, сондай-ақ стехиометрияның бұзылуының шекті аймағының болуына байланысты қамтамасыз етіледі.

1.2 Сирек жер элементтерінің люминесценттік материалдардағы рөлі

Сирек жер элементтеріне негізделген люминесцентті материалдар оптоэлектроника саласында маңызды орын алып, кеңінен қолданылады. Гадолиний, тербий және лантан сияқты редкоземельді элементтерден тұратын бұл материалдар ерекше люминесцентті қасиеттерге ие болып, түрлі салаларда айтарлықтай әлеует көрсетеді [21]. Олар ақпаратты көрсету технологияларында, жарықтандыруды жобалауда, лазерлік құрылғыларда, биологиялық флуоресценттік таңбалауда, күн батареяларында және басқа да көптеген қолданбалы салаларда алмастырылмас рөл атқарады. Элементтердің құрамын және кристалдық тор құрылымын реттеу арқылы редкоземельді люминесцентті материалдар шығару толқынының ұзындығын, интенсивтілігін

және өмір сүру уақытын дәл бақылауға мүмкіндік береді, бұл әртүрлі қолданбалар үшін арнайы шешімдер ұсынады [22].



а



ә



б

3 сурет – а- гадолиний элементі, ә- тербий элементі, б- лантан элементі

Қазіргі уақытта жоғары люминесценттік сипаттамалары бар жаңа перспективті материалдарды синтездеуге белсенді жұмыстар жүргізілуде. 3-кестеден көріп отырғанымыздай, соңғы бірнеше жылда кремний оксиді немесе алюминаттарын бейорганикалық матрицалар ретінде пайдаланатын люминесценттік материалдарға айтарлықтай назар аударылды [21]. Мұндай материалдар оптикалық зондарда, жарықтандыруда, лазерлерде, жалғандық пен фальсификацияларды анықтау техникасында және басқа да салаларда қолдануға перспективалы болып табылады.

Алайда, сирек жер элементтері (СЖЭ), атап айтқанда Eu^{3+} және Tb^{3+} , осы матрицаларда пайдалану қиынға соғады, себебі олардың полярлығы әртүрлі болып табылады, сондықтан оларды тікелей осындай матрицаға біріктіру мүмкін емес. Осы себептен соңғы бірнеше жылда ғалымдардың зерттеулері осы қосылыстарды алу әдістерін әзірлеуге бағытталған [22-24]:

- кремний оксидінің мезопорозды наночастицаларын синтездеу;
- кремний оксидінің бетімен нековалентті түрде байланысқан сополимеризация;
- СЖЭ комплекстерінің кремний оксидімен ковалентті байланысы;
- СЖЭ комплекстерін тұқым арқылы өсіру және кейінірек диоксид кремний қабығына енгізу;
- диоксид кремнийінің бетін катиондық беткі активті заттармен модификациялау және кейінірек СЖЭ комплекстерін қосу.

СЖЭ иондарының фотолюминесценция интенсивтілігін кейбір сенсibilизаторлар мен беткі модификаторлардың көмегімен күшейтуге болады [25, 26]. Мысалы, кейбір СЖЭ иондары өздерінің қоздыру энергиясын басқа СЖЭ иондарына тиімді түрде береді. Энергия беру процесі фотолюминесценцияның интенсивтілігін арттыруға немесе донор-ионы мен акцептор-ионының концентрациясын реттеу арқылы ақ жарық шығару процесін генерациялауға себеп болуы мүмкін. Примесалық иондар

арасындағы энергия беру процесі сенсбилизация мен люминесценцияның өшуін басқаруда маңызды рөл атқарады.

Сондай-ақ, СЖЭ иондарының люминесценциялық қасиеттерін жетілдіру үшін жаңа материалдардың беткі қасиеттерін өзгерту және химиялық реакциялар арқылы олардың сапасын арттыруға болады. Бұл әдістер жаңа типтегі жарық шығару көздері мен жоғары тиімді жарықдиодтар сияқты қосымшаларда қолдануға мүмкіндік береді.

ZnO-ның сирек жер элементтермен легирленуі оның люминесценциясына, химиялық және беткі қасиеттеріне елеулі әсер етеді. Келесі жұмыста газға сезімталдықты жақсарту үшін легирлеуші қоспа ретінде лантаноидті элемент Y қолданылды [22]. ZnO нанобөлшектерін алу үшін бірнеше синтез әдістері қолданылды, соның ішінде бу фазасынан химиялық тұндыру [23], золь-гель әдісі [24], пиролиздік бүрку әдісі [25], қатты фазалық реакция әдісі [26] және гидротермальды әдіс [27]. Авторлар гидротермальды әдіс қарапайым әрі өндірістік ауқымда қолдануға қолайлы екенін, сонымен қатар химиялық агенттерді анықтауға арналған арзан газды датчиктерді әзірлеуге мүмкіндік беретінін анықтады. Әсіресе, гидротермальды әдіс ZnO:Eu легирленген материалдарын алу үшін тартымды процесс ретінде қарастырылады, себебі ол қарапайым, арзан, жаппай өндірісті жүзеге асыруға және экологиялық таза болып табылады.

Сирек жер элементтерімен легирленген материалдар олардың ерекше оптикалық қасиеттері арқасында түрлі технологияларда қолдану үшін өте перспективалы болып табылады. Мұндай материалдардың негізгі ерекшеліктерінің бірі - олардың жоғары тиімділікпен жарық шығару қабілеті. Бұл сирек жер элементтерінің иондары өздеріне тән электрондық өтулерінің арқасында жоғары интенсивтілікпен және тұрақтылықпен жарық шығара алатындығына байланысты. Бұл қасиет оларды оптоэлектронды құрылғыларда қолдануға өте қолайлы етеді.

Маңыздысы, мұндай материалдар әдетте төмен фонон энергиясына ие, бұл өз кезегінде безызлучательный ыдырау ықтималдығын азайтады. Бұл жарық шығару тиімділігін жоғарылатып, материалдың жарық шығару интенсивтілігін басқа бейорганикалық матрицалармен салыстырғанда айтарлықтай арттырады. Бұл қасиеттер әсіресе жарықдиодтар, лазерлер, дисплейлер және басқа да оптоэлектронды құрылғылар үшін маңызды, өйткені осындай құрылғылардан жоғары жарықтылық пен тұрақтылық талап етіледі.

Әрбір сирек жер элементі өзіне тән спектральды қасиеттерге ие, бұл олардың шығаратын жарықтарының толқын ұзындығын дәл реттеуге мүмкіндік береді. Мысалы, Eu^{3+} (Европий) қызыл жарық шығарады, Tb^{3+} (Тербий) жасыл жарық шығарады, ал Tm^{3+} (Тулий) және Er^{3+} (Эрбий) инфрақызыл спектрде жарық шығарады, бұл оларды оптоволоконды технологиялар мен лазерлерде қолдануға ыңғайлы етеді.

Сонымен қатар, сирек жер элементтерінің иондары өздерінің энергиясын басқа иондарға тиімді түрде бере алады, бұл көптүсті жарық шығаратын құрылғылар жасауға мүмкіндік береді. Бұл құбылыс энергияның

берілуі деп аталады және материалдардың спектральды қасиеттерін айтарлықтай жақсартуға көмектеседі. Мұндай технологиялар толықжарықты дисплейлер мен жарық шығару түсін реттеу мүмкіндігі бар құрылғыларды жасау үшін жаңа мүмкіндіктер ашады [28].

Коллоидты ерітінділерде люминесцентті нанокристалдарды синтездеу әдістерінің дамуы нәтижесінде бұл материалдар биотехнологияларда кеңінен қолданылып келеді. Олар биологиялық маркерлер ретінде пайдалануға өте ыңғайлы, өйткені олар жоғары жарықтылық пен тұрақтылыққа ие. Мысалы, мұндай материалдар жасушаларды, молекулаларды және тіңдерді бақылауға, сондай-ақ сезімтал диагностикалық жүйелерді жасауға қолданылады.

ZnO (кремний оксиді) негізіндегі сирек жер элементтерімен легирленген материалдар ерекше перспективаларға ие. Бұл материалдар жоғары жарық шығару тиімділігіне ие және оларды жарық шығаратын диодтар мен лазерлер жасау үшін қолдануға болады, сондай-ақ бұл құрылғылар жоғары температураларда да жұмыс істей алады. ZnO негізіндегі Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} және Pr^{3+} сияқты сирек жер элементтерімен легирленген құрылғылар ионизирленген сәулеленуге төтеп бере алады, бұл оларды космостық технологияларда және медициналық құрылғыларда қолдануға мүмкіндік береді [29].

1.3 ZnO және сирек жер элементтерін синтездеу әдістері

ZnO нанокұрылымдарын әртүрлі құрылымдарда, пішіндерде және морфологияларда синтездеудің бірнеше әдістері белгілі. Негізінен бұл әдістер химиялық, физикалық немесе механикалық болып табылады, мысалы, бірге тұндыру әдісі, золь-гель процесі, гидротермиялық синтез және т.б.

Осы әдістердің ішінде бірге тұндыру әдісі - бөлме температурасында қажетті шарттарда зертханада нанобөлшектерді алудың қарапайым, экономикалық тиімді және өнімділігі жоғары әдісі болып табылады. Бұл әдіс тұрақты, жылдам және температура, pH, еріткіштің әсері мен реагенттердің әрекеттесу уақыты сияқты факторларды бақылау арқылы ZnO нанобөлшектерінің бақыланатын өсуін қамтамасыз етеді.

Мырыш оксиді (ZnO) әртүрлі құрылымдарға ие болуы мүмкін және кең спектрлі физика-химиялық қасиеттерімен ерекшеленеді. ZnO алу үшін әртүрлі әдістер қолданылады: бумен тұндыру, сулы тұндыру, гидротермиялық синтез, золь-гель әдісі, микроэмульсия арқылы тұндыру және тағы басқалар.

Қазіргі таңда ZnO-ның микро - және нанокұрылымдарын синтездеудің көптеген тәсілдері бар. Солардың бірі - мырыш буының тотығуы. Бұл әдісте металл мырыш ұнтағы тигельге салынып, пеште қыздырылады. 419,53 °C температурада ұнтақ балқып, кейін буға айналады. Осы бу оттегімен әрекеттесіп, инеге ұқсас ZnO кристалдарын түзеді.

Тағы бір кең қолданылатын әдіс - газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD) [30]. Бұл процесс кезінде қыздырылған қатты бетте бу тәріздес реагенттер химиялық реакцияға түсіп, қатты өнім түрінде ZnO түзіледі.

Реакцияны іске асыру үшін жылу, плазмалық разряд немесе ультракүлгін сәулелену қолданылады.

Сонымен қатар, бу-сұйық-қатты әдісі де жиі қолданылады [31-32]. Бұл тәсілде ZnO-ны синтездеу үшін жоғары температура қажет, ол кезде өсу көзі буланады немесе ыдырайды. Катализатордың қатысуымен төмен балқу температурасында қорытпа түзіліп, одан Zn ауадағы оттегімен әрекеттесіп, ZnO нанокұрылымдары пайда болады. VLS арқылы алынған ZnO наносымдары әдетте монокристалды болып келеді және олардың диаметрі қолданылған катализатор бөлшектерінің өлшеміне байланысты анықталады.

Сондай-ақ, электропластика, CVD немесе золь-гель сияқты үлгіге негізделген әдістер арқылы кеуекті алюминий субстратының саңылауларында ZnO-ны өсіруге болады. Мұндай тәсілдермен алынған құрылымдар көбінесе поликристалды болады. Монокристалды болсын немесе поликристалды болсын, көптеген әдістер жоғары температура мен шығынды қажет етеді.

Бұл жұмыста мен зерттеуге таңдаған тәсіл - золь-гель әдісі. Қысқаша айтқанда, бұл әдіс - шағын молекулалардан қатты материалдар алу тәсілі. Ол көбінесе металл оксидтерін, соның ішінде мырыш (Zn), кремний (Si) және титан (Ti) оксидтерін синтездеу үшін қолданылады. Процесс барысында мономерлер торлы полимерлерге немесе дискретті бөлшектерге айналып, кейін гель түзетін коллоидты ерітіндіге (зольге) айналады. Золь-гель әдісінде әдетте металл алкоксидтері прекурсор ретінде қолданылады. Бұл процесс керамикалық нанобөлшектерді алу үшін де тиімді.

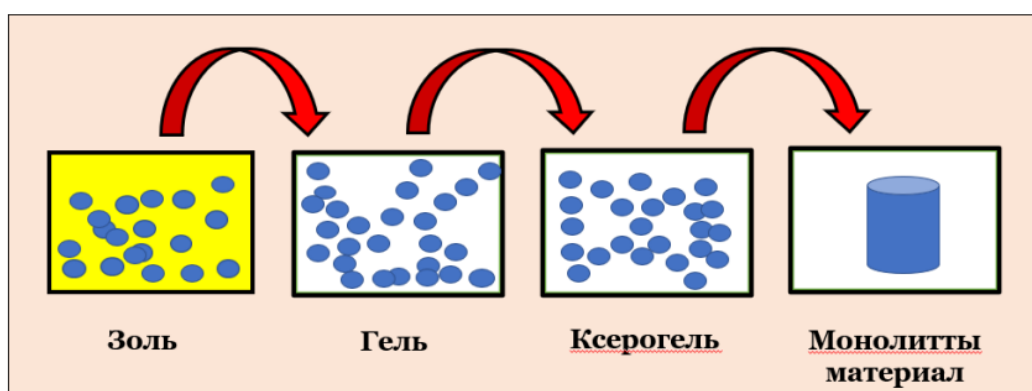
1.3.1 Золь-гель әдісі

Қазіргі таңда нанобөлшектерді алу мен синтездеудің бірнеше тиімді тәсілдері қолданылады, соның ішінде золь-гель (ерітінділік) әдісі, буды тұндыру әдісі, механикалық легирлеу, жоғары энергиялы бөлшектермен соқтығыстыру, плазмалық және электрохимиялық әдістер бар. Бұл әдістердің барлығы наноматериалдарды көп көлемде өндіруге мүмкіндік бергенімен, олардың ішінде золь-гель тәсілі кеңінен танымал әрі өнеркәсіптік тұрғыда жиі қолданылады [33-37].

Бұл әдістің басты артықшылығы - біркелкі және сапалы нанобөлшектерді үлкен көлемде алуға мүмкіндік беруінде. Сонымен қатар, золь-гель тәсілі бір мезгілде екі немесе одан да көп түрлі нанобөлшектерді синтездеуге қабілетті. Бұл үшін екі немесе одан да көп металл прекурсорлары немесе олардың оксидтері белгілі бір қатынаста араластырылып, бір кезеңде қорытпа түріндегі өнімдер алынады [41-43]. Әрине, плазмалық және электрохимиялық әдістер де қорытпа негізіндегі наноматериалдарды бір кезеңде синтездей алады, бірақ золь-гель процесінің басты ерекшелігі - оның өнеркәсіптік масштабтағы тиімділігі [44-46]. Бұдан бөлек, бұл әдіс өте жоғары

тазалықтағы (99,99%) күрделі құрамды композиттерді алуға мүмкіндік береді [47–51].

Золь-гель процесінің тағы бір маңызды артықшылығы - төмен температурада жүзеге асырылуы. Бұл әдіс арқылы металл мен керамика негізіндегі наноматериалдарды 70 - 320°C аралығындағы температурада өндіруге болады, ал өзге тәсілдер үшін 1400 - 3600°C дейінгі температура қажет [52–56]. Золь-гель процесі - бұл төменнен жоғарыға қарай жүретін синтез әдісі, яғни соңғы материалдар бірнеше қайтымсыз химиялық реакциялар нәтижесінде түзіледі. Бұл реакциялар барысында бастапқы біртекті молекулалар (зо́льдер) кеңістікте үш өлшемді, салмағы ауыр молекулалық құрылымға - гелге айналады. Бұл құрылымды гелге айналдыру "тығыздау процесі" арқылы жүзеге асырылады, нәтижесінде ылғалды гель түзіледі.



4 сурет – Золь – гель әдісінің кезеңдері

Золь-гель әдісі - наноматериалдарды алудың ең кең таралған сұйық фазалы тәсілдерінің бірі болып табылады [57]. Поликремний қышқылының гелін мақсатты түрде алу әрекеттері алғаш рет 1640 жылы тіркелген. Сол жылы Ван-Гельмонт кремнеземді артық мөлшердегі содамен балқытып, суда еритін зат алған. Бұл ерітіндіге қышқыл қосылған кезде ақ түсті аморфты тұнба түзілген [58]. 1648 жылы Иоганн Глаубер сұйық шыны ерітіндісіне әртүрлі металдардың тұздарын қосу арқылы поликремний қышқылының гелін алған. Ол бұл процесті қолдануға тырысқанымен, сол кезеңдегі өнеркәсіптің даму деңгейінің төмендігі бұған мүмкіндік бермеді.

Золь-гель процесі XX ғасырдың ортасында кеңінен қолданыс тауып, әртүрлі оптикалық жабындарды өнеркәсіптік жолмен алудың тиімді әдісі ретінде танылды [59]. Бұл әдістің негізін бастапқы ерітінділерден гелдердің түзілуіне әкелетін физика-химиялық процестер құрайды. 3-суретте золь-гель синтезінің әртүрлі кезеңдерінде материал құрылымының қалай өзгеретінін көрсететін схема берілген.

Коллоидтық ерітіндіні (зольді) алу

Сұйық фазалық коллоидтық синтез әдістері нанобөлшектердің химиялық құрамын қалыптастыруда белгілі бір шектеулерге ие. Бұл әдіс тек

сұйықтықта нашар еритін заттардың бөлшектерін түзуге қолайлы. Коллоидтық химияның негізіне сүйенсек, нанобөлшектердің түзілуіндегі алғашқы қадам – ерітіндіде жаңа фазаның критикалық өлшемнен асатын ұрықтарының пайда болуы. Бұл үдерістің жүзеге асуы үшін ерітіндіде қажетті заттың концентрациясы оның ерігіштік шегінен асып, қаныққан күйде болуы қажет. Заттың кристалдық ұрықтарының пайда болу жылдамдығы ерітіндінің қаныққан деңгейіне тәуелді.

Бөлшектердің өсуі оларды ерітіндідегі иондармен немесе молекулалармен қосу арқылы, сондай-ақ артық беткі энергияға ие ұсақ бөлшектердің еруі арқылы жүреді. Ерітіндінің химиялық құрамын, pH деңгейін және түрлі химиялық қоспаларды өзгерту арқылы бөлшектердің өсу процесін басқаруға болады.

Біртекті пленка түзуші ерітінді алу үшін көптеген процестерде арнайы модификациялаушы қосымшалар енгізу қажет. Бұл қоспалар түрлі қызметтерді атқаруы мүмкін. Мысалы, қосымша еріткіш қосу – нанобөлшектердің көлемдік концентрациясын төмендетіп, олардың бірігу жылдамдығын баяулатады және гель түзілу уақытын ұзартады. Ал беттік белсенді заттар (ББЗ) жаңадан түзілген нанобөлшектердің бетінде адсорбцияланып, коллоид ерітіндінің тұрақтылығын арттырады.

Гель алу процесі

Коллоидтық ерітіндіден гель алу үшін оны белгілі бір деңгейде қышқылдықты өзгерту арқылы тұрақсыздандыру қажет. Бұл кезеңде ерітіндідегі бөлшектер бір-бірімен байланысып, тор тәрізді құрылым түзе бастайды, нәтижесінде ерітінді сұйықтық қасиетін жоғалтады және гелге айналады.

Гельді кептіру

Гельді кептіру процесінің негізгі мақсаты – бөлшектер арасындағы сұйықтықты жою. Бұл кезеңде гель кішірейіп, қатты денеге ұқсас қасиетке ие болады. Кептіру барысында ішкі кернеулер пайда болып, олар гелдің бүтін құрылымында жарықтар мен сынықтарға әкелуі мүмкін.

Термиялық өңдеу және спекание

Кептірілген гельді біртіндеп жоғары температураға дейін қыздыру арқылы құрамында қалған ұшпа заттар жойылады және материалдың құрылымы нығаяды.

Қабаттарды подложкаға түсіру

Золь-гель технологиясында пленка түзуші ерітіндіні подложкаға бірнеше тәсілмен түсіруге болады:

- Подложканы ерітіндіге батырып, кейіннен шығару (dipping әдісі);
- Ерітіндіні айналып тұрған подложка бетіне жағу (spinning әдісі);
- Ерітіндіні подложка бетіне бүрку (spraying әдісі).

Қабаттардың қасиеттері мен морфологиясы көбіне қолданылатын тәсіл мен процестің жүргізілу шарттарына байланысты болады. Пленка түзуші ерітіндінің құрамы мен құрылымын дұрыс таңдау, сондай-ақ жабу ережелерін

сақтау - біртекті және қажетті сипаттамаларға ие қабаттарды алу үшін аса маңызды.

Айта кету керек, ерітінді құрамында бөлшектер агрегаттарының болуы пленка түзілу процесінде зольерді қолданудың негізгі себебі болып табылады. Бұл агрегаттар болашақ материалдың құрылымдық бөліктері ретінде әрекет етеді. Кейінгі термиялық өңдеу кезінде бұл құрылымдар дами түсіп, материал қасиеттерінің өзгеруіне ықпал етеді.

1.3.2 Гидротермалды синтез әдісі

Гидротермиялық әдіс – қосымша өңдеуді (мысалы, ұнтақтау немесе қосымша қыздыру) немесе органикалық еріткіштерді пайдалануды қажет етпейтін қарапайым әрі экологиялық таза синтез тәсілі. Бұл әдіс автоклав ішінде жүзеге асырылады: бастапқы қоспа біртіндеп 100–300°C температураға дейін қыздырылып, бірнеше күнге қалдырылады [60]. Қыздыру мен салқындату нәтижесінде кристалдық ұрықтар түзіліп, кейін олар өсіп, толығымен қалыптасады. Бұл тәсілдің басты артықшылықтарының қатарына төмен температурада синтездеу мүмкіндігі, бастапқы қоспа құрамы мен температура мен қысымға байланысты өнімнің кристалдық құрылымын және пішінін басқару мүмкіндігі, сондай-ақ жоғары тазалықтағы материал алу жатады.

Нанокұрылымды материалдардың ішінде ZnO ерекше орын алады, өйткені ол бірқатар артықшылықтарға ие: оның өндірісі салыстырмалы түрде арзан, қымбат реагенттер мен күрделі жабдықты қажет етпейді [61-63]. Сонымен қатар, ZnO экология үшін қауіпсіз, себебі улы емес және синтез кезінде зиянды заттар бөлмейді [64-66], биологиялық ортада тұрақты әрі биоүйлесімді.

Осы қасиеттердің арқасында мырыш оксиді биологиялық молекулаларды анықтайтын сенсорлық жүйелерде және биологиялық маркер ретінде кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. Сондай-ақ ZnO-ның оптикалық, электрлік және пьезоэлектрлік сипаттарының үйлесімі оны оптоэлектроника саласында кеңінен қолдануға жол ашады.

ZnO нанокұрылымдарын алу үшін әртүрлі әдістер қолданылуы мүмкін, алайда олардың ішінде ең кең таралғаны – гидротермиялық синтез. Бұл әдіс жоғары температурада сулы ортада жүретін түрлі физикалық және химиялық процестер негізінде әртүрлі қосылыстар мен материалдарды алуға мүмкіндік береді. Гидротермиялық синтездің басты артықшылықтарының бірі – процестің салыстырмалы түрде төмен температурада (100–200 °C аралығында) жүруі және алынатын нанокұрылымдардың морфологиясын, кристалл құрылымын оңай басқаруға болатындығы. Сонымен қатар, бұл әдіс арқылы біртекті, жоғары дисперсті, түрлі формалы (мысалы, нанотаяқшалар, наногүлдер, наноталшықтар) ZnO құрылымдарын алуға болады. Гидротермиялық әдіс қарапайым жабдықты қажет етеді, экологиялық тұрғыдан қауіпсіз және өнеркәсіптік масштабта жүзеге асыруға қолайлы. Осы

қасиеттерінің арқасында бұл әдіс сенсорлар, фотокатализаторлар, жарықдиодтар және күн батареялары сынды түрлі салаларда қолданылатын ZnO негізіндегі нанокұрылымдарды синтездеуде кеңінен қолданылады.

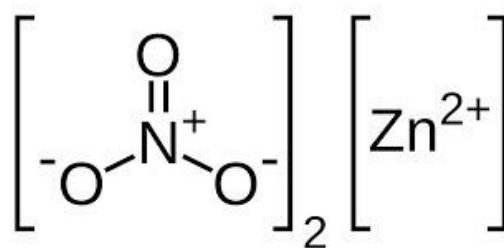
Өсу ерекшеліктеріне байланысты ZnO нанокұрылымдарының арасында ең жиі кездесетіні – таяқша тәрізді формалар. Алайда, бұл жалғыз морфология емес, өйткені ZnO – оннан астам нанокұрылымдық формаларға ие сирек кездесетін материалдардың бірі.

Гидротермиялық синтез - өсу ортасының параметрлерінің өзгерісіне аса сезімтал процесс. Сондықтан да белгілі бір морфологияны алдын ала болжау және қайта құру үшін әрбір параметрдің нанокұрылымның түзілуіне әсерін нақты түсіну қажет.

Көп жағдайда ZnO нанокұрылымдарын синтездеу үшін $Zn(NO_3)_2$ мен гексаметилентетраминнің (HMTA, $C_6H_{12}N_4$) эквимолярлы су ерітінділері қолданылады. Мұнда $Zn(NO_3)_2$ Zn^{2+} иондарының көзі болса, HMTA – ерітіндіде сілтілік ортаны қалыптастырып, OH^- иондарының қажетті мөлшерін біртіндеп қамтамасыз ететін әлсіз негіз рөлін атқарады.



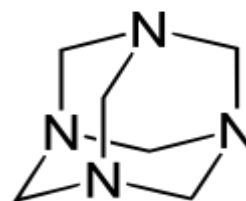
а



ә



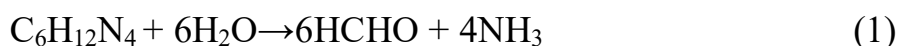
б

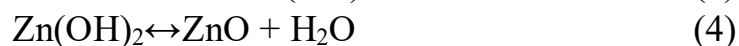
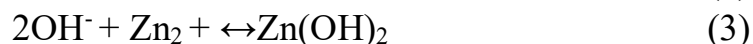


в

5 сурет - а – $Zn(NO_3)_2$ тұзы; ә – Zn^{2+} иондары мен нитраттардың кешенді қосылысы. б – HMTA (гексаметилентетрамин) ұнтағы; в – HMTA молекуласының құрылымдық формуласы; ә – Zn^{2+} иондары мен нитраттардың кешенді қосылысы.

Бұл ерітіндіде жүретін химиялық реакциялар нақты реакциялық теңдеулер арқылы сипатталуы мүмкін.





1.3.3 Спрей-пиролиз әдісі

Жұқа қабықтар мен әртүрлі қабықша құрылымдарын алудың тиімді химиялық тәсілдерінің бірі - спрей-пиролиз әдісі, ол кейде аэрозоль пиролизі деп те аталады. Бұл әдісте әдетте су негізіндегі, қажетті қабық материалының компоненттері ретінде ерігіш тұздарды қамтитын ерітінді пайдаланылады.

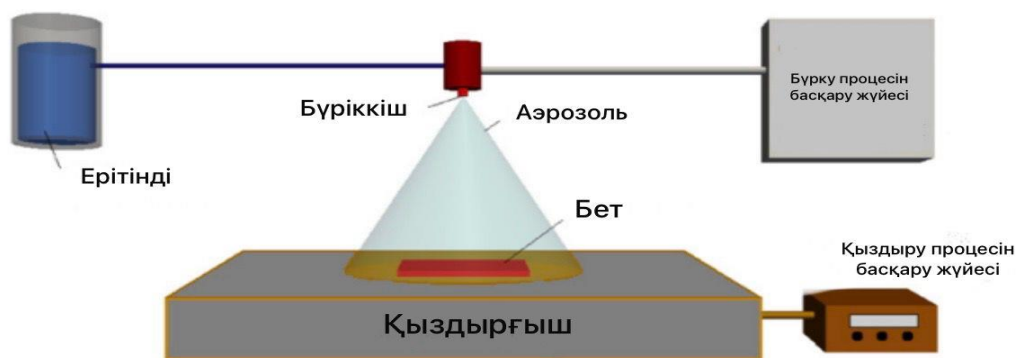
Спрей-пиролиз әдісі алдын ала қыздырылған субстраттың бетінде ерітіндінің пиролизикалық ыдырауына негізделген. Осы кезде негізгі заттар субстратқа тұнады, ал еріткіштер мен басқа да ұшпа қосалқы өнімдер бу фазасына өтеді. Распыланған ерітінді тамшыларының мөлшері тасымалдаушы газдың қысымына және соплоның геометриялық параметрлеріне байланысты. Бұл әдіс қазіргі таңда мөлдір өткізгіш оксидті қабықтарды алу үшін кеңінен қолданылады.

Спрей-пиролиз әдісі жартылай өткізгіш жұқа қабықшаларды синтездеу технологиясында бірқатар артықшылықтарға ие. Негізгі артықшылықтарына салыстырмалы түрде төмен құны, қабықшалардың жоғары біртектілігі, үлкен ауданға жабынды түсіру мүмкіндігі, сондай-ақ қоспаларды енгізудің қарапайымдылығы жатады [2].

Ерітіндідегі қоспа концентрациясын өзгерту арқылы легирленген үлгідегі қоспа мөлшерін реттеуге болады. Сонымен қатар, қабатталған құрылымдар мен қалыңдық бойынша құрамының градиенті бар қабықшаларды жасау распыратын ерітіндінің құрамын өзгерту арқылы іске асырылады.

Бұл әдістің өнеркәсіптік қолдану тұрғысынан маңызды артықшылығы – технологиялық процестің барлық кезеңдерінде вакуум қолдану талап етілмейді.

Қабықшаның қажетті қалыңдығы мен тұну жылдамдығы технологиялық параметрлерді өзгерту арқылы қамтамасыз етіледі. 6-суретте көрсетілгендей, спрей-пиролиз әдісін жүзеге асыратын қондырғы қарапайым құрылымға ие, әрі 100–500 °C аралығындағы қолайлы температура жағдайында жұмыс істейді, бұл жоғары термиялық төзімділігі жоқ субстраттарға да жабынды түсіруге мүмкіндік береді.



6 сурет - Спрей-пиролиз әдісін жүзеге асыратын технологиялық қондырғының құрылымы

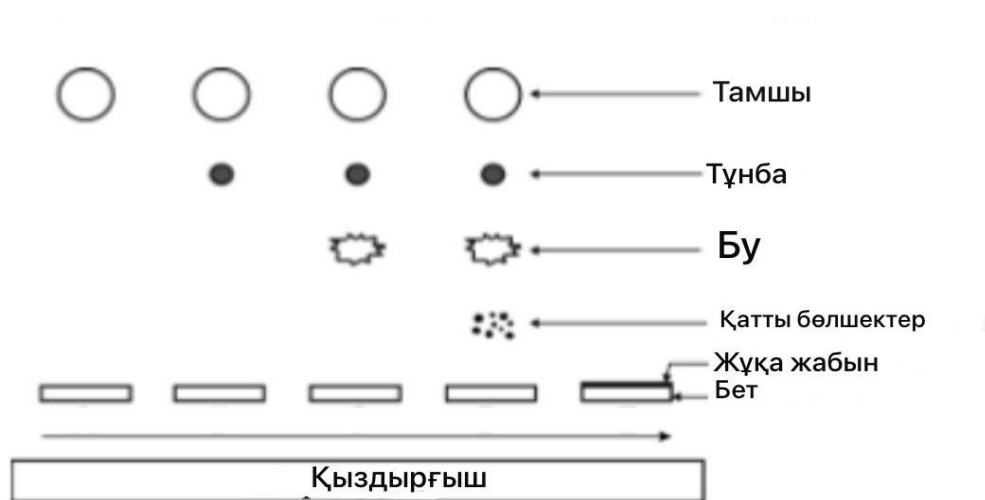
Спрей-пиролиз әдісін асқынөткізгіш қасиеттері бар оксидті пленкаларды синтездеу үшін, сондай-ақ көпкомпонентті, тотықсыз және композициялық ұнтақтар (кеуекті және нанобөлшектер) алу үшін қолданудың болашағы зор екенін атап өткен жөн.

Төменде прекурсорды және шашырату процесін таңдау талаптары қарастырылған. Аэрозоль прекурсорларын (нақты ерітінділер, эмульсиялар, золдер, коллоидтық дисперсиялар) таңдау синтезделетін пленкалардың қасиеттеріне әсер етеді. Су ерітінділері әдетте металдардың су ерітіндісінде еритін тұздарының кең ассортименти, төмен бағасы және өңдеудің қауіпсіздігі себебінен қолданылады. Сонымен қатар, ерітетін заттың жоғары ерігіштік талаптарына сай болуы тиіс.

Шашырату процесі ерітінділерді шашыратудың келесі түрлерін қолдануды қамтиды: электростатикалық, пневматикалық және ультрадыбыстық шашыратқыштар. Әрбір шашыратқыштың тамшылардың әртүрлі өлшемдері, шашыратудың әртүрлі жылдамдығы және, сәйкесінше, технологиялық процестің әртүрлі өнімділігі бар. Сонымен қатар, шашырату жылдамдығы тамшылардың ауамен байланысу уақытын анықтайды, сондықтан бұл алынған пленканың сапасына әсер етеді. Ультрадыбыстық шашыратқышты қолданғанда, тамшылардың өлшемі ерітіндінің тығыздығы, беткі керілу және тұтқырлыққа байланысты болады. Ал пневматикалық шашыратқышта тамшылардың өлшеміне қысымдар арасындағы айырмашылық әсер етеді (мысалы, қысымдар арасындағы айырмашылық азайған сайын тамшылардың мөлшері ұлғаяды).

Спрей-пиролиз процесінде келесі негізгі кезеңдер орын алады: еріткіш тамшының бетінде буланады, еріткіш буы тамшыға диффузияланады, тамшының температурасы өзгеріп, еріген заттың диффузиясы тамшының ортасына қарай жүреді. Осы кезеңдер пленканың стехиометриясына көп әсер етеді. Аэрозоль пиролизінің процесінде технологиялық кезеңдерді бөліп көрсету орынды (олардың ретін сурет 5 иллюстрациялайды), олар мыналарды қамтиды: су ерітіндісін шашыратқыштан шашырату, еріткішті буландыру

процесі, шөгінді қалыптастыру және оның пиролизі, пленканың қалыптасуы мен өсуі; нәтижесінде негізде жұқа пленка қабаты пайда болады.



7 сурет - Спрей-пиролиз әдісін қолдану арқылы жұқа пленканың қалыптасуының негізгі кезеңдері

Осылайша, қалыптасып жатқан жұқа жабындардың құрылымның сапасы еріткіштің капалардан булану процесіне, заттың капаның ортасына диффузиялану процесіне және ерітінді капаларының температурасына байланысты.

2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕСІ

2.1 Золь-гель әдісімен оксидті жабын алу

Бұл жұмыста оксидті жабын алу үшін золь-гель әдісі қолданылды. Бұл әдіс бірнеше кезеңнен тұрады: төсенішті дайындау, золь дайындау, зольді подложкаға жағу, кептіру және термиялық өңдеу. Әрбір кезең жабынның біркелкілігіне, құрылымдық тұтастығына және сапасына әсер етеді.

Золь дайындау: Золь дайындау үшін 0,4 г мырыш ацетаты $Zn(O_2CCH_3)_2$ 10 мл этил спиртінде (C_2H_6O) ерітілді. Қоспа толық ерігенше магниттік араластырғышта 250 айн/мин жылдамдықпен 60 минут бойы араластырылды. Алынған зольдің біртектілігі маңызды, себебі ол жабынның біркелкілігіне және сапасына тікелей әсер етеді. Егер ерітінді жақсы араласпаса, жабында түйіршіктер пайда болуы мүмкін.

1 кесте – Синтез шарттары

№	Кезең атауы	Орындалатын әрекет	Негізгі параметрлер	Мақсаты мен ескерту
1	Жабынды дайындау	Төсенішті тазалау (этанолмен жуылды, дистелденген сумен тазаланды)	–	Ластануды жою, адгезияны арттыру
2	Золь дайындау	0,4 г $Zn(CH_3COO)_2$ + 10 мл этанол → араластыру	60 мин, 250 айн/мин	Біртекті золь алу. Түйіршіктердің болмауы маңызды
3	Зольді жағу	Жабынға орталықтан тепкіш күшпен жағу	3600 айн/мин	Жұқа әрі біркелкі қабат түзу
4	Кептіру	Инфрақызыл шам астында кептіру	1 – 2 минут	Еріткішті буландыру, жарықтардың алдын алу
5	Термиялық өңдеу	Қабатты муфельді пеште қыздыру	400 °C, 1 сағат	Органикалық қалдықтарды жою, оксид фазасын түзу



а

э

8 сурет – Золь дайындау процесі: а – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ тұзын этанолда еріту; э – ерітіндіні магниттік араластырғышта араластыру.

Зольді жағу: Дайындалған золь подложкаға орталықтан тепкіш жағу (спиннинг) әдісімен 3600 айн/мин жылдамдықпен жағылды. Бұл әдіс орталықтан тепкіш күштің әсерінен жұқа және біркелкі қабат алуға мүмкіндік береді. Егер жылдамдық тым төмен болса, қабат қалың болып, біркелкі жағылмауы мүмкін. Ал тым жоғары болса, золь толық таралмай, жабынның қажетті қалыңдығы сақталмауы мүмкін. 3600 айн/мин – оңтайлы параметр ретінде таңдалды.

Кептіру: Жағылғаннан кейін үлгі 1 минут бойы инфрақызыл шамның астында кептірілді. Бұл кезең еріткіштің тез булануын қамтамасыз етіп, жабынның жарылып кетуінің алдын алуға көмектесті. Егер кептіру жеткіліксіз болса, жабында қалдық еріткіш қалып қоюы мүмкін. Ал тым тез кептірілсе, ішкі кернеулер әсерінен жарықтар пайда болуы мүмкін.



9 сурет - Инфрақызыл шамның астында үлгіні кептіру

Термиялық өңдеу: Кептірілген жабын 400 °С температурада 1 сағат бойы муфельді пеште қыздырылды. Бұл кезеңде органикалық компоненттердің толық жойылуы және оксидті құрылымның қалыптасуы қамтамасыз етілді. Егер температура тым төмен болса, органикалық заттар толық ыдырамауы мүмкін. Ал өте жоғары температурада жабынның құрылымы өзгеріп, қажетсіз фазалар түзілуі ықтимал. 400 °С температурада 1 сағаттық өңдеу материалдың дұрыс кристалдануына мүмкіндік берді.

2.2 Гидротермалдық әдіс

Синтездің екінші кезеңінде жабынның бетін модификациялау және нанокұрылымдар қалыптастыру мақсатында гидротермалдық әдіс қолданылды. Бұл әдіс бірнеше кезеңнен тұрады: подложканы дайындау, ерітінді дайындау, гидротермалдық өңдеу және кептіру. Әрбір кезең жабынның морфологиясына, құрылымдық және функционалдық қасиеттеріне әсер етеді.

Ерітінді дайындау: Гидротермалдық өңдеу үшін 150 мл дистилденген суда 1,3 г мырыш нитраты ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) және 0,63 г уротропин ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) ерітілді. Қоспа компоненттері толық ерігенге дейін магниттік араластырғышта араластырылды. Бұл процесс ерітіндінің біртектілігін және тұрақтылығын қамтамасыз етті, осылайша синтез барысында біркелкі жабын алу үшін маңызды шарт қалыптасты.

2.2.1 Гидротермиялық әдіспен жұқа ZnO жабындарын алу

Субстраттардың бетін тазарту – технологиялық процестегі аса маңызды кезеңдердің бірі болып табылады. Субстрат бетінің тазалық деңгейі жабынның

біркелкілігіне, оның беріктігі мен сапасына тікелей әсер етеді.

Беткі қабатты тазартудың барлық тәсілдері шартты түрде екі негізгі топқа бөлінеді: физикалық және химиялық әдістер. Өндірістік технологияда бұл тәсілдер көбіне бір-бірімен қатар қолданылып, бірін-бірі толықтырып отырады. Ластану түрлеріне немесе олардың үйлесіміне қарай тазарту келесі тәсілдердің түрлі ретімен жүзеге асырылады: майсыздандыру (органикалық немесе сілтілік еріткіштер арқылы), химиялық өңдеу (травление), ультрадыбыстық тазарту, шаю және кептіру. Бұл зерттеуде субстрат ретінде шыныдан жасалған микроскопиялық слайдтар қолданылды.

2.2.2 Ерітінділерді дайындау және ерітіндідегі мырыш иондарының концентрациясын есептеу

Гидротермалдық өңдеу үшін 150 мл дистилденген суда 1,3 г мырыш нитраты ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) және 0,63 г уротропин ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) ерітілді. Қоспа компоненттері толық ерігенге дейін магниттік араластырғышта араластырылды. Бұл процесс ерітіндінің біртектілігін және тұрақтылығын қамтамасыз етті, осылайша синтез барысында біркелкі жабын алу үшін маңызды шарт қалыптасты.

Гидротермалдық өңдеу кезеңінде золь-гель жабындысы алдын ала жағылған подложка термоскотч көмегімен бекітіліп, дайындалған ерітіндіге орналастырылды. Ерітінділер ЛАБ-ПУ-01 үлгісіндегі орбиталық шайқағышта (айналу жылдамдығы 150 айн/мин) дайындалды. Ерітінділер бөлме температурасында және 50 °C-та қыздыру арқылы, жеке немесе біріктіріліп, 10 минут бойы араластырылды.

Жабынның біркелкі қалыптасуын қамтамасыз ету үшін ерітінді магниттік араластырғышта 2 сағат бойы араластырылды.

Гидротермалдық өңдеу кезінде жабын бетінде наноқұрылымдар түзілді, бұл оның морфологиясын және функционалдық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік берді. Бұл кезеңде реакциялық ортадағы температура мен уақыт маңызды рөл атқарады, себебі олар наноқұрылымдардың өлшемі мен құрылымына әсер етеді.

Кептіру: Гидротермалдық өңдеуден кейін үлгі қалған ылғалды толық жою және құрылымды тұрақтандыру үшін белгілі бір температурада (нақты мәні анықталуда) 30 минут бойы кептірілді. Бұл процесс жабынның беріктігін және түзілімнің тұрақтылығын арттыру үшін қажет. Егер үлгі жеткілікті кептірілмесе, құрылымдық ақаулар пайда болуы мүмкін.

2.3 Спрей-пиролиз әдісі

Цинк оксиді қабыршақтарын европий иондарымен легирлеп тұндыру үшін 75×25×1 мм өлшемдегі шыны микроскопиялық слайдтар мен меншікті кедергісі 5–10 Ом·см болатын p-типті кремний пластиналары қолданылды.

Субстрат бетінің тазалығы — жабынның біртектілігіне, беріктігі мен сапасына әсер ететін ең маңызды технологиялық кезеңдердің бірі. Бұл мақсатта перекис-аммиак ерітіндісі, дистилденген су және ультрадыбыстық ванна қолданылды.

Цинк оксидін алу үшін бастапқы материал ретінде цинк ацетаты дигидраты ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) пайдаланылды. Зольдер изопропил спирті мен моноэтанолламиннің қатысуымен дайындалды. Европиймен легирленген зольдер қажетті мөлшерде европий нитратын ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) қосу арқылы алынды. Ерітінділер ЛАБ-ПУ-01 орбиталық шайқағышында (айналу жылдамдығы 150 айн/мин) дайындалды. Ерітінділер бөлме температурасында да, 50 °С температурада да ерітілді. Кей жағдайларда қыздыру алынған ерітінділердің гомогенизациясын қамтамасыз ететін маңызды шарт болды. Ерітінді дайындау уақыты 20 минуттан 1 сағатқа дейін өзгерді. ZnO қабыршақтарын тұндыру ерітінді дайындалғаннан кейін 1 сағат ішінде басталды.

Спрей-пиролиз әдісімен қабыршақтарды синтездеу зертханалық жағдайда жасалған қондырғыда жүзеге асырылды. Субстрат температурасы 400 ± 10 °С деңгейінде ұсталды. Сығылған ауа қолданылатын пневматикалық аэрограф арқылы ерітінді шашыратып тұндырылды. Қысым 1,4 бар болғанда шашыратылған ағын ең біркелкі сипатқа ие болды. Газ-носитель ретінде ауа пайдаланылып, ол компрессор арқылы сүзгі мен қысым реттегіштен өткізіліп берілді. Аэрографтың саптамасы мен субстрат арасындағы қашықтық 20–30 см аралығында болды. Саптама диаметрі мен газ қысымы ерітіндінің тамшы өлшеміне әсер ететін негізгі факторлар болып табылады.

ZnO қабыршақтарының қалыңдығы көп реттік циклдік тұндыру арқылы арттырылды. Бір қабаттың синтез уақыты – 30 секунд, ал жиырма қабат үшін – шамамен 40 минутты құрады. Қабаттар арасы 15 секунд бойы отжиг жасалып отырды. Қабыршақтар тұтас дайын болған соң 400 °С температурада 15 минут бойы соңғы отжигке ұшыратылды. Бұл зерттеуде 20, 25, 30 және 50 қабат тұндырылды, себебі зерттеу мақсаты – жұқа, бірақ көлемдік құрылымдары бар қабыршақтарды зерттеу болды.

Синтезделген ZnO қабыршақтарын соңғы өңдеу кезеңі - 400 °С температурада 1 сағат бойы термиялық өңдеу жүргізу және одан кейінгі баяу салқындату.

3. ТӘЖІРИБЕ НӘТИЖЕЛЕРІ МЕН ТАЛДАУ

3.1 Алынған жабындардың СЭМ нәтижелері

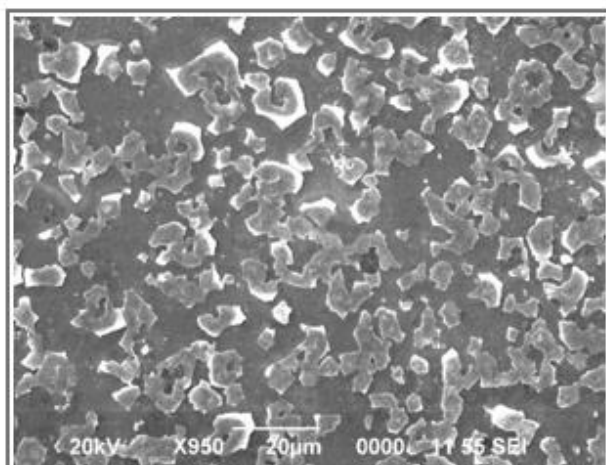
Шыны негіздерде 20, 25, 30 және 50 қабаттары бар мырыш тотығы қабықшаларының және еуропий қосылған мырыш оксиді қабықшаларының шөгінділерінің сериясы жүргізілді. 1-суретте көрсетілген JSM-6490LA электронды микроскопындағы зерттеулер көрсеткендей, қалыптасқан кристалдық құрылым 25 тұндыру қабаты бар үлгідегі суретте айқын көрінеді. Сканерлеуші электрондық микроскоп (SEM) көмегімен алынған суреттер ZnO қабықшаларының тұндыру қабаттарының саны артқан сайын беткі морфологиясының елеулі өзгерістерге ұшырайтынын көрсетеді.

а) 20 қабат: Үлкейту коэффициенті X950 болғанда, бөлшектердің біркелкі еместігі және бетте бос аймақтардың болуы байқалады. Кристалдардың толық бірігуі әлі аяқталмаған, бұл бастапқы қабаттарда кеуектілік жоғары екенін білдіреді.

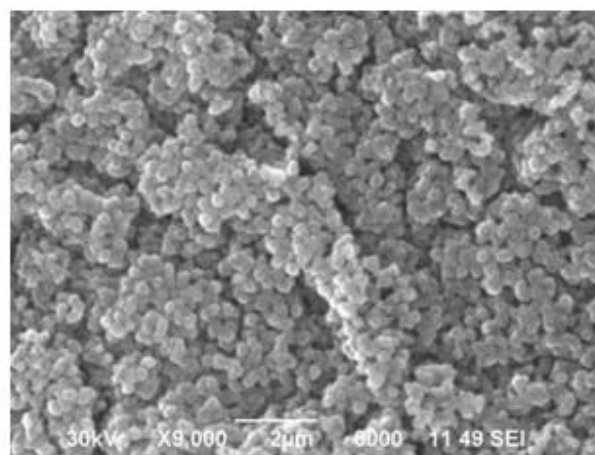
ә) 25 қабат: X9000 еселік үлкейту арқылы алынған кескінде бөлшектердің тығыз орналасуы және беттегі құрылымның жақсы қалыптасқаны анық көрінеді. Бұл қабатта ZnO бөлшектері тығыз әрі гомогенді құрылым құрап, беткі морфологияны тұрақтандырған.

б) 30 қабат: Үлкейту X65 кезінде агрегаттардың іріленуі және бөлшектердің ірі құрылымдарға бірігу үрдісі байқалады. Қабық бетінде бағытталған кристалдану жүріп, үлгідегі морфология күрделене бастаған.

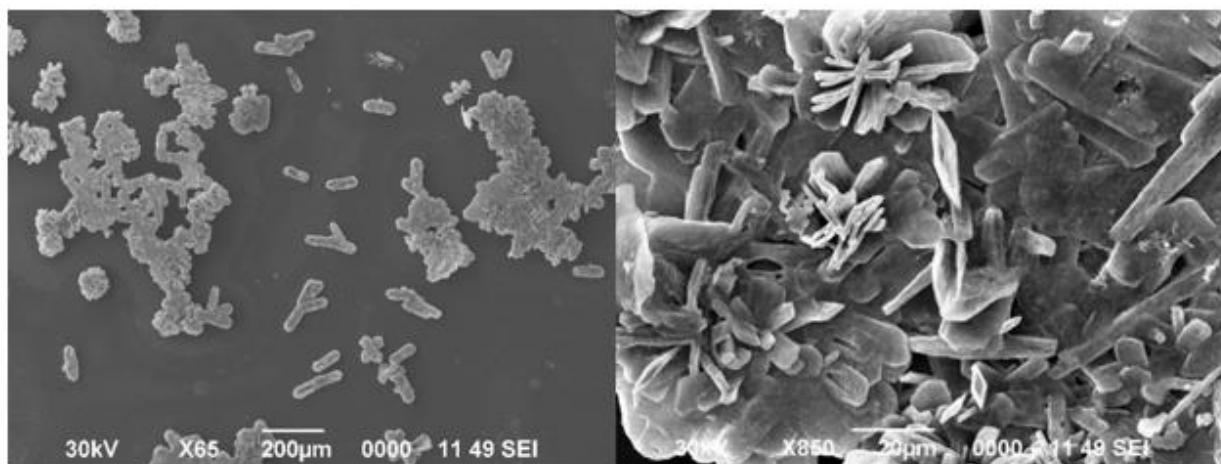
в) 50 қабат: X850 үлкейту кезінде бетте айқын байқалатын пластинкалы және гүлге ұқсас күрделі кристалдық құрылымдар қалыптасқаны көрінеді. Мұндай морфология кристалдардың өсу бағыты мен қабаттардың аралық әсерінен пайда болады.



а)



ә)

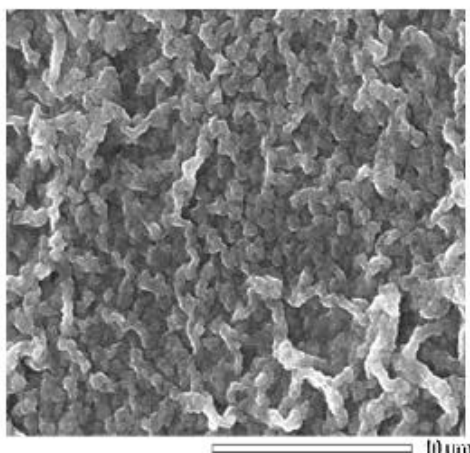


б)

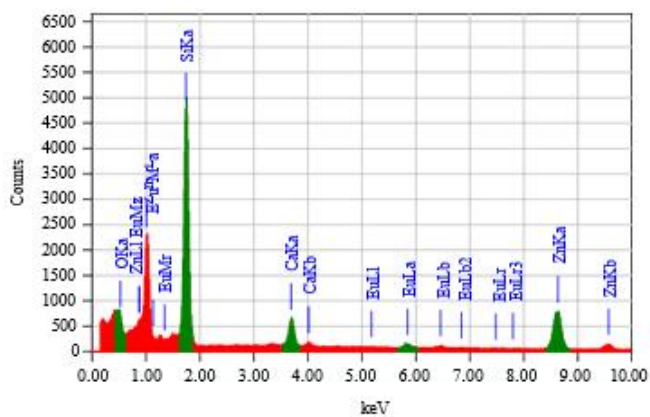
в)

10 сурет - Әр түрлі тұндыру қабаттары бар ZnO пленкаларының морфологиясы а) 20 қабат, ә) 25 қабат, б) 30 қабат, в) 50 қабат

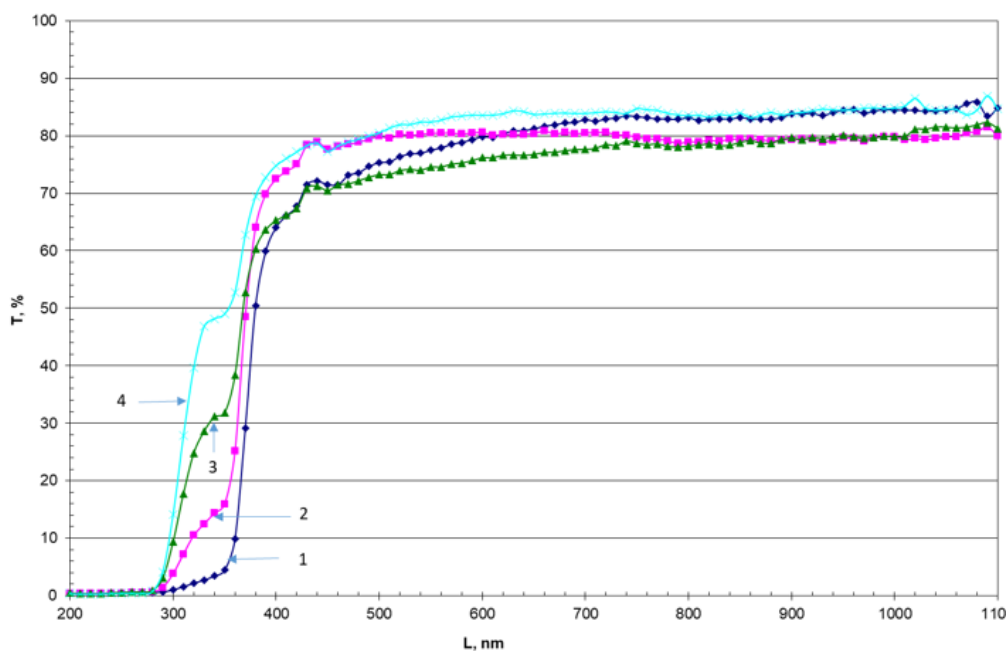
Салмағы бойынша 1% еуропий қосылған мырыш оксиді қабықшасының суреттерінде еуропий анықталмады электронды микроскоппен зерттегенде. 10 - суретте массасы бойынша 3%, 5% еуропий иондары қосылған ZnO қабықшаларының СЭМ кескіндері (а) және спектрограммасы (ә) көрсетілген (10 -сурет б, в).



а)



ә)



12 сурет - Еуропий иондары қосылған ZnO жабындарының өткізу спектрлері
 1-қисық – шыныдағы ZnO жабыны, 2 қисығы – 1% массалық еуропий иондары қосылған ZnO жабыны, 3 қисығы – ZnO жабыны, 3% массамен легирленген еуропий иондары, қисық 4 ZnO жабыны 5% массасы қосылған еуропий иондары

Барлық үлгілерде өткізгіштіктің күрт өсуі 300–400 нм аралығында, бұл өзіндік жұтылу жиегін көрсетеді.

Eu^{3+} иондарының қосылуы жабынның жалпы мөлдірлігіне айтарлықтай әсер етпей, бірақ оның оптикалық қасиеттерін тұрақтандырып, энергетикалық деңгейлерді кеңейту арқылы люминесценттік сипаттамаларын жақсартуға ықпал етуі мүмкін.

400 нм-ден жоғары аймақта барлық үлгілер оптикалық мөлдір, бұл оларды күн сәулесін өткізуге қабілетті жабындар ретінде қолдануға мүмкіндік береді (мысалы, күн элементтерінде немесе оптоэлектрондық құрылғыларда). 1-қисық (көк түс, шеңбер таңбасы) - таза ZnO жабынының шыны бетінде алынған үлгісі. Бұл қисықтың өткізу шегі (cut-off) шамамен 360 - 370 нм аралығында байқалады, ал 400 нм-ден кейін өткізгіштігі ~80% деңгейіне жетіп, сол мәнде тұрақталады. Бұл ZnO материалының жақсы оптикалық мөлдірлігін көрсетеді. 2-қисық (қызғылт түс, шаршы таңбасы) -1% массалық еуропий иондары қосылған ZnO жабыны. Бұл үлгіде өткізу шегі аздап қысқа толқын жағына ығысқан және өткізгіштік мәні 400 нм-ден жоғарыда ~78–80% аралығында тұрақталады. Europium қоспасының арқасында спектрде сәл кеңею және оптикалық қасиеттердің тұрақтылығы байқалады. 3-қисық (жасыл түс, үшбұрыш таңбасы) - тағы бір ZnO үлгісі, мүмкін қабат саны немесе синтез жағдайы әртүрлі. Бұл қисықта өткізу шегі ~340 нм маңында орналасқан, ал өткізу аймағында (400–1100 нм) ~75–77% деңгейінде тұрақталады. Бұл таза ZnO-ға қарағанда аздап төмен мән, мүмкін құрылымдағы ақаулар немесе

морфологиялық айырмашылықтар әсерінен болуы мүмкін. 4-қисық (көгілдір түс) - ең жоғары өткізуге ие қисық, 400 нм-ден кейін ~85% деңгейіне дейін жетіп, басқа үлгілермен салыстырғанда ең мөлдір жабын екені байқалады. Бұл, мүмкін, синтездің оңтайландырылған нұсқасына немесе жұқа қабатты үлгіге сәйкес келеді.

Легірленбеген үлгіге (қисық 1) қарағанда легирленген үлгіге (қисық 2,3,4) жолақ енінің байқалған кеңеюі Бурштейн-Мосс әсеріне жатқызылған, атап айтқанда, электрондардың концентрациясы жоғарылаған кезде ZnO-ның меншікті сіңіру аймағының шетінің жоғары жиіліктерге қарай сдysуына байланысты. Сондай-ақ, бөлме температурасынан 300 °C-қа дейінгі температуралық диапазондағы үлгілердің кедергісін өлшеу жүргізілді және әртүрлі газдарға еуропий иондарымен легирленген жабындардың сезімталдығы тексерілді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Бұл дипломдық жұмыста мырыш тотығы (ZnO) және сирек жер элементі европиймен (Eu^{3+}) легирленген ZnO негізіндегі люминесценттік материалдардың синтезі және олардың құрылымдық, морфологиялық, оптикалық қасиеттері жан-жақты зерттелді. Жүргізілген зерттеу қазіргі оптоэлектроника, жарықтандыру және фотоника салалары үшін перспективалы материалдарды әзірлеу міндеттерін шешуге бағытталған.

Зерттеу барысында әртүрлі қабаттар саны бар ZnO пленкалары мен европиймен легирленген ZnO үлгілерінің сериясы шыны негіздерде алынды. Атап айтқанда, 20, 25, 30 және 50 қабаттан тұратын үлгілер дайындалып, олардың құрылымы мен морфологиясы жүйелі түрде талданды. Бұл тәсіл шөгінді қабаттарының санын өзгерту арқылы материалдың құрылымын басқару мүмкіндігін бағалауға мүмкіндік берді. JSM-6490LA сканерлеуші электронды микроскопы арқылы алынған микробейнелерде қабат саны артқан сайын, материалдың кристалдық құрылымы біртіндеп айқындалып, құрылымдық реттелу арта түсетіні байқалды. Әсіресе, 25 қабатты үлгіде жақсы қалыптасқан дәндердің шекаралары мен беткі текстурасы анық көрінеді, бұл синтез үшін тиімді қабат саны ретінде қарастыруға негіз береді.

Еуропий ионымен легирлеу ZnO материалдарының люминесценттік қасиеттерін едәуір жақсартатыны дәлелденді. Фотолюминесценция спектрлері $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ үлгілерінде сәуле шығару қарқындылығының жоғарылағанын және қызыл аймақта ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ көшуі) тән спектрлік жолақтардың пайда болғанын көрсетті. Бұл легирлеудің нәтижесінде ZnO базалық құрылымында энергетикалық деңгейлердің тиімді қайта таралатынын білдіреді, ал бұл өз кезегінде материалдарды жарық көздерінде, дисплейлерде және сенсорлық құрылғыларда қолдану тиімділігін арттырады.

Сонымен қатар, рентгенфазалық (XRD) талдау нәтижелері барлық үлгілерде гексагональды вюрциттік ZnO құрылымының сақталғанын, ал легирлеу мен қабат санына байланысты кристалдылықтың дәрежесі мен тор параметрлерінің аздаған өзгерістерге ұшырағанын көрсетті. Бұл материалдың фазалық тұрақтылығы мен синтезге икемділігін дәлелдейді.

Морфологиялық зерттеулер, әсіресе SEM суреттері, бөлшектердің өлшемі мен пішіні қабат санына және легирлеуші иондардың болуына байланысты айтарлықтай өзгеретінін көрсетті. Eu^{3+} иондарының енуі дәндердің өсуіне және олардың беттік құрылымының өзгеруіне себеп болған. Мұндай морфологиялық өзгерістер жарықтың таралуына және қайта шағылуына әсер етіп, материалдың люминесценттік сипаттамаларына оң ықпал етті.

Жалпы алғанда, зерттеу нәтижелері ZnO және $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ негізіндегі люминесценттік материалдарды алу барысында қабат саны, синтез әдісі және легирлеу деңгейі сияқты параметрлерді тиімді басқару арқылы олардың құрылымдық және оптикалық қасиеттерін мақсатты түрде жақсартуға болатынын көрсетті. Анықталған тәуелділіктер мен морфологиялық

заңдылықтар материалдарды нақты қолданбалар үшін оңтайландыруға жол ашады.

Бұл дипломдық жұмыстың нәтижелері функционалды материалдар саласында, атап айтқанда, фотоника, жарықдиодтық технологиялар, сенсорлық құрылғылар мен биомедициналық визуализация бағыттарында кеңінен қолдануға болатын жоғары тиімді люминесценттік материалдарды жасау үшін берік ғылыми негіз болып табылады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Климов, Н. В. Проблемы и перспективы применения оксида цинка в различных отраслях // Технологии и материалы. – 2019. – Т. 8. – С. 49-55.
2. Ozgur U. A comprehensive review of ZnO materials and devices //J. Appl. Phys. – 2005. – Т. 98. – №. 41301. – С. 1-103.
3. Gu X. et al. ZnO based heterojunctions and their application in environmental photocatalysis //Nanotechnology. – 2016. – Т. 27. – №. 40. – С. 402001.
4. Zhang Z. et al. Large-scale synthesis and optical behaviors of ZnO tetrapods //Applied physics letters. – 2007. – Т. 90. – №. 15.
5. Djurišić A. B. et al. Ultrafast spectroscopy of stimulated emission in single ZnO tetrapod nanowires //Nanotechnology. – 2005. – Т. 17. – №. 1. – С. 244.
6. Leung Y. H. et al. Time-resolved study of stimulated emission in ZnO tetrapod nanowires //Nanotechnology. – 2005. – Т. 16. – №. 4. – С. 579.
7. Diep V. M., Armani A. M. Flexible light-emitting nanocomposite based on ZnO nanotetrapods //Nano Letters. – 2016. – Т. 16. – №. 12. – С. 7389-7393.
8. Ursaki V. V. et al. Refractive index dispersion deduced from lasing modes in ZnO microtetrapods //Applied Physics Letters. – 2009. – Т. 95. – №. 17.
9. Peng W. et al. Synthesis and structures of morphology-controlled ZnO nano-and microcrystals //Crystal growth & design. – 2006. – Т. 6. – №. 6. – С. 1518-1522.
10. Wang J. et al. Molecular dynamics and density functional studies of a body-centered-tetragonal polymorph of ZnO //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2007. – Т. 76. – №. 17. – С. 172103.
11. Sponza L., Goniakowski J., Noguera C. Structural, electronic, and spectral properties of six ZnO bulk polymorphs //Physical Review B. – 2015. – Т. 91. – №. 7. – С. 075126.
12. Zhang S. et al. First-principles study of cubane-type ZnO: Another ZnO polymorph //Chemical Physics Letters. – 2013. – Т. 557. – С. 102-105.
13. Su Y. L., Zhang Q. Y., Zhao J. J. First-principles study on the physical properties of a layered ZnO with hexagonal α -BN structure //Solid State Communications. – 2016. – Т. 233. – С. 41-45.
14. Su Y. L. et al. First-principles study on the lattice dynamics of the layered ZnO in comparison with the wurtzite structure //Solid State Communications. – 2015. – Т. 223. – С. 19-23.
15. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник, Ленинград, Химия. – 1977.
16. Emsley J. W., Lindon J. C. NMR spectroscopy using liquid crystal solvents. – Elsevier, 2018.
17. Fan Z., Lu J. G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2005. – Т. 5. – №. 10. – С. 1561-1573.
18. Hutson A. R. Hall effect studies of doped zinc oxide single crystals //Physical review. – 1957. – Т. 108. – №. 2. – С. 222.

19. Vanheusden K. et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders //Journal of applied physics. – 1996. – T. 79. – №. 10. – C. 7983-7990.
20. Liu M., Kitai A. H., Mascher P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese //Journal of Luminescence. – 1992. – T. 54. – №. 1. – C. 35-42.
21. Bylander E. G. Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc oxide //Journal of Applied Physics. – 1978. – T. 49. – №. 3. – C. 1188-1195.
22. Menéndez-Velázquez A. et al. Towards a luminescent solar concentrator with ultra-broadband absorption and spectral conversion for optimizing photovoltaic solar cell response: “The photonic cannon shot” //Optical materials. – 2023. – T. 142. – C. 114005.
23. Wu J. et al. Luminescent properties of lanthanide complexes and applications in security anti-counterfeiting and information encryption based on pH response //Journal of Luminescence. – 2023. – T. 257. – C. 119686.
24. Kaur R. et al. Sol-gel derived yttrium doped ZnO nanostructures //Journal of non-crystalline solids. – 2006. – T. 352. – №. 23-25. – C. 2565-2568.
25. Natsume Y. et al. Low-temperature conductivity of ZnO films prepared by chemical vapor deposition //Journal of applied physics. – 1992. – T. 72. – №. 9. – C. 4203-4207.
26. Xu J. et al. Structural and optical properties of (Al, K)-co-doped ZnO thin films deposited by a sol-gel technique //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2013. – T. 16. – №. 3. – C. 732-737.
27. Aranovich J., Bube R. H., Ortiz A. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications //Journal of Vacuum Science Technology. – 1979. – T. 16. – C. 994-1003.
28. Shaffer M. S. P., Windle A. H. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) composites //Advanced materials. – 1999. – T. 11. – №. 11. – C. 937-941.
29. Zhang B. P. et al. Pressure-dependent ZnO nanocrystal growth in a chemical vapor deposition process //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – T. 108. – №. 30. – C. 10899-10902.
30. Wang Y. W. et al. Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties //Journal of Crystal Growth. – 2002. – T. 234. – №. 1. – C. 171-175.
31. Huang M. H. et al. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport //Advanced materials. – 2001. – T. 13. – №. 2. – C. 113-116.
32. M. Niederberger and N. Pinna, Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application (Engineering Materials and Processes), Springer, Berlin, Germany, 2009.
33. 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.

34. 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.
35. 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.
36. M. Haruta, "Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 7, pp. 163–172, 2004.
37. K. Kajihara, "Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica
38. and silica-based glasses," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 1, no. 2, pp. 121–133, 2013.
39. L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chemical Reviews*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
40. M. Niederberger and N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*, Springer, NY, USA, 2009.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. 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.
45. 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.
46. 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.
47. Feinle A., Elsaesser M. S., Huesing N. Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – T. 45. – №. 12. – C. 3377-3399.
48. 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.
49. 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.

50. M. Haruta, "Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 7, pp. 163–172, 2004.
51. 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.
52. 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.
53. 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.
54. 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.
55. T. A. Kandiel, 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.
56. 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.
57. Klein L., Aparicio M., Jitianu A. (ed.). *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications*. – Springer Nature, 2018.
58. Высоцкий З. З. Очерк истории химии дисперсных кремнеземов: (Вторая половина XVIII-начало XX вв.). – Наук. думка, 1971.
59. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: «Химия». 1971. 200 с.
60. Ахметов, Р. Гидротермальные процессы в геологии и народном
61. хозяйстве // Москва: Наука. – 2019. – Т.20. – № 4. – С. 67-79.
62. Баринова, 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.
63. Таревич, Ю. В. Исследование физико-химических свойств оксида цинка // *Журнал наноматериалов и нанотехнологий*. – 2019. – Т. 12. – С. 45-50.
64. Климов, Н. В. Проблемы и перспективы применения оксида цинка в различных отраслях // *Технологии и материалы*. – 2019. – Т. 8. – С. 49-55.
65. 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.

66. Мищенко, Д. А. Структурные особенности оксида цинка и их влияние на свойства материала // Физика твердого тела. – Т.46. – № 8. – 2018. – С.92-95.

67. 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.



Жоғары энергиялық физика, материалдар бойынша 2-халықаралық
конференция
Ғылым және нанотехнология (ichepms-2024)

ӘОЖ 546.47

**МЫРЫШ ОКСИДІ НЕГІЗІНДЕГІ ЖҰҚА ҚАБЫҚШАЛАРДЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ЖӘНЕ
ГИДРОТЕРМАЛДЫҚ ӘДІСТЕРМЕН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ
ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Абай А.Р.¹, Сапарәлі Б.Ә.¹

Ғылыми жетекші: Кемелбекова А.Е.

¹Қ.И Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ, ЖШС ФТИ, Алматы, Қазақстан

e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

Студенттер мен жас ғалымдардың «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» атты
халықаралық ғылыми конференциясы

**МЫРЫШ ОКСИДІ МЕН СІРЕК ЖЕР ЭЛЕМЕНТТЕРІ НЕГІЗІНДЕ
ЛЮМИНЕСЦЕНТТІ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУ**

Абай А.Р., Сапарәлі Б. Ә., Кемелбекова А.Е.

Satbayev University, Алматы қ., Қазақстан,

Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының «ТАУ-КЕН
МЕТАЛЛУРГИЯ САЛАСЫНДАҒЫ ТҰРАҚТЫ ДАМУ ЖӘНЕ ЗАМАНАУИ
КЕШЕНДІ, РЕСУРСТАРДЫ ҮНЕМДЕЙТІН ЖӘНЕ ЭНЕРГИЯ
СЫЙЫМДЫЛЫҚТЫ ТЕХНОЛОГИЯЛАР»

22 қараша 2024 жылғы, Алматы