

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика» кафедрасы

Сапарәлі Балнұр Өмірәліқызы

«Күн элементтерінде мөлдір өткізгіш қабат ретінде ZnO қолдануын талдау
және әзірлеу»

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика» кафедрасы

ӘОЖ 621.315.592

Қолжазба құқығында

Сапарәлі Балнұр Әмірәліқызы

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Магистр академиялық дәрежесі үшін

«Күн элементтерінде мөлдір өткізгіш қабат ретінде ZnO қолдануын талдау
және әзірлеу»

7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы

Ғылыми жетекші

PhD докторы, аға оқытушы

Кемелбекова А.Е.

«01» 06 2025 ж

Рецензент

Нанобиотехнология

зерт. меңгерушісі, PhD

Досжанов О.Е.

«29» 05 2025 ж

Норма бақылаушы

Тех. ғым магистрі

Етиш Т.Е.

«02» 06 2025 ж

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

НАО «КазНТУ им. К.И. Сәтбаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байқоңурова

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«Материалтану, нанотехнология
және инженерлік физика»
кафедра меңгерушісі

Какимов У.К.

«02» 06 2025 ж.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

7М05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика»

БЕКІТЕМІН

«Материалтану, нанотехнология
және инженерлік физика» кафедра
менгерушісі, т.ғ.к.

 Какимов У.К.
" 01 " 06 2025 ж.

**Магистрлік тапсырманы орындауға арналған
ТАПСЫРМА**

Магистрант Сапарәлі Балнұр Әмірәліқызы

Тақырыбы : Күн элементтерінде мөлдір өткізгіш қабат ретінде ZnO қолдануын талдау және әзірлеу

Академиялық мәселелер жөніндегі проректордың « 04» желтоқсан 2023 ж №548-П/Ө бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі: « 01 » 06 2025 ж

Магистрлік диссертацияның бастапқы деректері: Күн элементтерінде мөлдір өткізгіш қабат ретінде ZnO негізіндегі жабындарды әзірлеу және қолдануын талдау.

Магистрлік диссертацияда әзірленетін сұрақтар тізімі:

- Күн элементтерінде мөлдір өткізгіш қабаттардың рөлін зерттеу;
- ZnO материалын мөлдір өткізгіш қабат ретінде қолданудың физикалық және химиялық негіздері;
- ZnO негізіндегі мөлдір өткізгіш қабаттардың құрылымдық, оптикалық және электрлік қасиеттерін талдау;
- ZnO қабаттарын алу технологиялары және олардың тиімділігі;
- ZnO мөлдір өткізгіш қабатының күн элементтерінің өнімділігіне әсерін эксперименттік зерттеу;
- ZnO қабатының сапасын жақсартуға арналған жаңа әдістерді әзірлеу.

Графикалық материалдардың тізбесі (міндетті сызбаларды дәл көрсете отырып):

1. Күн элементтерінің жалпы құрылымдық схемасы;
2. ZnO мөлдір өткізгіш қабатының кристаллографиялық құрылымы;
3. ZnO қабатын алу технологиясының блок-схемасы;
4. ZnO қабатының оптикалық және электрлік сипаттамаларының графиктері;
5. ZnO қабаты бар күн элементтерінің өнімділік диаграммалары.

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер:

1. Sun, Q., Tang, J., Zhang, C., Li, Y., Xie, W., Deng, H., Zheng, Q., Wu, J., Cheng, S. Efficient environmentally friendly flexible CZTSSe/ZnO solar cells by optimizing ZnO buffer layers //Materials. – 2023. – Т. 16. – №. 7. – С. 2869.
2. Tran, N.T., Huynh, V.T., Provinve, N., Nam, V. ZnO in the development of thin film solar cells. – 2011.
3. Hijazi, I.A., Xie, R. Study of the Piezoelectric Properties of UV-Selective Optically Transparent Zn (O, S) Based Solar Cells //Energy Sustainability. – American Society of Mechanical Engineers, 2022. – Т. 85772. – С. V001T10A005.

Магистрлік диссертацияны орындау
Кестесі

Бөлімдер атауы, әзірленетін сұрақтар тізбесі	Ғылыми жетекшіге ұсыну мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	10.10.2024	—
Эксперименттік бөлім	25.02.2025	—
Зерттеу нәтижелері және талқылау	31.03.2025	—

Аяқталған магистрлік диссертация үшін, оған қатысты бөлімдердегі
диссертациялар кеңесшілері мен бақылаушының
қолдары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Кемелбекова А.Е. доктор PhD, аға оқытушы	02.06.2025	<i>Кемел</i>
Тәжірибелік бөлім	Кемелбекова А.Е. доктор PhD, аға оқытушы	02.06.2025	<i>Кемел</i>
Норма бақылау	Етиш Т.Е., техника ғылымдарының магистрі, ассистент	02.06.2025	<i>Т.Е. Етиш</i>

Ғылыми жетекші

Кемел

Кемелбекова А.Е.

Тапсырманы орындаған студент

Сапарәлі

Сапарәлі Б.Ә.

Күні

"02" 06 2025 г.

АНДАТПА

Бұл магистрлік диссертацияда мырыш оксидінің (ZnO) күн батареяларында мөлдір өткізгіш қабат ретінде қолданылуын әзірлеу және талдау қарастырылған. ZnO көрінетін диапазондағы жоғары мөлдірлігімен, жақсы электр өткізгіштігімен, термиялық тұрақтылығымен және қолжетімділігімен перспективалы материал болып табылады. Жұмыс мырыш оксидінің құрылымын синтездеу және модификациялау, оның физикалық және электр-оптикалық сипаттамаларын зерттеу және әртүрлі тұндыру әдістерінің күн батареяларының тиімділігіне әсерін бағалауды қамтиды. Мөлдірлігі мен өткізгіштігін жақсарту үшін ZnO параметрлерін оңтайландыруға ерекше назар аударылады, бұл фотоэлектрлік құрылғылардың тиімділігін арттыруға көмектеседі. Зерттеу нәтижелері тиімдірек және үнемді келесі ұрпақ күн батареяларын жасау үшін пайдалы болуы мүмкін.

АННОТАЦИЯ

В данной магистерской диссертации рассматривается разработка и анализ использования оксида цинка (ZnO) в качестве прозрачного проводящего слоя в солнечных элементах. ZnO является перспективным материалом благодаря высокой прозрачности в видимом диапазоне, хорошей электропроводности, термической стабильности и доступности. Работа включает синтез и модификацию структуры оксида цинка, исследование его физических и электрооптических характеристик, а также оценку влияния различных методов нанесения на эффективность солнечных элементов. Особое внимание уделяется оптимизации параметров ZnO для улучшения прозрачности и проводимости, что способствует увеличению КПД фотоэлектрических устройств. Результаты исследования могут быть полезны для разработки более эффективных и экономичных солнечных элементов нового поколения.

ANNOTATION

This master's thesis discusses the development and analysis of zinc oxide (ZnO) as a transparent conductive layer in solar cells. ZnO is a promising material due to its high transparency in the visible range, good electrical conductivity, thermal stability, and availability. The work includes the synthesis and modification of the zinc oxide structure, the study of its physical and electro-optical characteristics, and the assessment of the effect of different deposition methods on the efficiency of solar cells. Particular attention is paid to the optimization of ZnO parameters to improve transparency and conductivity, which contributes to an increase in the efficiency of photovoltaic devices. The results of the study can be useful for the development of more efficient and cost-effective next-generation solar cells.

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ШІКІРІ

магистрлік диссертация жұмысы бойынша

Сапарәлі Балнұр Әмірәліқызы

7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика»

Тақырып: *Күн элементтерінде мөлдір өткізгіш қабат ретінде ZnO қолдануын талдау және әзірлеу*

Магистранттың диссертациялық жұмысы заманауи және ғылыми тұрғыдан өзекті бағыт – күн энергетикасында қолданылатын мөлдір өткізгіш қабықшаларды жетілдіруге арналған. Зерттеу барысында автор күн элементтері құрылымында қолданылатын ZnO қабықшаларын әртүрлі синтез әдістерімен (гидротермалдық, золь-гель және спрей-пироліз) алып, олардың морфологиялық, құрылымдық және оптикалық қасиеттеріне кешенді талдау жүргізді.

Жұмыста алынған нәтижелер ғылыми жаңалыққа ие. Атап айтқанда, ZnO қабықшаларының оптикалық мөлдірлігі, фотолюминесценциясы, беттік морфологиясы және температураға тәуелді электрлік қасиеттері зерттеліп, олардың күн элементтеріндегі тиімділігі бағаланды. Әртүрлі концентрациядағы прекурсорлар әсері мен синтез жағдайларының үлгі құрылымына ықпалы негізделген. Сонымен қатар, ZnO/Si құрылымдарының фотосезімталдық қасиеттері спектрлік талдаулар арқылы анықталып, жоғары концентрациялы үлгілердегі кристалдық реттілік пен ақау деңгейінің айырмашылығы сенімді көрсетілген.

Магистрант ғылыми әдебиеттерді терең меңгеріп, алынған мәліметтерді өңдеу және талдау дағдыларын жақсы меңгерген. Зерттеу нәтижелері ғылыми семинарларда баяндалды, баспа бетінде мақала ретінде жарық көрді. Жұмыс барысында магистрант жоғары жауапкершілік танытып, зертханалық жабдықтармен еркін жұмыс істей алатынын көрсетті.

Жалпы, магистрлік диссертациялық жұмыс мазмұны жағынан толық, ғылыми негізделген, тәжірибелік және теориялық тұрғыдан жоғары деңгейде орындалған.

Магистрант диссертациялық жұмысын сәтті орындады және 90 % – «өте жақсы» деп бағалаймын. Магистрант Сапарәлі Балнұр Әмірәліқызы 7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы бойынша магистр дәрежесін алуға лайық деп есептеймін.



Кемелбекова А.Е.

2025 ж.

РЕЦЕНЗИЯ

магистрлік диссертациялық жұмысы бойынша

Сапарәлі Балнұр Әмірәліқызы

7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы

Тақырып бойынша: «Күн элементтерінде мөлдір өткізгіш қабат ретінде ZnO қолдануын талдау және әзірлеу»

Орындалды:

- а) Графикалық бөлім 22 парақтарда
б) түсіндірме жазба 67 беттерінде

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУЛЕР

Ұсынылған магистрлік диссертациялық жұмыс күн элементтері үшін мөлдір өткізгіш қабат ретінде мырыш оксидін (ZnO) қолдану мәселесіне арналған. Зерттеу тақырыбының өзектілігі жаңартылатын энергия көздерінің маңыздылығының артуымен тікелей байланысты. Жұмыста ZnO қабаттарының кең тыйым салынған аймағы (-3,3 эВ), жоғары оптикалық мөлдірлік, жақсы электр өткізгіштік, термиялық және химиялық тұрақтылық секілді қасиеттері жан-жақты қарастырылған. Сонымен қатар, ZnO материалының уытсыздығы мен табиғи ресурстарда мол кездесетіні оның экологиялық және өндірістік тұрғыдан артықшылықтарын айқындайды.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы — әртүрлі синтез әдістері (гидротермалдық, золь-гель, спрей-пиролиз) арқылы алынған ZnO қабықшаларының құрылымдық, морфологиялық, оптикалық және электрлік сипаттамаларын салыстырмалы түрде талдау. Автор қабаттың қалыңдығы, кристалдық құрылымы, беткі текстурасы сияқты факторлардың күн батареяларының жұмыс тиімділігіне ықпалын нақты тәжірибелік мәліметтермен дәлелден көрсеткен.

Жұмысты бағалау

Барлық қойылған ғылыми міндеттер магистрант толық көлемде орындалды. Жұмыстың басты артықшылықтарының қатарына келесілерді жатқызуға болады:

Шетелдік және отандық ғылыми әдебиеттерге терең және жан-жақты талдау жүргізілгені;

Алынған нәтижелердің тәжірибелік маңыздылығы, оларды болашақта фотоэлектрлік құрылғыларда, әсіресе жаңа буын күн элементтерінде қолдану мүмкіндігі.

Жүргізілген талдау негізінде жұмысты 90% (отте жақ) деп бағалаймын. Магистрант Сапарәлі Балнұр Әмірәліқызы 7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы бойынша магистр дәрежесін алуға лайық деп есептеймін.

Рецензент

Нанобиотехнология

зерт. меңгерушісі, PhD

Досжанов Е.О.

«19» 05 2025 ж.

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

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

Автор: Сапарәлі Балнұр Әмірәліқызы

Тақырыбы: Күн элементтерінде мөддір өткініш қабат ретінде ZnO қолдануын талдау және әзірлеу

Жетекшісі: Кемелбекова А.Е.

1- ұқсастық коэффициенті (30): 3,6

2- ұқсастық коэффициенті (5): 0,8

Дәйексөз (35): 0

Әріптерді ауыстыру: 20

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 0

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.

КІРІСПЕ

Қазіргі уақытта материалтануда физика-химиялық қасиеттері бар нанокұрылымды жүйелер негізінде материалдардың қасиеттерін алуға және зерттеуге көп көңіл бөлінеді. Наноматериалдарға деген қызығушылықтың артуы екі негізгі себепке байланысты: біріншіден, кристаллит мөлшерінің азаюы, каталитикалық белсенділік, ұнтақты заттардың қыздырылуы, механикалық беріктік сияқты материалдың қасиеттері жақсаруына әкеледі; екіншіден, белгілі бір шекті мәннен төмен кристаллит мөлшері азайған кезде заттың функционалдық және физика-химиялық қасиеттері өзгеруі мүмкін, нәтижесінде зат көлемді материалға тән емес ерекше қасиеттерге ие болады (магниттік, оптикалық, асқын өткізгіш, диэлектрлік).

Сезімтал жартылай өткізгіш нанокұрылымдарға тұрақты қызығушылық олардың пьезоэлектрлік түрлендіргіштерді, фотоэлементтерді, аккумуляторлық батареяларды, отын ұяшықтарын өндіруде қолданылуымен байланысты. Жартылай өткізгіштік фотоэнергетика энергетиканың ең жылдам дамып келе жатқан салаларының бірі болып табылады, өйткені соңғы он жылда оның белгіленген қуаттылығының жыл сайынғы өсуі орта есеппен 50% - ға жуық болды. Жартылай өткізгіштік фотоэнергетиканың негізгі элементтері күн энергиясын электр энергиясына түрлендіретін фотоэлектрлік түрлендіргіштер болып табылады. Қазіргі уақытта фотоэлектрлік түрлендіргіштердің шамамен 70% - ы поли және монокристалды кремний пластиналары негізінде жасалады, ал ~30% - ы аморфты кремний мен жартылай өткізгіш қосылыстардағы жұқа жабындарды құрайды. Мөлдір өткізгіш оксидтердің қабаттары ток ағынын жақсарту үшін де, оптикалық қасиеттерін өзгерту үшін де қолданылады (мысалы, сыну коэффициенттерін сәйкестендіру үшін, сондай-ақ диффузиялық тосқауыл ретінде). Осыған байланысты мөлдірлігі мен өткізгіштігі жоғары материалдардың пленкалары үлкен практикалық маңызға ие. Мұндай жабындарға сұраныстың артуы, мысалы, мырыш оксиді сияқты арзан металл оксидтерінің пайда болуына ықпал етеді. Балама материал ретінде мырыш оксиді басқа материалдармен салыстырғанда төмен құны мен табиғатта кеңінен тарағанына байланысты қазіргі уақытта қолданылатын индий мен калайы оксидтеріне қарағанда айтарлықтай перспективті материал болып табылады [1].

Мырыш оксиді негізіндегі жартылай өткізгіш құрылыстарға деген қызығушылық бұл материалдың бірқатар артықшылықтарға ие болуынан туындайды. Мырыш оксидінің әртүрлі физикалық және химиялық қасиеттері, мысалы, анизотропты кристалдық құрылым, қосылыстың стехиометриялық емес құрамы, жолақтың үлкен енінде жартылай өткізгіштік қасиеттердің болуы, фотоөткізгіштік, фотоэлектрлік және фотохимиялық қасиеттері, пьезо-және пироэлектрлік қасиеттері, экситонның жоғары энергиясы, бөлме температурасында ZnO ультракүлгін люминесценциясын, лазерлік және электро-оптикалық әсерді, ыдырау арқылы сублимация қабілетін, каталитикалық белсенділікті және т.б. қамтамасыз етеді, бұл материалды

материалтану мен нанотехнологиядағы бірегей және кілттердің біріне айналдырады. Мырыш оксидін зерттеудің маңызды бағыттарының бірі оның кристаллиттерінің құрылымы мен морфологиясының әртүрлі қоспалардың синтезі мен құрамындағы жағдайларға тәуелділігін, сондай-ақ олардың мырыш оксиді негізінде алынған пленкалардың электрлік және оптикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу болып табылады. Мырыш оксидіне негізделген жұқа жабындарды алу үшін әртүрлі әдістер қолданылады, мысалы, газ фазасынан (CVD және PVD) және ерітінділерден синтез, золь-гель әдісі, ионды плазмалық бұрку әдісі және басқалары [2-4]. Қазіргі уақытта гидротермиялық әдіс салыстырмалы қарапайымдылығы мен арзандығына байланысты ерекше қызығушылық тудырады. Гидротермиялық әдіс температураның өзгеруіне, ерітінділердің құрамына, модификатор қоспаларының болуына байланысты алынған кристаллиттердің пішіні мен мөлшерін едәуір кең ауқымда өзгертуге, сондай-ақ энергияны едәуір төмендетуге мүмкіндік беретін салыстырмалы түрде төмен температурада процесті жүргізуге мүмкіндік береді.

Осыған байланысты бұл жұмыстың мақсаты әртүрлі әдістермен мырыш оксиді жабындарын алу және осы параметрлерді оңтайландыру мақсатында олардың құрылымы мен оптикалық қасиеттерін зерттеу болып табылады.

Тақырыптың маңыздылығы. Мырыш оксиді (ZnO) кең тыйым салынған аймағы, жоғары мөлдірлігі, радиациялық, термиялық және химиялық тұрақтылығы арқасында мөлдір өткізгіш материал ретінде ғылыми және өндірістік салаларда үлкен қызығушылық тудырып отыр. ZnO фотодиодтарда, күн элементтерінде, жарықдиодтарда, газ сенсорларында және фотокатализ салаларында кеңінен қолданылады. Оның экологиялық қауіпсіздігі, мол таралуы және арзан құны бұл материалды ПТО (индий-калайы оксиді) секілді дәстүрлі материалдарға балама ретінде ұсынады.

Күн элементтерінде ZnO мөлдір өткізгіш қабаты ретінде қолдану құрылымның жарық сіңіру тиімділігін арттырып, фототок генерациясын жақсартуға мүмкіндік береді. Әртүрлі синтез әдістері — гидротермалдық, золь-гель және спрей-пиролиз — арқылы алынған ZnO қабықшаларының құрылымдық, морфологиялық және оптикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері оның функционалдық тиімділігін бағалауға көмектеседі.

Зерттеудің мақсаты мен тапсырмалары.

Бұл жұмыстың мақсаты – мөлдір өткізгіш қабат ретінде қолдануға арналған ZnO жұқа қабықшаларының құрылымдық және оптикалық қасиеттерін әртүрлі синтез әдістері арқылы зерттеу және күн элементтерінде қолдану мүмкіндіктерін бағалау.

Қойылған міндеттер:

Гидротермалдық, золь-гель және спрей-пиролиз әдістерімен ZnO жабындарын алу;

Алынған жабындардың морфологиялық және құрылымдық сипаттамаларын (SEM, AFM) зерттеу;

Жабындардың оптикалық қасиеттерін (өткізу, жұтылу, фотолюминесценция) зерттеу;

Әртүрлі концентрациялар әсерін зерттеу және параметрлерді оңтайландыру;

Зерттеу объектісі. Күн элементтерінде мөлдір өткізгіш қабат ретінде қолданылатын мырыш оксиді (ZnO) негізіндегі жұқа жабындар.

Зерттеу пәні: ZnO қабықшаларының электрофизикалық және оптикалық, құрылымдық қасиеттері, золь-гел әдісімен алынған *n-ZnO/p-Si* гетерооткелдер.

Зерттеу әдістері: оптикалық микроскопия, рентгендік дифракция, атомдық-күштік микроскоп, спектрофотметр.

Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы: Әртүрлі әдістермен алынған ZnO қабықшаларының құрылымдық ерекшеліктері анықталды; оптикалық қасиеттердің концентрация мен морфологияға тәуелділігі зерттелді; ZnO/Si құрылымдарының фотосезімталдығы мен өткізгіштік сипаттамалары алғаш рет осы үлгілерде бағаланды;

Ізденушінің жеке үлесі

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

Публикация. Диссертация 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.

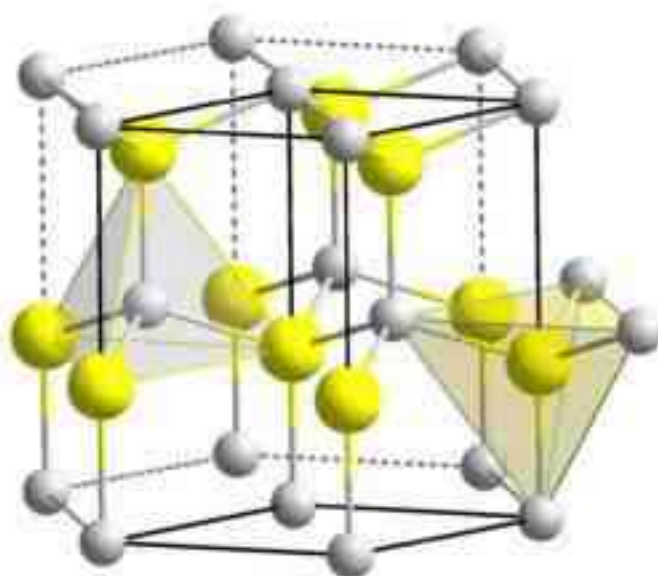
Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі. Жұмыс кіріспе, үш бөлім, қорытынды, қысқартулар тізімі, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыста 22 сурет, 4 кесте ұсынылады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 49 әдебиеттен тұрады.

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 физикалық және химиялық қасиеттері

Мырыш оксиді (ZnO) — мырыштың оттегімен химиялық қосылысы [5]. ZnO үш формада кристалданады: алтыбұрышты вюрцит, текше мырыш, және Текше тас тұзында сирек кездеседі. Вюрцит түріндегі мырыш оксидінің кристалдық құрылымы қоршаған орта жағдайында ең көп таралған және тұрақты [6]. Бірлік ұяшық екі ZnO молекуласынан тұрады, оттегі атомдары ең тығыз алтыбұрышты қаптаманы құрайды.



1 сурет – Мырыш оксидінің кристалдық құрылымы (сары шарлар – мырыш атомдары, сұр – оттегі атомдары) [6]

Молекулалық салмағы 81,37 а.м.б.;

Балку температурасы: 52 атмосфералық қысымда - шамамен 2000°C, атмосфералық қысымда және 1950 °C-күйдіріледі;

Тығыздығы: ұнтақта 5,5-5,6 г/см³, кристалл түрінде 5,7 г/см³;

Суда ерігіштігі: 18°C температурада - 0,00052г/100 мл, 29°C температурада - $1,6 \times 10^{-4}$ г/100 мл [5].

Мырыш оксиді (ZnO) – пьезоэлектрлік және оптикалық қасиеттері бар экситондардың үлкен байланыс энергиясы (60 МэВ) бар кең жолақты $E_g=3.3$ эВ жартылай өткізгіш. Оптикалық және катодты қозу кезіндегі мырыш оксидінің люминесценция спектрлерінде көрінетін аймақта екі тән сәулелену жолағы бар-УК аймағындағы тар жолақ ($\lambda \sim 380$ нм, $\Delta\lambda \sim 15$ нм), экситондардың тікелей рекомбинациясына байланысты және көрінетін аймақтағы кең жолақ ($\lambda \sim 500$ нм, $\Delta\lambda \sim 100$ нм). Көрінетін аймақтағы сәулелену жолағы тыйым

салынған аймақта өздерінің ақауларына немесе қоспаларына байланысты донорлық немесе акцепторлық деңгейлердің болуымен байланысты. Ақаулардың ролін оттегі бос орындары, мырыш атомдары және басқа да жергілікті тор ақаулары атқара алады [7].

Әдетте мырыш оксиді ақ, жұқа ұнтаққа ұқсайды. Қызған жағдайда ZnO түсі сары түске өзгеруі мүмкін, бұл жолақ енінің азаюымен түсіндіріледі [8]. Таза және Ақ мырыш оксидін алу-бұл алдын-ала тазартылған мырыштан пайда болған буларды жағу және ультрафиолет аймағынан көкке сіңіру спектріндегі жиекті жылжыту процесі [8].

Мырыш оксиді суда және алкогольде нашар ериді, қышқылдармен әрекеттесіп, тұздар түзеді, сілтілерде, аммиактың сулы ерітіндісінде ериді [9]. ZnO қысқа толқынды оптоэлектрондық құрылғыларда қолдануға, сондай-ақ жақын ультракүлгін (УК) диапазонында жұмыс істейтін жарық шығаратын құрылғыларды жасауға ең қолайлы материал болып табылады. Мырыш оксидінің көрінетін жарықтың мөлдірлігі, электрондардың жоғары қозғалғыштығы және бөлме температурасында тұрақты люминесценция сияқты қасиеттері оны өріс транзисторларының элементтері, беттік акустикалық толқындардағы байланыс құрылғылары, Фотон кристалдары, фотодетекторлар, күн батареялары, сұйық кристалды дисплейлердегі мөлдір электродтар ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Сондай-ақ, мырыш оксиді ұнтағы электроникада ұнтақты лазерлер мен жарықдиодты шамдардың компоненттері үшін жұмыс ортасы ретінде қолданылады. Ұялы телефондар сияқты құрылғыларда кернеудің жоғарылауын болдырмау үшін ZnO-ны резистор ретінде қолдану барған сайын танымал бола бастады. Мырыш оксиді негізіндегі жұқа пленкалар мен басқа нанокұрылымдарды сезімтал биологиялық және газ датчиктері ретінде қолдануға болады.

ZnO негізіндегі мөлдір өткізгіш қабаттардың қасиеттері және артықшылықтары

ZnO – құрамында индий жоқ, кең жолақтық жартылай өткізгіш оксид; оның құрылымы вюрцит типті, тыйым салынған аймақ ені $\sim 3,3$ эВ, бұл оны көрінетін жарықта мөлдір етеді. Сонымен бірге, кристалдық ZnO жоғары электр өткізгіштікке ие, себебі оның құрамында, әдетте, меншікті донорлар (мысалы, оттегі вакансиялары) болады. Таза ZnO аз мөлшерде n-типті өткізгіштік көрсеткенімен, мақсатты легирлеу арқылы оның тасымалдаушы концентрациясын арттырып, электрлік қасиеттерін едәуір жақсартуға болады. ZnO қабаттары көрінетін спектрде ~ 80 – 90% дейін жоғары жарық өткізгіштікке қол жеткізе алады, ал электр кедергісі легирлеу және өсіру шарттарын оңтайлау нәтижесінде өте төмен мәндерге дейін түсіріледі (меншікті кедергі 10^{-4} – 10^{-5} Ом·см дейін).

ZnO материалының маңызды артықшылығы – оның элементтік құрамы кең таралған және арзан. Мырыш жер қыртысында көп кездеседі, ал индий сирек металл ретінде «стратегиялық ресурс» саналады және бағасы қымбат.

Зерттеулер көрсеткендей, ZnO негізінде кремниймен легирленген кабаттар оптикалық мөлдірлігі жағынан ITO-ға пара-пар, ал электр өткізгіштігі бойынша $\sim 2/3$ деңгейіне жете алады. Сонымен қатар ZnO және оның қоспалары уытты емес, экологиялық таза болып есептеледі, бұл да оны электронды құрылғылар мен күн батареяларында кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. ZnO химиялық тұрақтылығы да жоғары: мысалы, сутек плазмасына төзімділігі ITO-дан жақсы, сондықтан кремнийлі күн элементтерін жасау процесінде (сутекті ортада) ZnO негізді кабаттар қолдану тиімді.

ZnO мөлдір өткізгіш кабаттарының күн энергетикасындағы орны барған сайын маңызды болуда. Олар дәстүрлі ITO-ға балама ғана емес, кей жағдайларда одан *üstün* болып келеді. Мысалы, ZnO:Al (алюминиймен легирленген ZnO, AZO) және ZnO:Ga (галлиймен легирленген, GZO) кабаттары арзан шикізаттан дайындалып, улылығы жоқ болғандықтан, кең көлемді күн панельдері өндірісіне қолайлы. Бұл кабаттардың электрлік кедергісі 10^{-4} Ом·см деңгейінде, яғни ITO тәрізді өте төмен, ал оптикалық өткізгіштігі көрінетін жарықта шамамен 85–90% құрайды. ZnO кабаттары ультракүлгін диапазонда да тұрақты, жоғары температураға төзімді, тіпті белгілі бір жағдайларда фотокатализдік белсенділігі арқасында күн батареясының өздігінен тазаруына ықпал етуі мүмкін.

ZnO негізіндегі мөлдір электродтар әртүрлі типтегі күн элементтерінде қолданылуда. Кремний негізді гетероқұрылымды күн элементтерінде (HIT немесе HJT типті) ITO орнына ZnO:Al қабаты зерттеліп, $\sim 23\%$ тиімділікке жеткен құрылғылар жасалды. Жұқа қабыршақты калькохалькогенидті күн элементтерінде (CdTe, CIGS) де алдыңғы мөлдір электрод ретінде көбіне ZnO/AZO көпқабатты құрылымы қолданылады, бұл құрылымдар күн жарығын жақсы өткізіп, тоқты тиімді жинауға мүмкіндік береді. Органикалық және перовскитті күн элементтерінде ZnO тек электрод ретінде ғана емес, электрондық тасымалдаушы кабат ретінде де қолданылады. Мысалы, органикалық фотосезімтал полимерлі күн ұяшықтарында ZnO қабаты катиондық транспорттаушы (электрон қабылдаушы) ретінде қызмет етіп, құрылғы тиімділігін арттырғаны белгілі. ZnO наноқұрылымдары (нанотаяқшалар, нанобөлшектер) бояу сезгілі күн элементтерінде TiO_2 орнына фотондық анод ретінде де зерттелуде. Яғни, ZnO мөлдір өткізгіш материал ретіндегі универсалдылығымен ерекшеленеді: оны әртүрлі күн элементтері архитектурасында әрі электрод, әрі функционал аралық кабат ретінде қолдануға болады.

1.2. Мырыш оксидінің жұқа жабындарын алу әдістері

Жұқа жабындар физикалық қасиеттерге ие, олар бірдей материалдан алынған көлемді үлгілерден айтарлықтай ерекшеленеді [10].

Бұл жабын синтезі жағдайларының, жабын мен төсеніш арасындағы беттің және интерфейстің әсеріне байланысты, бұл жабын өсуінің бастапқы сатысына (нуклеация құрылымы) әсер етеді. Маңызды міндет-берілген

қасиеттері бар жабындарды алудың ғылыми әдістерін және әртүрлі жағдайларда олардың қасиеттерін тиімді бақылау әдістерін әзірлеу [11]. Жұқа жабындардың қасиеттері оларды дайындаудың технологиялық жағдайларына байланысты. Бүгінгі таңда жұқа ZnO жабындарын алудың көптеген әдістері бар [12-13]. Бұл әдістерді екі негізгі бағытқа бөлуге болады - физикалық және химиялық. Физикалық әдістерге мыналар жатады: Термиялық булану (Thermal evaporation), магнетрондық бүрку (Magnetron sputtering), импульстік лазерлік тұндыру (Pulsed Laser Deposition, PLD), электрон-сәулелік буландыру. Химиялық әдістерге мыналар жатады: золь-гель әдісі (Sol-gel method), химиялық будың тұндыруы, гидротермалдық әдіс, электрохимиялық тұндыру.

1.2.1. Термиялық булану әдісі

Резистивті қыздыру арқылы вакуумдағы термиялық булану әдісі вакуумдағы металды немесе қорытпаны буландыру және оның буын пластинаның (төсеніштің) бетіне конденсациялау болып табылады [14]. Вакуумдағы термиялық булану жабын микроэлементтері мен схемаларын жасау үшін кеңінен қолданылады. Жабын чипінің белгілі бір қабатының қажетті үлгісін алу төсенішке мықтап басылған трафарет арқылы буланатын затты бүрку арқылы жүзеге асырылады. Вакуумдағы термиялық булану ең таза жабындарды алуға мүмкіндік береді. Олардың ластану дәрежесі қалдық газдар камерасындағы қысыммен бақыланады. Буландырғыш ретінде электронды сәулелік құрылғылар ең ыңғайлы, әсіресе буландырғыш затты тікелей катодты сәулелік жылыту арқылы жүзеге асады. Бұл әдістің артықшылығы-бүркудің қарапайымдылығы, жабындардың жоғары тұндыру жылдамдығы және әртүрлі металдарды бүрку мүмкіндігі, бірақ бірқатар кемшіліктер бар: жеке компоненттердің булану жылдамдығы әртүрлі күрделі материалдардан жабындарды алу қиын, сонымен қатар әдіс булану мен конденсация процесін жеткілікті реттей алмайтындықтан әрдайым қайталанатын нәтижелерді қамтамасыз ете бермейді.

1.2.2. Катодты сәулелік қыздыру

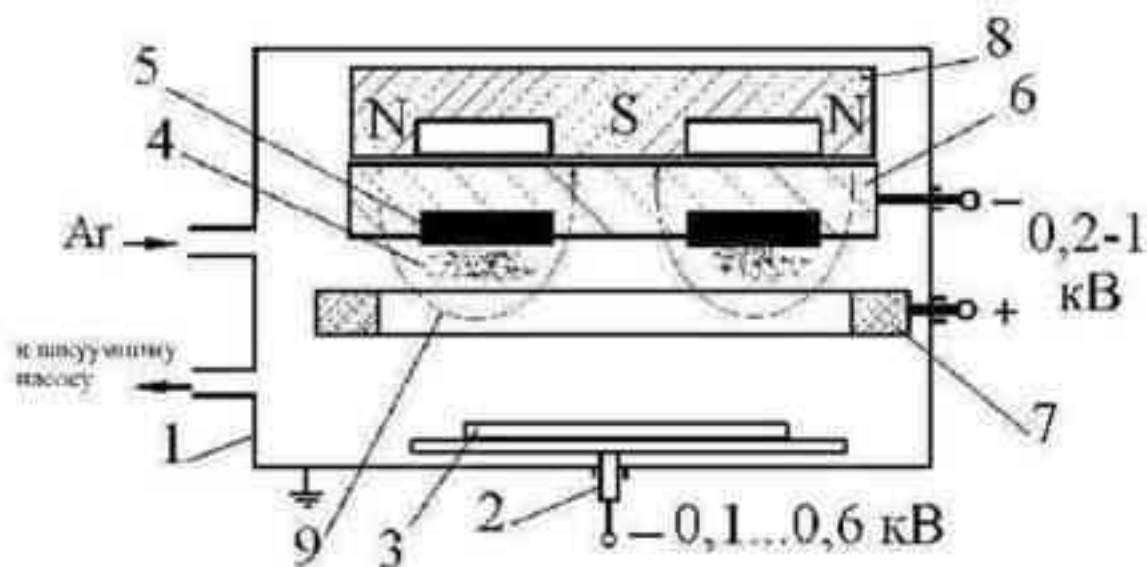
Катодты сәулелік немесе лазерлік қыздыру – энергияның үлкен тығыздығы бар қуатты жылыту көздері арқылы жоғары және ультра жоғары вакуум жағдайында жоғары температурада қыздыру арқылы арнайы физика-химиялық қасиеттері бар жаңа құрылымдық материалдарды, таза металдарды және қорытпаларды алу процесі [15]. Электрондық сәулені қолдану перспективті болып табылады. Катодты сәулелік қыздыру жылытудың басқа түрлеріне карағанда бірқатар артықшылықтарға ие: бетті сіңіргіш жабындарсыз тиімді өңдеуге мүмкіндік беретін металдың электронды сәулені сіңіру коэффициенті; өңделетін беттің электронды сәулесімен жылдам сканерлеуді ұйымдастырудың қарапайымдылығы; электронды зенбіректің

жоғары тиімділігі-70-80% дейін; қуаты ондаған және жүздеген киловатт болатын электронды сәулелік қондырғыларды құру мүмкіндігі; жоғары вакуум жағдайында бетті өңдеу.

1.2.3. Магнетронды тоздандану

Магнетронды бүркудің бірқатар артықшылықтары бар:

- төсеніштің төмен температурасы (бөлме температурасына дейін);
- жабынның төсенішке жақсы адгезиясы;
- жауын-шашынның жоғары жылдамдығы (12 мкм/мин дейін);
- қалыңдығы бойынша біртектілік және жабындардың жоғары тығыздығы;
- өңдеу және процестің ұзақ мерзімді тұрақтылығы;
- әр түрлі қаныққан бу қысымымен күрделі құрамдағы қорытпалар мен материалдарды бүрку мүмкіндігі;
- инертті және химиялық белсенді газдардың газ қоспаларында реактивті бүрку арқылы металл нысаналардан күрделі құрамды жабындарды жағу мүмкіндігі;
- салыстырмалы түрде арзан тұндыру әдісі;
- үлкен аумақтарға жабын жағу мүмкіндігі (3x6 м² дейін).



2 сурет – Магнетронды тоздандану әдісінің кескіні

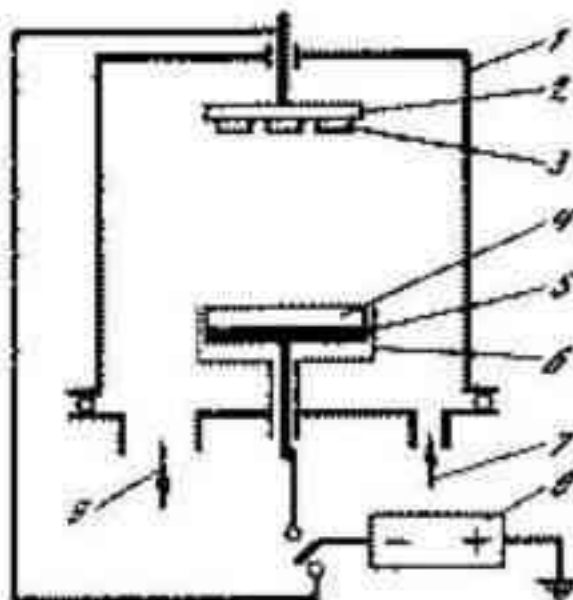
1 – вакуумды камера, 2 – төсенішті ұстап тұратын бөлігі, 3 – төсеніш, 4 – жану разрядының плазма аймағы, 5 – шашыратқыш материал, 6 – катод, 7 – анод, 8 – магнит, 9 – магнит өрісінің күштік сызықтары.

Дегенмен, қазіргі уақытта әзірленген магнетронды бүрку әдістері Zn негізіндегі мөлдір өткізгіш жабындарды тек 200-ден жоғары температурада ғана төмен кедергіге ие. Мысалы, өткізгіш жабындарды полимерлі

төсеніштерге бүрку материалдың жұмсарту температурасынан аспайтын температурада мүмкін болады, бұл лавсан үшін 110°C құрайды.

1.2.4. Ионды плазмалық бүрку әдісі сәулелік қыздыру

Иондық-плазмалық бүрку әдісі-термокатод пен тәуелсіз анод арасында түзілетін төмен қысымды газ разрядының плазма иондарымен материалды атқылау арқылы бүрку жүргізілетін резистивті, өткізгіш және диэлектрлік жабындарды алу әдісі [16]. Иондық плазмалық бүркудің айрықша ерекшелігі-жоғары вакуум, бұл таза жабындарды алуға мүмкіндік береді [17]. Иондық плазмалық бүрку әдісінің артықшылықтарына жақсы адгезиясы мен біркелкілігі бар отқа төзімді және диэлектрлік материалдардың жабындарын алу мүмкіндігі жатады.



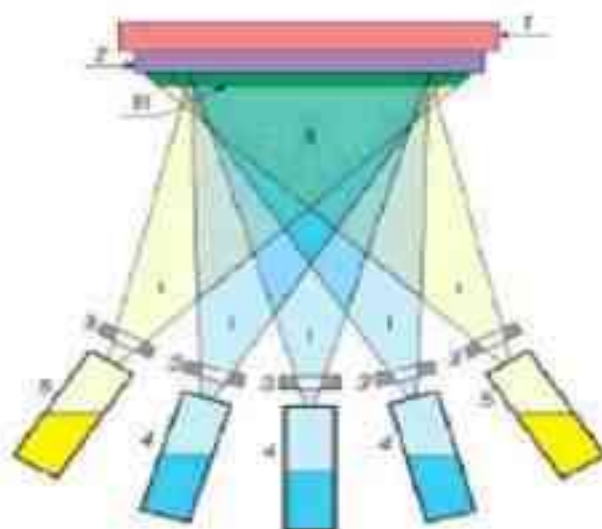
3 сурет – Ионды плазмалық бүрку әдісінің кескіні [17]

1 – камера, 2 – төсенішті ұстап тұру бөлігі, 3- төсеніштің детальдары, 4 – нысана, 5 – катод, 6 – экран, 7 – жұмыс газына жалғау, 8 – қуат көзі, 9 – сыртқа бүрку

1.2.5. Молекулалық сәулелік эпитаксия әдісі

Соңғы жылдары дамыған молекулалық сәулелік эпитаксия (МСЭ) әдісі қалыңдығы бір моноқабаттан ультра жоғары вакуум жағдайында әртүрлі материалдардың ультра жұқа қабықшаларын алуға мүмкіндік береді. МСЭ - дегі пленкалардың өсуі негізінен тепе-теңдікке жақын жағдайларда пайда болатын сұйық эпитаксия немесе химиялық тұндыру сияқты басқа әдістерге карағанда сәулелердің кристалл бетімен әрекеттесу кинетикасымен анықталады. МСЭ процесі ультра жоғары вакуумда жүретіндіктен, оны

шағылысқан жылдам электрондардың дифракциясы, электронды Оже спектрометриясы, кайталма иондық масс-спектрометрия, рентгендік фотоэлектрлік спектроскопия және т. б. сияқты диагностикалық әдістерді қолдану арқылы басқаруға болады. Бұл әдістің жұқа жабындардың қасиеттерін іргелі зерттеу саласындағы маңыздылығын асыра бағалау қиын: электрлік, магниттік, асқын өткізгіштік, құрылымдық реттілік, дислокация, көші-қон құбылыстары, фазалық ауысулар, бетіндегі әртүрлі реакциялар және беттік құбылыстар [18]. Мұндай зерттеуге деген қызығушылық жұқа жабындардың өсуінің физикалық заңдылықтары мен ерекшеліктерін білуге деген ұмтылыстан туындайды.



4 сурет – Молекулалық сәулелік эпитаксия әдісінің кескіні [18]
1 – қыздыру көзі, 2 – төсеніш, 3 – иілгіштер, 4,5 – буландыру ұяшықтары

Бұл зерттеулердің нәтижелері жұқа жабындарды практикалық қолданумен тікелей байланысты болғандықтан үлкен қызығушылық тудырады.

МСЭ әдісі бірқатар артықшылықтарға ие:

- а) жоғары тазалықтағы монокристалдарды алу – ультра жоғары вакуумда өсу және заттар ағынының жоғары тазалығы арқылы;
- б) өзара диффузияға кедергі келтіретін салыстырмалы түрде төмен өсу температурасына байланысты шекараларда құрамының күрт өзгеруімен өте жұқа құрылымдарды өсіру;
- в) гетероэпитаксия үшін тегіс ақаусыз беттерді алу – нуклеация мүмкіндігін болдырмайтын сатылы өсу механизмі есебінен;
- г) ағындарды басқару дәлдігі және салыстырмалы түрде төмен өсу қарқыны арқылы бақыланатын қалыңдығы бар өте жұқа қабаттарды алу;
- д) құрамы мен допингіннің күрделі профильдері бар құрылымдар құру;

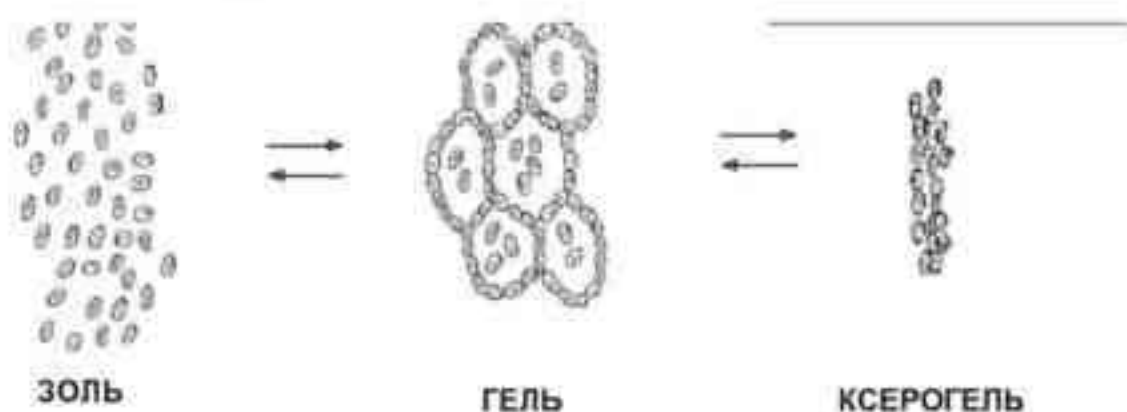
е) берілген ішкі созылу немесе қысу кернеулері бар құрылымдарды құру.

Тарихи тұрғыдан алғанда, эпитаксиалды әдістердің дамуы, сондай-ақ қажетті құрылымдарды құру қазіргі жартылай өткізгіш құрылымының дамуында қажетті рөл атқарды. Химиялық әдістерге келесі әдістерді жатқызуға болады.

1.2.6. Золь-гель әдісі

Золь-гель әдісі - жақсы химиялық біртектілігі бар металл оксидінің нанофильмдерін жасаудың әмбебап жолы. Технология әртүрлі материалдарға негізделген коллоидты бөлшектердің синтезіне негізделген белгілі бір химиялық және физика-механикалық қасиеттері бар наножүйелерді алудан, содан кейін олардың поликонденсациясынан гельдер (кеңістіктік құрылымдар) түзілуінен және еріткішті алып тастаудан тұрады [19-20].

Бұл технологияның қолданылатын физикалық және химиялық технологияларға карағанда бірқатар артықшылықтары бар: ол қымбат жабдықты қажет етпейді, шикізат сатысында тазалаудың жоғары дәрежесі, композицияның жақсы біркелкілігі мүмкін, төмен өңдеу температурасы, минималды қалдықтар және т. б.



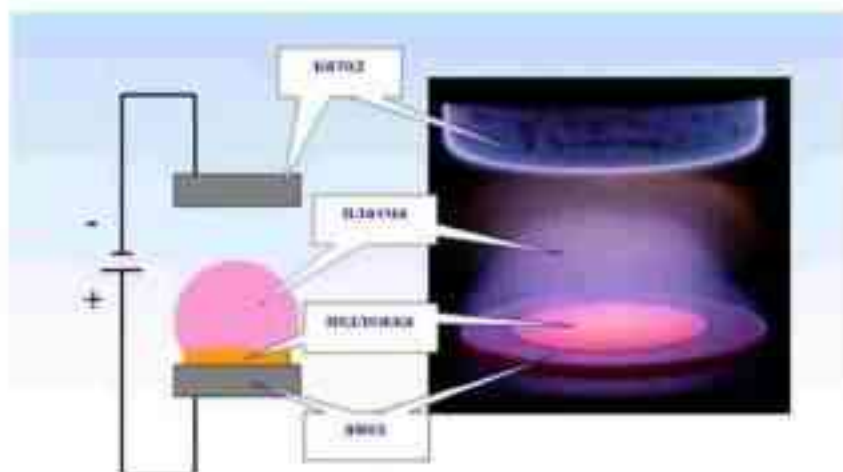
5 сурет – Золь-гель әдісінің кескіні [20]

Синтезделген жабындардың қасиеттерін өзгерту және оңтайландыру үшін вакуумды кептіру, термиялық күйдіру, төмен және жоғары температуралы плазмаларға ұшыраған кезде модификациялау және т.б. сияқты әртүрлі емдеу әдістері қолданылады.

1.2.7. Плазмохимиялық тұндыру технологиясы

Плазмохимиялық тұндыру технологиясы реактивті газды белсенді радикалдарға ыдырату үшін газ разрядты плазманы пайдаланады. Реакциялық көлемде плазманы қоздырудың әртүрлі әдістерін қолдану және оның параметрлерін басқару жабындардың осу процестерін қарқындатуға,

субстраттың едәуір төмен температурасында аморфты және поликристалды пленкаларды тұндыруға мүмкіндік береді, берілген микрорельефтің, құрылымның, қоспа құрамының және жабынның басқа сипаттамаларының қалыптасу процестерін газ фазасынан (CVD) химиялық тұндыру кезіндегі ұқсас процестермен салыстырғанда басқарылатын етеді) реакциялық газдың термиялық ыдырауына негізделген. Кемшіліктерге күрделі жабдық, таза газдардың болуы жатады.



6 сурет – Плазмохимиялық тұндыру технологиясының кескіні [21]

Мырыш оксидінің жақсы бағытталған пленкаларын алудың қиындығы бұл қосылыстың композициялық стехиометриядан ауытқу тенденциясымен және текстуралық ақаулардың пайда болуымен байланысты. Белсенді материалдың сапасын жақсарту және оның біртектілігін жақсарту қажеттілігі оларды алудың жаңа технологиялық процестерін дамытуды талап етеді [21].

1.2.8. Жұқа жабындарды алудың гидротермиялық әдісі

Соңғы жылдары оксидті материалдарды алу үшін гидротермиялық әдіс кеңінен қолданыла бастады, бұл процестің параметрлерін өзгерту арқылы дисперсті өнімнің морфологиясын басқаруға мүмкіндік береді. Бұл алу әдісінде оксидтің морфологиясы мен қасиеттеріне көптеген параметрлер әсер етеді, оларды 2 топқа бөлуге болады-қоспаның құрамының өзгеруіне байланысты параметрлер (РН, реагенттердің концентрациясы мен қатынасы, тұндырғыш реагенттердің болуы, беттік белсенді заттар және т. б.) және гидротермиялық өңдеу режиміне байланысты параметрлер (синтез температурасы, экспозиция ұзақтығы, жылдамдық және жылу мен салқындатудың біркелкілігі).

Гидротермиялық әдістің мәні тұздарды (соның ішінде металлорганикалық), металл оксидтерін немесе гидроксидтерін ерітінді немесе суспензия түрінде 100°C немесе одан жоғары температурада (әдетте 300°C дейін) және 1 атм-ден жоғары қысымда (бірнеше мың атм дейін)

кыздыру болып табылады. Бұл жағдайда ерітіндіде немесе коллоидтық жүйеде химиялық реакциялар жүреді, нәтижесінде реакция өнімі - қарапайым немесе күрделі оксид пайда болады. Реакциялар суда немесе кез келген басқа еріткіште жүргізілуі мүмкін. Еріткіш ретінде су пайдаланылған кезде процесс гидротермиялық деп аталады. Метанол, этанол, жоғары молекулалық спирттер сияқты еріткіштерді қолданған кезде процесс сольвотермальды деп аталады [22].

Әдебиетте бірқатар қарапайым және күрделі оксидтердің гидротермиялық синтезінің көптеген әдістері сипатталған. Алайда, мырыш нитраты мен гексаметиленотетрамин (уротропин) қоспасын қолдана отырып, мырыш оксидінің нанородтарының бақыланатын өсу әдісі сәтті қолданылғанға дейін бұл үлкен қызығушылық тудырмады. Уротропин - жақсы еригін неогендік тетраэдрат, циклдік үшінші амин.

Жоғары температуралы гидролизде гексаметиленотетрамин (ГМТА) түзіледі гидроксид-мырыш иондарымен әрекеттесіп, мырыш оксидін түзетін иондар. Мұны келесі реакция теңдеулерімен көрсетуге болады:



Ең көп таралған пікір-бұл синтез әдісіндегі уротропиннің рөлі тұндыру реакциясын басқаратын гидроксид иондарының түзілуінен тұрады. Кейбіреулер ГМТА буфер ретінде қызмет етеді деп санайды, яғни оның гидролиз дәрежесі рН жоғарылаған сайын төмендейді және керісінше. Мырыш оксиді түзілгенде термодинамикалық тұрақсыз фазалар тезірек тұнбаға түседі.

Өсу сатысы басталған кезде мырыш иондарының рН мәні мен концентрациясы мырыш оксидінің түзілуі оның гидроксидінің түзілуінен өтетіндігін көрсетеді. рН-ның біртіндеп жоғарылауымен және мырыш иондарының концентрациясының төмендеуімен мырыш гидроксиді термодинамикалық тұрақсыз болып, субстратта пайда болған мырыш гидроксиді ери бастайды [23-24].

Нанокұрылымдардың одан әрі өсуі мырыш оксидін тікелей тұндыру арқылы жүреді. Гидротермиялық әдістің артықшылықтарының арасында пленкаларды алудың басқа қолданылатын физикалық және химиялық технологияларымен салыстырғанда мыналарды атап өткен жөн:

а) температураның салыстырмалы түрде төмен көтерілуімен реакция жылдамдығы айтарлықтай артады;

б) оның көмегімен басқа синтез әдістерімен алынбайтын жаңа метастабильді фазаларды алуға болады;

в) монокристалды өнімнің басым түзілуі;

г) көп жағдайда тұндырғыш заттар қажет емес;

д) қоршаған ортаның ластануы минималды, өйткені процесс жабық жүйеде жүзеге асырылады;

е) процесс экономикалық тұрғыдан тиімді, өйткені ол жоғары вакуум мен температураны қажет етпейді.

Гидротермиялық әдіс легирленген пленкаларды алуға мүмкіндік береді, бұл олардың электронды қасиеттерін (электр өткізгіштік, фотоөткізгіштік, оптикалық сіңіру спектрлері және т. б.) мақсатты түрде өзгертуге мүмкіндік береді

Гидротермиялық әдістің кемшіліктеріне реакцияның салыстырмалы түрде төмен жылдамдығы, жеткіліксіз таза өнім алу және оның кристалдылығының төмен дәрежесі жатады. Химиялық процестің күрделілігі-синтез уақыты мен температурасы сияқты процесс параметрлерін ескеру қажет. Алынған пленканың қалыңдығына байланысты еріткіш пен ерітіндінің концентрациясын дұрыс таңдау өте маңызды [25-27].

Гидротермиялық синтез автоклавтарда жүзеге асырылады, көбінесе тефлонмен қапталған, көлемі 50-ден 300 мл-ге дейін. өңдеу ұзақтығы ондаған минуттан 24 сағатқа дейін өзгереді. Жоғары қысым қайнау температурасын жоғарылатады, сондықтан процесті атмосфералық қысымдағы Сулы ерітінділерге қарағанда жоғары температурада жүргізуге болады.

Температураның жоғарылауымен заттардың ерігіштігі артады, реакция өнімінің тұнбасы баяу жүреді.



7 сурет – Гидротермиялық синтезде қолданылатын автоклав

1.3. Морфология мен құрылымдық қасиеттердің әсері

ZnO қабатының кристалдық құрылымы мен беткі морфологиясы оның оптоэлектрлік қасиеттеріне және күн элементіндегі рөліне тікелей ықпал етеді.

ZnO ромбылық (вюрцит) торында кристалланады, жұқа қабыршақ түрінде өсіргенде әдетте с-осі бойынша (001 жазықтығы) бағытталған бағаналық құрылым түзуге бейім. Осындай құрылымда бағаналар бетте алтыбұрышты призмалар түрінде көрінеді. Егер өсіру параметрлері дұрыс таңдалса, ZnO қабыршағының басым дифракциялық шыңы (002) болады, бұл оның субстратқа перпендикуляр бағытта реттелгендігін көрсетеді [28-30]. Мысалы, химиялық әдіспен синтездеу кезінде ерітінді концентрациясын өзгерту арқылы қабыршақ құрылымын басқаруға болады: төмен концентрацияда өсірілген ZnO жұқа қабаты айқын (002) текстураға ие болса, концентрация артқанда көпқабатты құрылымдар және әртүрлі бағыттағы ұсақ кристаллиттер түзілуі мүмкін.

Кристалл түйіршіктерінің өлшемі және олардың шекаралары ZnO қабатының өткізгіштігіне айтарлықтай әсер етеді. Ірі түйіршікті (кристаллит өлшемі үлкен) қабаттарда түйіршік шекаралары аз, сондықтан электрондардың шашырауы төмен – бұл жағдайда қабаттың меншікті кедергісі азаяды. Керісінше, өте ұсақ кристаллдардан тұратын қабатта көптеген шекаралар электрондарға тосқауыл болады, нәтижесінде электр кедергісі артады. Зерттеулер көрсеткендей, ZnO қабатының қалыңдығын арттырғанда кристаллиттердің өлшемі өсіп, түйіршік шекаралары азаяды, соның арқасында табакша кедергісі төмендейді. Мысалы, бор-легирленген ZnO қабатын қалыңдатқанда оның түйіршіктері ~700 нм-ден >1200 нм-ге ұлғайып, табакша кедергісі 846 Ω /-тан 191 Ω /-қа дейін азайғаны белгілі.

ZnO қабатының беткі бедері (текстурасы) күн элементтеріндегі жарық жұту үдерісіне әсер етеді. Әсіресе жұқа қабыршақты кремний немесе басқа тікелей тыйым салынған жартылай өткізгішті жұтқыштары бар күн элементтерінде алдыңғы электродтың беті кедір-бұдырлы болғаны тиімді. Текстурленген ZnO беті түскен жарықты жан-жаққа шашыратып, оның жұтқыш қабат ішінде жүру жолын ұзартады, осылайша сәуле көп сіңіріліп, ток күші артады. Мысалы, арнайы төмен қысымды химиялық газфазалық әдіспен (LPCVD) өсірілген ZnO қабаты өздігінен микротекстураға ие болып шығады – бетінде пирамида тәрізді өркештері бар құрылым түзіледі. Мұндай пирамида тәрізді бедер түскен жарықтың эффективті түрде сынуына және шағылуына себеп болып, жарықтың элемент ішінде ұзақ жол жүруін қамтамасыз етеді. Нәтижесінде жұқа жұтқыш қабаттардан да көбірек фотоэлектрон бөлініп, құрылғы тиімділігі жоғарылайды. Практикада текстурлі ZnO қабатын қолдану 8–10% жұтылу өсімін беретіні көрсетілген [31]. Сондықтан, күн элементтерінің алдыңғы қабаты ретінде ZnO-ны текстурлеу – жарықты басқарудың негізгі тәсілдерінің бірі.

Дегенмен, беткі морфологияның оптималды деңгейі құрылғы түріне байланысты екенін атап өткен жөн. Кремнийдің аморфты/микрористалды жұқа қабықшалы элементтері үшін жоғары кедір-бұдырлы (микрондық ауқымда) текстура қажет болса, перовскитті не органикалық элементтер үшін шамадан тыс кедір-бұдыр жағымсыз болуы мүмкін – өйткені өте бұдыр бетке келесі қабатты біркелкі жабу қиын. Мұндай жағдайда ZnO қабатын тегістеу

немесе орташа нанокұрылымды текстура (бірнеше ондық нанометр ауқымында) жасау керек болуы мүмкін. Сондай-ақ, ZnO бетінің химиялық тұрақтылығы да маңызды; мысалы, кейбір қышқыл орталарда ZnO ериді, сондықтан оны қорғаушы кабатпен жабады немесе баламалы процестер пайдаланылады.

Кұрылымдық кемшіліктер – мысалы, оттек вакансиялары, мырыш аралық атомдары немесе допанттардың кластерленуі – ZnO қабатының әрі өткізгіштігіне, әрі оптикалық қасиеттеріне ықпал етеді. Вакансиялар мен дислокациялар концентрациясы өскен сайын, электрондардың шашырауы артып, мобилділік төмендейді. Сондықтан жоғары сапалы ZnO жұқа кабаттарын алу үшін өсіру кезінде кристалдық кемшіліктерді азайтуға мән беріледі (тиімді технология, оңтайлы температура мен орта таңдау). Мысалы, вакуумдық әдістермен алынған ZnO кабаттары, әдетте, химиялық әдістерге карағанда кристалл сапасы жоғары болып келеді. Ал химиялық тәсілдерде кейінгі термоөңдеулер арқылы кристалдылықты жақсарту жиі қолданылады.

Жалпы алғанда, ZnO мөлдір өткізгіш қабатының ең жақсы қасиеттері – жоғары ретті текстура, ірі кристаллиттер, тегіс (немесе мақсатты түрде бақыланған бедерлі) бет және азырақ құрылымдық дефектілер болғанда байқалады [32-35]. Мұндай кабат бір уақытта электр тоғын жақсы өткізеді, жарыққа өте мөлдір және қажет кезде жарықты таратып, жұту тиімділігін арттыра алады. Бұл параметрлерге жету синтез әдісін және режимдерін дұрыс таңдаумен жүзеге асырылады, келесі бөлімде ZnO жұқа қабыршақтарын алудың әдістері карастырылады.

1.4 Болашақ қолданбалар мен дамулар

ZnO негізіндегі мөлдір өткізгіш кабаттарды жетілдіру және олардың жаңа салалардағы қолдану мүмкіндіктері – қарқынды зерттеліп жатқан бағыт. Болашақта ПТО-сыз күн элементтері толыққанды коммерциялануы үшін ZnO кабаттарының қасиеттерін одан әрі жақсарту қажет. Бұл бағытта бірнеше перспектива бар:

Қазірдің өзінде AZO және GZO жақсы нәтижелер көрсеткенімен, одан да жоғары өткізгіштікке қол жеткізу үшін қосымша допанттар карастырылуда (мысалы, Sn, Si, Ge сияқты төрт валентті элементтерді қосып көру). Композиттік легирлеу – екі түрлі допантты бірге қолдану – болашағы бар әдіс, себебі ол тасымалдаушылар санын еселей отырып, кемшіліктерді азайтуы мүмкін. Сонымен қатар, өте төмен меншікті кедергіге ($\sim 10^{-5}$ Ом·см және төмен) қол жеткізу үшін металл нанобөлшектерін енгізу немесе көпқабатты құрылым (мысалы, ZnO/жұқа Ag/ZnO) жасау жолдары зерттелуде. Атап айтқанда, ZnO қабатын күміс наноторларымен немесе графенмен біріктіру арқылы композитті мөлдір электродтар жасау тәжірибелері бар. Мұндай көпқабатты электродтарда ZnO жарық өткізгіштік пен қорғаныш рөлін атқарса, метал торлары электрөткізгіштікті айтарлықтай көтереді. Бұл бағыттағы зерттеулер болашақта жоғарғы тиімді, бірақ толық мөлдір емес

ITO-ның орнын басатын гибриді электродтарды шығаруы мүмкін.

ZnO жұқа қабаттарын пластикалық икемді субстраттарға өсіру – қызықты бағыт. Мысалы, полимер үлдірлерге спрей-пиролизбен ZnO:Al жағып, икемді күн панельдері үшін мөлдір электрод алу мүмкіндігі қарастырылуда. ZnO-ның механикалық беріктігі және жанасу адгезиясын арттыру үшін оны полимерлі композит түрінде де қолдануға болады (мысалы, графен оксидімен бірге). Болашақта киілетін электроника мен интегралданған күн жасушалары үшін ZnO негізді электродтар маңызды роль атқаруы ықтимал.

Бүгінгі күні перовскиттік күн элементтері және кремний-перовскит tandem элементтері өте өзекті. ZnO бұл құрылғыларда бірнеше орынға үміткер: алдыңғы мөлдір электрод, электронды тасымалдаушы қабат немесе аралық қабат. Перовскиттік құрылымдарда ZnO электрондық селективті қабат ретінде пайдаланылып, TiO₂-ге балама болуда. ZnO-ның жоғары электрондық қозғалғыштығы перовскиттен бөлінген электрондарды тез тасымалдауға көмектеседі, әрі оның жұтылуы ультракүлгінмен шектеледі, бұл перовскитке түсетін УК жүктемесін азайтады. Tandem (қабаттасқан) күн элементтерінде екі жұтқыш арасындағы аралық контакті үшін ZnO қолданылуы мүмкін – мысалы, кремний мен перовскит бөлшектерінің арасында туннельдік мөлдір қабат ретінде. Мұндай конфигурацияда ZnO жарықты жоғалтпай өтізіп, екі жақтан да тоқты жинауға қатысады. Бұл бағытта да зерттеулер жүргізілуде.

ZnO қабаттарының ұзақ мерзімді тұрақтылығын арттыру – келесі маңызды аспект. Ашық ауада, ылғал мен ультракүлгін әсерінде ZnO қасиеттері өзгеруі мүмкін (адсорбция, аздап эрозия). Болашақ зерттеулер ZnO негізді электродтардың сыртқы әсерлерге төзімділігін жетілдіруге бағытталады [36]. Мысалы, арнайы пассивациялық жұқа жабындар (Al₂O₃ сияқты) арқылы ZnO-ны қоршаған ортаның зиянды әсерлерінен қорғау қарастырылуда. Сол сияқты, қышқылдық орталарда (жаңбыр суы, технологиялық процестер) ерімеуі үшін ZnO композициясын өзгерту немесе беткі химиясын модификациялау қажет болуы мүмкін. Егер ZnO электродтарының сыртқы орталарда сенімділігі дәлелденсе, оларды тек күн модульдерінде ғана емес, сонымен қатар ғарыштық аппараттарда, автомобиль терезелеріндегі күн батареяларында, «ақылды» шатырларда және басқа да қатаң жағдайларда қолдану кеңейе түседі.

ZnO мөлдір өткізгіш қабаттары тек күн энергетикасында емес, сонымен бірге жарық диодтарында, дисплей панельдерінде, сенсорларда кең қолданылуда. Болашақта «ақылды» терезе технологияларында күн батареяларын мөлдір үлдір ретінде әйнекке жапсыру идеясы бар – мұнда ZnO басты құрамдас болуы мүмкін. Сонымен бірге, ZnO-ның пьезоэлектрлік және ультракүлгінде люминесценциялану қасиеттері оны көпфункционалды элементтер жасауға мүмкіндік береді (мысалы, күн батареясы + ультракүлгін датчик + экран комбинациясы).

Алдағы жылдары легирлеу, құрылымын басқару және композициялау әдістерінің дамуы аркасында ZnO негізіндегі электродтардың сипаттамалары

одан әрі жақсарып, оларды кремнийлі күн батареяларынан бастап жаңа буын көпқабатты элементтерге дейін кең көлемде қолдану мүмкін болмақ.

Жүргізілген әдеби шолу нәтижесінде мырыш оксиді (ZnO) негізіндегі мөлдір өткізгіш қабаттардың күн элементтерінде қолдануда үлкен перспективалары бары анықталды. ZnO – кең тыйым салынған аймақты, көрінетін жарыққа мөлдір және электр тоғын жақсы өткізетін жартылай өткізгіш оксид; оның арзан, улы емес және химиялық тұрғыдан тұрақты болуы оны индий-калайы оксидіне балама етуде [37]. ZnO қабаттары түрлі күн элементтерінде (кремний, жұқа қабыршақты, органикалық, перовскиттік) табысты қолданылып келеді.

ZnO қабыршақтарының қасиеттерін қажетті деңгейге жеткізу үшін легирлеу міндетті: Al , Ga сияқты элементтерді қосу меншікті кедергіні төмендетіп, өткізгіштікті арттырады. Оптималды допант концентрациясын таңдау арқылы жоғары электрөткізгіш әрі мөлдір қабат алуға болады (мысалы, 1–2% Al қосылған ZnO). Морфологияны бақылау – тағы бір маңызды құрал: қабаттың кристалл өлшемін үлкейту оның кедергісін азайтса, беткі текстураны реттеу жұтылуды көбейтеді. Әсіресе, текстурлі ZnO қабаты жұқа жұтқышты күн ұяшықтарының тиімділігін арттырады, ал тегіс және жоғары сапалы кристалды ZnO қабаты гетероқұрылымды және көпқабатты элементтердің жұмысын жақсартады.

ZnO жұқа қабаттарын өсірудің көптеген әдістері бар және әрқайсысының нәтижесінде қабаттың өзіндік ерекшеліктері шығады. Вакуумдық физикалық әдістер (шашырату, буландыру, PLD) аса таза және реттелген құрылымды қабыршақтар береді; химиялық әдістер (CVD, sol-gel, спрей-пиролиз, CBD) арзан әрі ауқымды өндіріс үшін қолайлы. Қазіргі уақытта зерттеушілер осы технологияларды жетілдіруде – мысалы, бір кадамда текстурасы бар AZO қабатын өсіру, төмен температурада жоғары сапалы ZnO алу, икемді негіздерге жабу және т.б.

ZnO мөлдір өткізгіш қабаттары үшін алдағы уақытта шешімін табуды күткен мәселелер де бар. Солардың бірі – өте үлкен аудандарға біркелкі және жылдам тұндыру (өнеркәсіптік масштабта) технологиясын дамыту; екіншісі – сыртқы орта факторларына төзімділігін арттыру (мысалы, ылғал, ультракүлгін, химиялық реагенттер әсері). Сондай-ақ, ZnO -ның жаңа қолданбаларын ашу – өзекті бағыт: перовскиттік және көпқабатты күн элементтерінде, толық мөлдір электроникада, тіпті сутек энергиясы генерациясында ZnO маңызды рөл атқара алатыны көрсетілуде [38].

Қорыта келе, ZnO мөлдір өткізгіш қабат ретінде күн энергетикасында тиімділігі жоғары, технологиялық тұрғыда тиімді және экологиялық таза материал болып қалыптасып келеді. Заманауи ғылыми зерттеулер ZnO негізіндегі электродтардың қасиеттерін жақсартуға, оларды түрлі құрылғыларда қолдануға бағытталған. Бұл бағыттағы прогресс алдағы жылдары ІТО тәрізді сирек элементтерге тәуелділікті азайтып, күн қуатын тиімді әрі арзан үлестіру ісіне елеуді үлес қосары сөзсіз.

2. ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1. Гидротермиялық әдіспен жүқа ZnO жабындарын алу

Төсеніш бетін тазарту-ең маңызды технологиялық процестердің бірі. Қаптаманың біркелкілігі, оның беріктігі мен сапасы төсеніш бетінің тазалығына байланысты.

Беттерді тазартудың барлық әдістері шартты түрде екі топқа бөлінеді: физикалық және химиялық. Практикалық технологияда олар жиі ажырамас және бірін-бірі толықтырады [39-40]. Ластану түріне немесе олардың жиынтығына байланысты келесі тазарту әдістері әр түрлі ретпен қолданылады: майсыздандыру (органикалық еріткіштерде немесе сілтілі еріткіштерде), химиялық өңдеу, ультрадыбыстық өңдеу, жуу және кептіру. Төсеніш ретінде шыны микроскопиялық слайдтар таңдалды.

Төсеніш бетін тазарту – үлгілерді дайындаудың маңызды технологиялық кезеңдерінің бірі болып табылады. Бұл процесс қапталған қабаттардың адгезиялық қасиеттерін, біркелкілігін және сапасын қамтамасыз ету үшін жүргізіледі. Зерттеу жұмысында шыны негіздерге (төсеніштерге) келесі реттілікте тазарту сатылары жүргізілді:

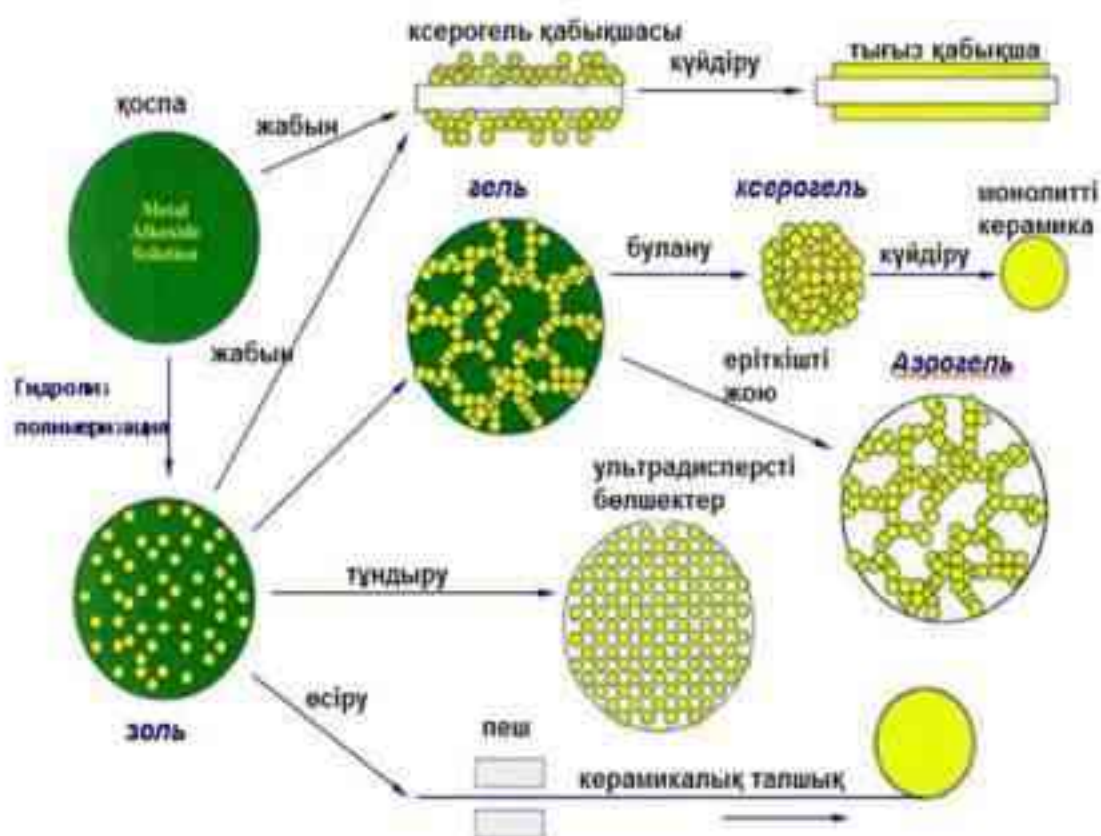
Шыны төсеніштер термиялық төзімді шыны ыдыста дайындалған хромпик ерітіндісінде ($10 \text{ мг } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 200 \text{ мл}$ концентрлі H_2SO_4) 30 минут бойы ұсталды. Хромпик – тотықтырғыш ретінде майлы және бейорганикалық лақтаушы бөлшектерді тотығу арқылы жоюға мүмкіндік береді. Бұл кезеңнен кейін төсеніштер бірнеше рет дистилденген сумен жуылды.

Одан әрі тазарту перекис-аммиакты ерітіндіде жүргізілді (құрамы: $200 \text{ мл } \text{H}_2\text{O} + 64 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ мл } \text{NH}_4\text{OH}$). Төсеніштерге бірге ерітіндісі бар термотұрақты стакан баяу қыздырылып, қайнау температурасына жеткізілді. Бұл коспа органикалық қалдықтарды жоюмен қатар, төсеніш бетінің адгезиялық қасиеттерін жақсартуға ықпал етеді. Өңдеу соңында төсеніштер дистилденген сумен мұқият шайылды.

Шыны төсеніштер 3–5 минут бойы этанол құйылған шыны ыдыста ультрадыбыстық ваннада өңделді. Бұл процесс төсеніш бетінің микроқалдықтардан толық тазаруына көмектеседі. Соңғы кезең – тазартылған төсеніштерді шаңсыз ортада кептіру.

2.2 Золь-гель технологиясымен жүқа жабындарды дайындау әдістемесі

Золь-гель процесі ұнтақ жасау үшін де сонымен қатар қатты материалдар жасау үшін де орындалуы мүмкін. Ұнтақ және ұнтақсыз маршруттар 8-суретте көрсетілген.



8 сурет – Золь-гель технологиясы және алынған өнімдер [41]

Ұнтақтық маршрут бірнеше жылдар барысында қолданылған қарапайым керамикалық өңдеудің ұғымдарына негізделеді. Қарапайым керамикада ұнтақтар майдаланады және қоспа ретінде біріктіру алдында классификацияланған. Золь-гель процесінің жаңалығы – ұнтақ өлшемі, морфологиясы, беттік химиясы бір уақытта басқарылуы. Золь-гель процесі өлшемі субмикрон құрайтын монодисперсті ұнтақтар жасауда қолданылады. Алайда олар әлде де жетілу және қатқылдануға тәуелді, нанокұрылымдық өңдеуде қиындықтар кездесуде.

2.3 Қолданылатын төсемелер және төсемелерге қоспаны отырғызу әдістері

Золь-гель әдісі қалыңдығы бірнеше нанометрден 100 микронға дейін қабықшалар алуға мүмкіндік береді. Мөлдір өткізгіш жабын үшін қабықшаның неғұрлым оңтайлы қалыңдығы 150-200 нм.

Золь-гель әдісінде қоспаны төсемеге отырғызудың үш негізгі әдісі бар:

Батыру – төсеме белгілі жылдамдықпен қоспаға батырылады. Әйнек пластинкалар алдын-ала тазалаудан өтіп, кептіріледі. Әйнек пластиналар ерітіндіге батырылып, біркелкі су буы ортасына шығарылады. Сұйық қабықша әйнек бетімен аға отырып, бетке жабысады да бірден булана отырып қатайды. Осы кезден бастап жұқа қабықшаның химиялық қалыптасуы басталады. Осыдан кейін әйнек шынылар температура 400-500°C дейін өзгертіле отырып,

күйдіріледі. Жабын қабатының қалыңдығы қоспадан шығару жылдамдығымен анықталады. Қабықша қалыңдығы сонымен қатар қоспа концентрациясына, тұтқырлығына және шығару бұрышына да тәуелді. Әдістің артықшылығы біркелкі және қабат қалыңдығын бақылаудың қарапайымдылығы. Сонымен қатар бағасының арзан болуы, көпқабатты қабықша алу мүмкіндігі және әр қабатта түрлі оптикалық қасиеттерге не қабықшаларды отырғызу мүмкіндігі бұл әдістің тағы бір ерекшелігі.

Центрифугалау – қоспаны айналып жатқан бетке жағады. Бұл әдіс жабынды кіші өлшемді беттерге отырғызуға тиімді. Төсеніш, көбінесе кремний пластинасы немесе кварц әйнек центрифугаға бекітіліп, төсеме ортасын қоспа тамшылана отырып минутына 3000 айналым жылдамдықпен айналдырылады. Көбінесе қабықша қалыңдығы 50 және 500 нм арасында болады.

Пulверизация – қоспа бетке тозаңдалады. Бұл әдісте қоспа төсеме бетіне себіледі. Әдіс қажетті антишағылысу жабындысын алуға қажетті біркелкілікті қамтамасыз ете алмайды. Алайда, қалың қабықша алу барысында бұл әдіс тиімді болып табылады.

2.4 ZnO қабықшаларын алуға қажетті жұмыс қоспасын дайындау

Металл оксидтерінің қалыптасу әдісі беттің құрылымына, морфологиясына және электрофизикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Жұқа қабықшаларды түзудің әр-түрлі физика-химиялық әдістерінің арасында золь-гель процесі басқа процесстермен салыстырғанда құрамды бақылау мүмкіндігі, молекулалық деңгейдегі біртектілік, қоспалау процесінің қарапайымдылығы, жоғары кеуектілік және синтезделген кристаллиттер өлшемінің төмендігі бойынша белгілі артықшылықтарға ие.

Золь-гель әдісі дымқыл химияда кең қолданылатын әдістердің бірі және технологиялық шарттарды аздап қана өзгерту арқылы материалдар қасиетін түбегейлі өзгертуімен ерекшеленеді. Золь-гельдің технологиялық процесстерінің жақсы икемділігіне байланысты процесстің бастапқы сатыларында енгізілген өзгерістер нәтижесінде алдын-ала берілген қажетті құрылымдық қасиеттерге не қабықшаларды алуға мүмкіндік береді.

Қабықша түзуші ерітіндіні алу үшін моноэтаноламинде (МЭА) мырыш ацетат дигидраты $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ерітіліп, қосымша изопропанолмен (C_3H_7OH) 10 мл дейін көлемде толықтырылды. Ерітінді $T = 50^\circ C$ температурада 150 айн/мин жылдамдықпен 60 мин шамасында шейкерде араластырылды. Жетілу жағдайына жету үшін 1 тәулік бойы бөлме температурасында ұстадық. Мырыш иондарының концентрациясы 0,7 моль/л құрайтын ерітіндісін дайындау үшін мырыш ацетат дигидраты $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ $m_{мырыш} = 1,533$ гр, моноэтаноламин көлемі $V_{МЭА} = 0,385$ мл құрады.

Төсеме ретінде *p*-типті Si ($\rho = 10$ Ом·см) пластинасы алынды. Кремний төсемелерді ультрадыбыстық ваннада, этил спиртінде 10 мин ұстадық. Содан

соң HF 5% қышқылында 1 мин ұстаған соң, дистеліріленген суды қоса отырып тазаладық. Осыдан кейін тағы да ультрадыбыстық ваннаға, этил спиртінде 10 мин қойылды.

Алдымен кремний пластинаның салмағын электронды зертханалық таразы көмегімен өлшеп алғаннан соң, тазартылған кремний төсемені стандартты центрифуга роторының арнайы үстелшесіне бекітеміз (8-сурет). Төсеме бетіне 0,5 мл көлемде жұмыс қоспасын тамызып, 3800 айн/мин жылдамдықпен 3-5 сек уақыт аралығында төсеніш бетіне жайылды. Осыдан кейін үлгіні центрифугадан босатып, 5 мин инфракызыл лампада қыздырылды. Әрі қарай $T=275^{\circ}\text{C}$ температурада 10 мин муфельдік пеште күйдірілді. Қабықша отырғызылған кремний пластинаны электронды зертханалық таразыда салмағын өлшеп, кестеге түсіріп отырдық. Дәл осы ретпен кремний төсеменің бетіне бірнеше қабат отырғызылды. Цикл саны берілген қалыңдыққа байланысты реттелді. Керекті қабықша қалыңдығын алған соң муфельдік пешке 500°C температурада 60 мин қорытынды күйдіруден өткіздік.



9 сурет – Төсемені бекітуге арналған алаңшасы бар центрифуга роторы.

2.5 Гидротермиялық әдіспен жүқа ZnO жабындарын алу процесінің технологиялық кезеңдері

Бұл жұмыста мырыш оксидінің пленкалары гидротермиялық әдіспен алынды. Арнайы жасалған автоклавта $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ мырыш нитратының және гексаметилентетрамин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (уротропин) Сулы ерітінділерінің прекурсорлары ретінде пайдаланылды.



10 сурет – Гидротермиялық әдіспен ZnO жұқа жабындарын алу кескіні

2.5.1 Ерітінділерді дайындау және ерітіндідегі мырыш иондарының концентрациясын есептеу

Мырыш оксидінің жұқа қабықшалары мырыш нитраты $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ және гексаметилентетрамин $C_6H_{12}N_4$ эквимолярлық концентрацияда тазартылған суда 0,1 және 0,2 моль/л компонент еріту арқылы алынды. қоспалар қажетті концентрацияға дейін еріді, ерітіндінің жалпы көлемі 100 мл болды.

Қолданылатын ерітінділер ЛАБ-ПУ-01 орбиталық айналу шейкерінде дайындалды (айналу жылдамдығы 150 айн/мин). Ерітінділер бөлме температурасында да, 50°C температурада да 10 минут бойы жеке немесе бірге араластырылды.

2.6 Өткізу спектрлерін зерттеуге арналған қондырғы

Металлоксидтік қабықшалар және кремний қабаттарының өткізу спектрі екі сәулелі СФ-256 УВИ (190 – 1200 нм) және СФ-256 БИК (1100 – 2500 нм) спектрофотометрлерінде өлшенді. Өткізу спектрі бойынша, өңделген бағдарламаны пайдалана отырып қабықшалардың мөлдірлігі, тыйым салынған аймақтың ені, сыну көрсеткіші, қабықша қалыңдығы, тығыздығы, жұтылу коэффициенті, кеуектілігі анықталды.

Өткізу коэффициентінің $T(\lambda)$ спектралдық тәуелділігі алынды, жарықтың жұтылуы неғұрлым жоғары аймағынан алынған спектрлер бойынша Ламберт қатынасын қолданып қабықшаның жұтылу коэффициентінің спектралдық таралуы есептелді. Бұл мән тікзоналы материалдардың E_g шамасын анықтауға қажет. Оларға хальгонидтер қабықшалары жатады [42-45].

Мырыш оксидінің E_g тыйым салынған аймақтың оптикалық енін анықтауда келесі қатынас қолданылды:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4)$$

мұндағы A – материалдағы заряд тасушылардың эффективтік массасына тәуелді константа;

$h\nu$ – оптикалық кванттар энергиясы;

α – материалдың жұтылу коэффициенті.

Бұл теңдеуден энергия осінің график сызықтық бөлігінің экстраполяциясы жартылайөткізгіштің тыйым салынған аймақ зонасының енін анықтауға мүмкіндік береді. ZnO қабықшаларының жұтылу спектрлері өткізу спектрі және жарықтың шағылысуы бойынша келесі теңдеу арқылы табылды [46, 47]:

$$\alpha_1 = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \frac{[(1-R)^4 + 4R^2T^2]^{1/2}}{2T} \right) \right). \quad (5)$$

1 кесте – Спектрофотометрлердің техникалық сипаттамалары СФ-256 УВИ және СФ-256 БИК

		СФ-256 УВИ	СФ-256 БИК
Спектрлік диапазон, нм		190...1100	1000...2500
Фотометриялық шкала бойынша өлшеу диапазоны	өткізу коэффициенттері, %	0,1...200	0,1...200
	оптикалық тығыздық бірлігі	-0,1...3,0	0,0...2,0
Өткізу коэффициенттерін Өлшеудің абсолютті қателігі, %		±(0,25...1,0)	±1
Толқын ұзындығы шкаласы бойынша қателік, нм		±1	±2
Толқын ұзындығын орнатудың қайталануы, нм		±0,1	±0,2
Кедергі сәулелену деңгейі, толқын ұзындығы 220 нм, %		0,05	
Дрейф, бірлік/сағ		0,0002	

Саңылаулардың спектрлік ені, нм	0,3; 0,6; 1; 3;6	0,6; 1,2; 2; 6; 12
Детектор	Кремний фотодиоды	Фоторезистор PbS
Сканерлеу жылдамдығы, нм/мин	3000...24	3000...24
Габариттік өлшемдері, мм, артық емес	480*430*200	480*430*200
Салмағы, кг, артық емес	18	18

2.6.1 Сканерлеуші электронды микроскоппен жабын бетінің морфологиясын зерттеу

Сканерлеуші электронды микроскоп (ағылш. Scanning electron Microscope, SEM) - жоғары ажыратымдылықтағы (1 микрометрден аз) үлгі бетінің суреттерін алуға мүмкіндік беретін құрал. Қосымша жүйелерді қолдану беткі қабаттардың химиялық құрамы туралы ақпарат алуға мүмкіндік береді.

СЭМ жұмысының принципі өнеркәсіптік вакуум жағдайында үлгіні орташа энергияның бағытталған электронды сәулесімен зерттеу болып табылады. Сигналды тіркеу механизміне байланысты сканерлеуші электронды микроскоптың бірнеше жұмыс режимі ажыратылады: шағылысқан электрондар режимі, кайталама электрондар режимі, катодлюминесценция режимі және т.б. әзірленген әдістер үлгі бетінің қасиеттерін ғана емес, сонымен қатар жер асты құрылымдарының қасиеттері туралы ақпаратты визуализациялауға және алуға мүмкіндік береді.

Сканерлеуші электронды микроскоптың кеңістіктік ажыратымдылығы электронды сәуленің көлденең өлшеміне байланысты, ол өз кезегінде сәулені фокустайтын электронды-оптикалық жүйеге байланысты. Ажыратымдылық сонымен қатар электронды зондтың үлгімен өзара әрекеттесу аймағының көлемімен шектеледі, яғни мақсатты материалдан. Электрондық зондтың өлшемі және зондтың үлгімен әрекеттесу аймағының өлшемі мақсатты атомдар арасындағы қашықтықтан әлдеқайда үлкен, сондықтан сканерлеуші электронды микроскоптың ажыратымдылығы атомдық масштабты көрсету үшін соншалықты үлкен емес, мысалы, трансмиссиялық электронды микроскопта. Алайда, сканерлеуші электронды микроскоптың артықшылығы бар, оның ішінде үлгінің салыстырмалы түрде үлкен аймағын визуализациялау мүмкіндігі, массивті нысандарды (тек жұқа пленкаларды ғана емес) зерттеу мүмкіндігі және мақсатты материалдың негізгі сипаттамаларын өлшеуге мүмкіндік беретін аналитикалық әдістердің әртүрлілігі. Нақты құрылғыға және эксперимент параметрлеріне байланысты ондаған нанометр бірліктеріне рұқсат алуға болады. Сканерлеу микроскоптары ең алдымен физика, электроника, биологияда зерттеу құралы ретінде қолданылады. Бұл негізінен зерттелетін үлгінің суретін алу, ол қолданылатын детектор түріне байланысты айтарлықтай өзгеруі мүмкін. Бұл айырмашылықтар беттік физика туралы қорытынды жасауға, беттік рельефті зерттеуге мүмкіндік береді. Электронды

микроскоп-бұл қазіргі заманғы чиптің бетін немесе фотолитографиялық процестің аралық сатысын бейнелейтін жалғыз құрал.



11 сурет – Сканерлеуші электронды микроскоп бейнесі [48]

2.6.2 Атомдық күштік микроскоптың көмегімен жабын бетінің морфологиясын зерттеу

Атомдық күш микроскопиясы (atomic force microscope)— зондтың үлгі бетімен ван-дер-Ваальс әрекеттесуіне негізделген сканерлеуші зонд микроскопиясының бір түрі. Атомдық күш микроскопының (AFM) әрекет ету принципі зат атомдары арасында әрекет ететін атомдық байланыс күштерін пайдалануға негізделген. Екі атом арасындағы қысқа қашықтықта итеру күштері, ал үлкен қашықтықта тарту күштері әрекет етеді. Кез-келген жақындасатын денелер арасында мүлдем ұқсас күштер жұмыс істейді. Әдетте, құрал зонд ретінде үлгінің бетінен тегіс сырғып кететін кантилеверге бекітілген бір немесе бірнеше атомдық нүктесі бар инені пайдаланады. Кантилевердің шығыңқы ұшында (тікпенектің үстінде) лазер сәулесі түсетін және шағылысатын айна алаңы орналасқан. Зонд төмен түсіп, бетінің кедір-бұдырына көтерілгенде, шағылысқан сәуле ауытқиды және бұл ауытқуды фотодетектор тіркейді, ал масақ жақын орналасқан пьезо-датчик атомдарына тартылатын күш. Фотодетектор мен пьезо детекторының деректері кері байланыс жүйесінде қолданылады, мысалы, микрозонд пен үлгі беті арасындағы өзара әрекеттесу күшінің тұрақты шамасын қамтамасыз ете алады. Нәтижесінде нақты уақыт режимінде үлгі бетінің көлемді рельефін салуға

болады. Бұл әдістің рұқсат ету қабілеті көлденеңінен шамамен 0,1-1 нм және тігінен 0,01 нм құрайды.

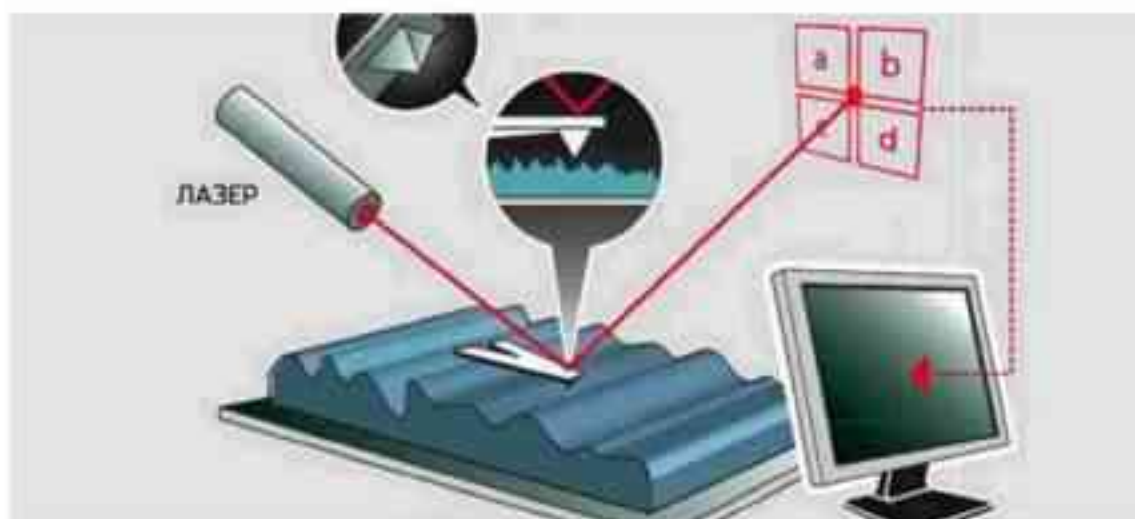
Кантилевер (ағылш. Cantilever — консоль, сәуле) - сканерлеуші зонд микроскопының негізгі құрамдас бөліктерінің бірі-өлшемі шамамен $1,5 \times 3,5 \times 0,5$ мм, одан шығатын сәулесі бар (шын мәнінде кантилевер), ені шамамен 0,03 мм және ұзындығы 0,1-ден 0,5 мм-ге дейін үлкен тікбұрышты негіз. үлгі. Өнеркәсіптік кантилеверлердің ине нүктесінің радиусы 5-90 нм, зертханалық — 1 нм аралығында.

Иненің үстіндегі кантилевердің жоғарғы жағы лазер сәулесін көрсету үшін айна болып табылады. Кейбір жағдайларда кантилевердің шағылысу қабілетін жақсарту үшін оған алюминийдің жұқа қабаты себіледі. Құрылымы бойынша кантилевер көбінесе кремний немесе кремний нитридінің монокристалы болып табылады. Ине кремний, кремний нитриді немесе гауһар болуы мүмкін.

Инеден үлгіге дейінгі қашықтыққа байланысты атомдық күш микроскопының келесі жұмыс режимдері мүмкін:

- байланыс режимі (байланыс режимі);
- байланыссыз режим (байланыссыз режим);
- жартылай байланыс режимі (tapping mode).

Байланыс режимінде инеден үлгіге дейінгі қашықтық нм - нің оннан бірнеше бөлігін құрайды. Осылайша, ине үлгімен жұмсақ физикалық байланыста болады және итеру күштеріне ұшырайды. Бұл жағдайда ине мен үлгінің өзара әрекеттесуі кантилевердің бетінің топографиясын қайталай отырып, нәтиже әкеледі.

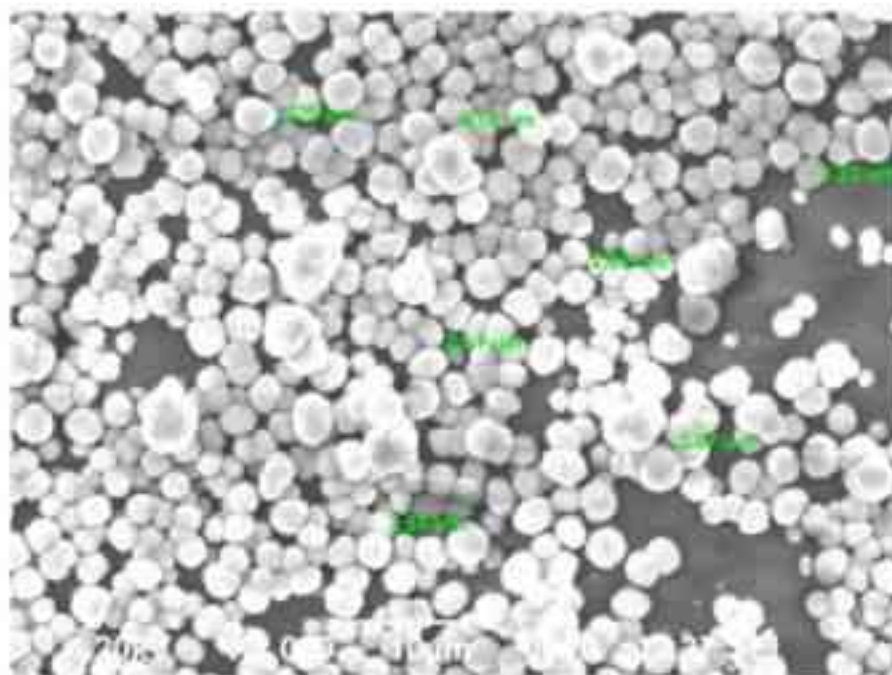


12 сурет – Атомдық күштік микроскопының жұмыс принципі [49]

3. АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛҚЫЛАУ

3.1. ZnO жабындарының морфологиялық қасиеттері

Келесі 13 суретте мырыш оксиді (ZnO) негізінде алынған жабындардың беттік морфологиясы көрсетілген. Кескін сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) көмегімен түсірілген. Үлгінің бетін микрометрлік өлшемдегі дөңгелек және жартылай сферикалық бөлшектер біркелкі жапқан.



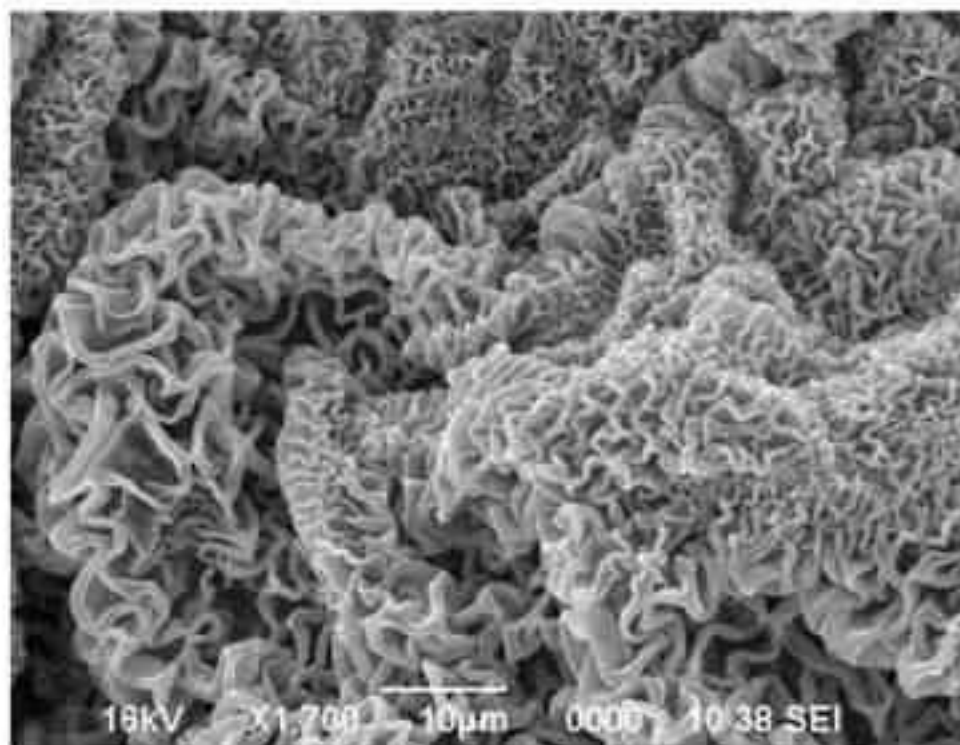
13 сурет – Гидротермальды әдіспен алынған ZnO үлгісінің беткі морфологиясы

Бөлшектердің диаметрі 2,55 мкм-ден 4,14 мкм-ге дейін өзгеріп отырады, орташа өлшем – шамамен 2,8–3,2 мкм. Бөлшектер тығыз орналасқан, бұл қаптаманың толықтығы мен біртектілігін көрсетеді. Мұндай құрылым жарықты тиімді шашыратып, фотонды ұстау қасиеттерін жақсартады, сондықтан оптоэлектроника және күн элементтері үшін тиімді.

ZnO бөлшектерінің беткі құрылымы мен өлшемдерінің таралуы гидротермальды синтез параметрлерінің оңтайлы таңдалғанын және үлгілердің жоғары сапамен түзілгенін дәлелдейді.

Келесі 14 суретте золь-гель әдісі арқылы алынған ZnO үлгілерінің сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) көмегімен түсірілген беттік морфологиясы бейнеленген. Қаптаманың беті катпарлы, иірілген және көп қырлы құрылымдармен сипатталады, бұл оның жоғары беттік ауданына ие екенін көрсетеді.

Беткі құрылым айқын көрінетін көпқабатты, толқынды және икемді түрде түзілген. Мұндай морфология золь-гель әдісіне тән, себебі синтез процесі кезінде гельдену мен кептіру сатыларында бетте микрокеуекті және иірілген қабаттар қалыптасады.

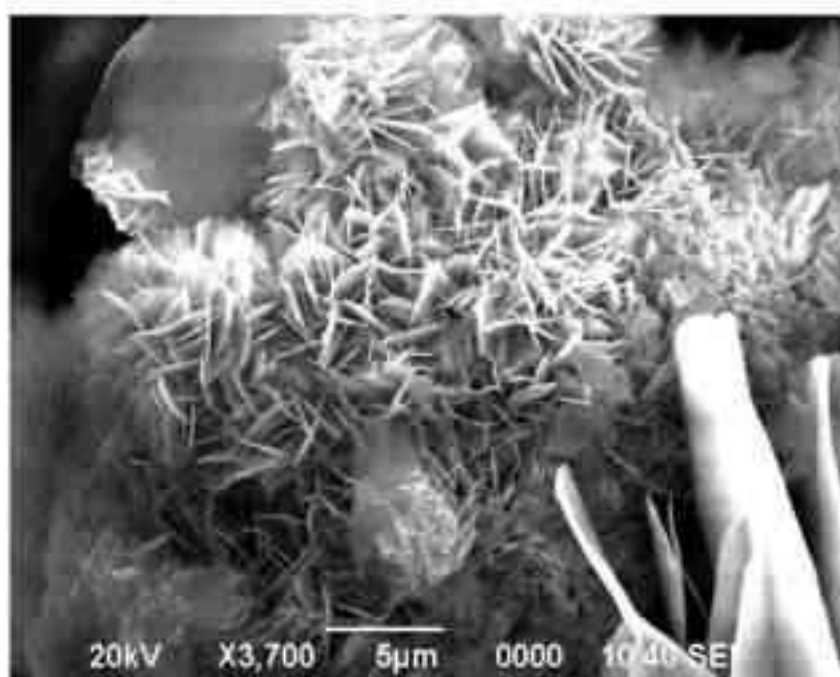


14 сурет – Золь-гель әдісімен алынған мырыш оксиді (ZnO) үлгілерінің беткі морфологиясы

Беткі құрылым айқын көрінетін көпқабатты, толқынды және икемді түрде түзілген. Мұндай морфология золь-гель әдісіне тән, себебі синтез процесі кезінде гельдену мен кептіру сатыларында бетте микрокеуекті және иірілген қабаттар қалыптасады.

Бұл құрылым сорбциялық қасиеттерді арттыруға, жарықты тиімді сіңіруге және заряд тасымалдауға оң әсер етеді. Сондықтан мұндай үлдірлер газ датчиктерінде, фотокатализде және күн сәулесін түрлендіретін құрылыстарда қолдануға тиімді болып табылады.

Берілген 15 СЭМ-суретте спрей-пироліз әдісі арқылы алынған мырыш оксиді (ZnO) үлгісінің күрделі беткі морфологиясы көрсетілген. Бейнеде айқын көрінетін ұшы үшкір, жапырақша тәрізді және ине тәрізді құрылымдар ZnO кристалдарының анизотропты өсуін білдіреді.



15 сурет – Спрей-пиролиз әдісімен алынған ZnO үлгісінің беткі морфологиясы

Кристалдар бір-бірімен радиалды немесе гүл пішіндес құрылымдар құрай отырып жинақталған. Бұл – спрей-пиролиз кезінде атомдардың қайта ұйымдасуынан пайда болатын өзіндік құрылымдану әсерінің нәтижесі.

Кейбір аймақтарда вертикалды бағытталған ұзынша түзілімдер де байқалады, бұл пленканың бағытталған кристалдық құрылымға ие екенін көрсетеді. Осындай морфология материалдың жоғары беттік ауданымен, жақсы оптикалық шашырау қабілетімен және жарық сіңіру тиімділігімен ерекшеленеді.

ZnO негізіндегі мұндай үлгілер фотокатализ, газ сенсорлары және күн сәулесін түрлендіретін құрылғыларда қолдану үшін перспективалы материал ретінде қарастырылады.

2 кесте – Әртүрлі әдістермен алынған үлгілердің сипаттамасы

Әдіс	Морфология сипаттамасы	Артықшылықтары
Гидротермиялық	Призма тәрізді кристалдар (4–6 мкм)	Бағытталған өсу, сенсорлар үшін тиімді
Золь-гель	Қатпарлы, нәзік құрылым	Жоғары беттік аудан, сорбцияға тиімді
Спрей-пиролиз	Үшкір ине тәрізді кристалдар	Жоғары кристалдық, фотон ұстау қасиеті

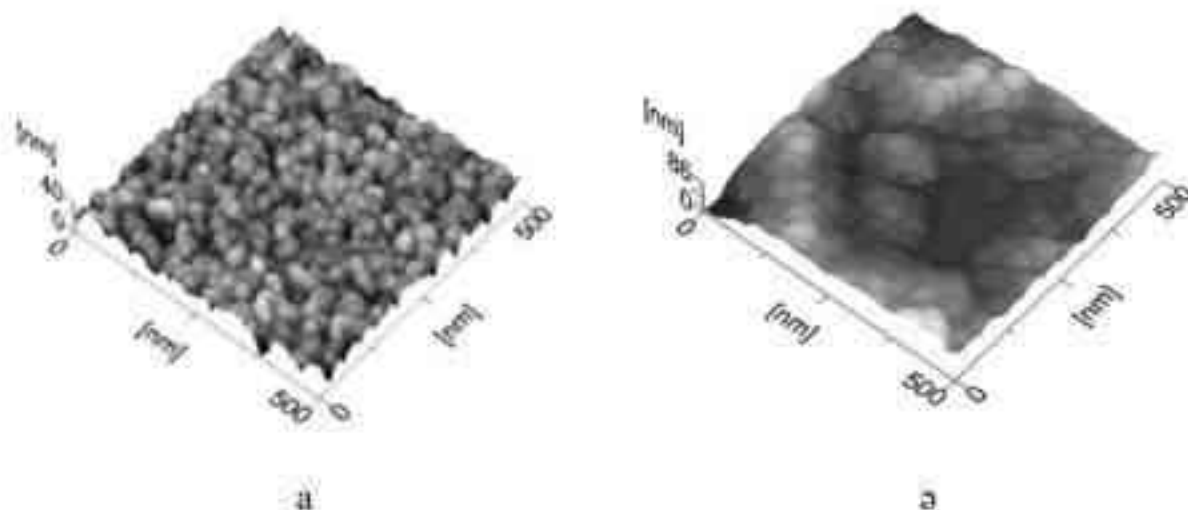
Әрбір әдістің өзіндік ерекшелігі мен артықшылықтары бар. Таңдау нақты қолдану саласына байланысты жүзеге асырылады: мысалы, золь-гель – фотокатализ үшін, ал спрей-пиролиз – оптоэлектроникада тиімді болуы

мүмкін.

Концентрациясы 0,7 моль/л мырыш ацетаты қоспасынан алынған ZnO қабықшасының морфологиясы 16-суретте көрсетілген. Ұсынылған жабындарды өлшеуде жартылайконтакт AFM әдісі қолданылды. 500x500 нм сканирлеу облысы үшін 256x256 пиксель мүмкіндігімен алынған мәліметтер атмосфералық қысымда және бөлме температурасында орындалды. Қолданылған AFM әдісінде NSC35 AIBS кантилеверінің қисықтық радиусы ≤ 10 нм құрады.

3 кесте – ZnO жұқа қабықшалары беті құрылымының параметрлері (500x500 нм)

Концентрация	$R_{сш}$, нм	$R_{шба}$, нм	S , нм ²	$R_{сш}$, нм	$R_{айырм}$, нм	$S_{сш}$
0,1 моль/л	4,28	36,9	340639,0	5,46	39,8	1,36
0,7 моль/л	11,1	75,3	295327,8	13,6	85,5	1,18



16 сурет – (а) 0,1 және 0,7 моль/л мырыш иондары концентрациялары қоспасынан отырғызылған жабындар топографиясы (500x500 нм)

Атомдық-күштік микроскоп бағдарламасын қолдана отырып бет бедеріндегі ақаулардың параметрлері 2-кестеде келтірілген. Мұндағы:

$R_{сш}$ – орташа ақаулар;

$R_{шба}$ - 10 нүкте бойынша орташа ақаулар;

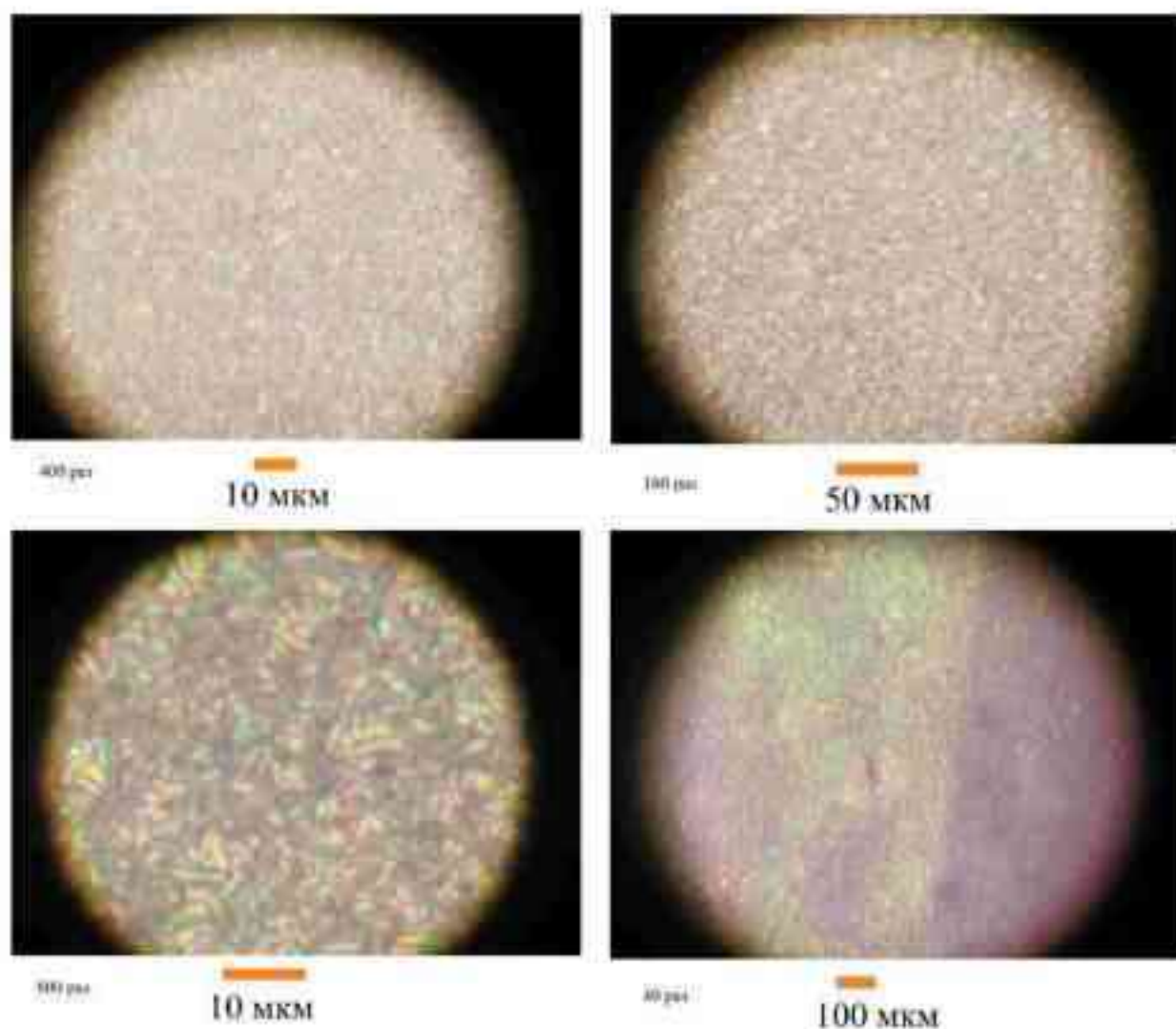
S – сурет ауданы;

$R_{сш}$ – орташа квадраттық ақаулар;

$R_{айырм}$ – сарапталушы сурет биіктігінің максимумы мен минимумы арасындағы айырмашылық;

$S_{сш}$ – сурет ауданының S (net surface area) жазық бет S_0 (flat surface) ауданына қатынасы.

Мырыш иондарының концентрациясы 0,1 моль/л қабықшаның орташа квадраттық ақаулар 0,7 моль/л концентрациялы қабықшаларға қарағанда айтарлықтай аз екендігін кестеден бақылай аламыз.



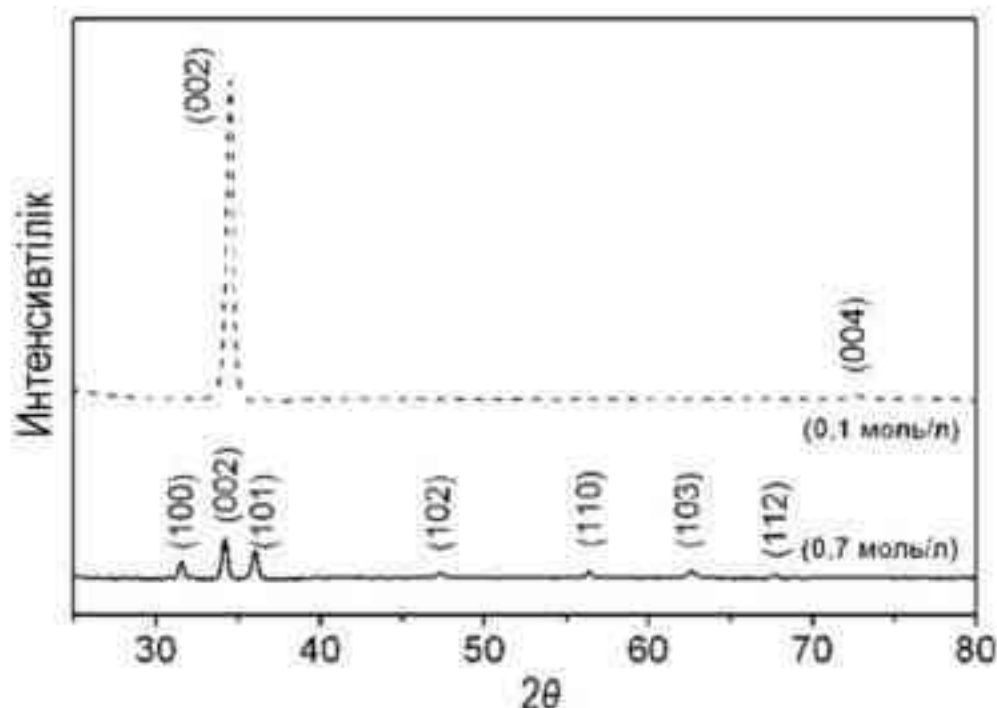
17 сурет – 0,7 моль/л мырыш концентрациялары коспаларынан алынған қабықша бетінің оптикалық микроскоп арқылы жасалған суреті

Берілген суретте 0,7 моль/л концентрациядағы мырыш ацетаты ерітіндісінен алынған ZnO қабықшасының беткі құрылымы оптикалық микроскоп арқылы 800 есе үлкейтілгенде алынған. Суреттен қабықша бетінің біртекті еместігі, бұралған және иірілген құрылым элементтері айқын көрінеді. Қабатта микротолқынды немесе шашыранды құрылым байқалады, бұл оның беткі кедір-бұдырлығы жоғары екенін көрсетеді. Түрлі түсті интерференциялық реңктер ZnO қабықшасының жарықты шағылдыру қабілетінің жоғары екенін дәлелдейді.

Бұл құрылым ZnO қабықшасының қалыптасу барысында кристалдық өсу мен геледену кезеңдерінде пайда болған микротүзілімдердің нәтижесі болуы мүмкін. Осындай морфология қабықшаның оптикалық және

фотосезімталдық қасиеттерін жақсартуға ықпал етеді, сондықтан бұл үлгілер күн сәулесін түрлендіретін құрылғылар мен сенсорлық технологияларда қолдануға әлеуетті болып табылады.

Қабаттардың құрылымдық сапасын бағалау мақсатында рентгендік-құрылымдық және қабықша бетінің морфологиясын зерттеу жүргізілді.



18 сурет – Әртүрлі концентрациядағы ZnO үлгілерінің рентгенфазалық (XRD) талдауы.

Келесі 17 - суретте мырыш оксиді (ZnO) үлгілерінің рентгендік дифракциясының (XRD) нәтижелері берілген. Зерттеу барысында 0,1 моль/л және 0,7 моль/л концентрацияларында дайындалған үлгілердің кристалдық құрылымы анықталды.

Рентгенограммада ZnO үшін тән гексагональді вюрциттік тор құрылымына сәйкес келетін дифракциялық максимумдар тіркелген. Құрылымдық жазықтықтар (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) және (004) жазықтықтарымен сәйкес келеді. 0,1 моль/л концентрациясындағы үлгіде (жоғарғы қисық, үзік сызық) (002) жазықтығы бойынша өте қарқынды және жіңішке пик тіркелді, бұл кристалдардың анық бағытталған өсуін білдіреді. Мұндай құрылым ZnO кристалдарының осьтік бағытта (с-ось) бірізді өсетінін көрсетеді. 0,7 моль/л концентрациясындағы үлгіде (төменгі қисық, тұтас сызық) көптеген жазықтықтарға сәйкес бірнеше пик байқалады, бұл үлгінің поликристалдық құрылымын және кристалдардың әртүрлі бағытта өскенін білдіреді.

Сонымен қатар, жоғары концентрацияда алынған үлгілерде кристалдардың ұсақ түйірлі және толық өскен екендігі байқалады, ал төмен

концентрациялы үлгілерде бағытталған құрылымдық реттілік басым. Екі жабын үшін кристаллиттердің орташа өлшемдері 4-кестеде көрсетілген.

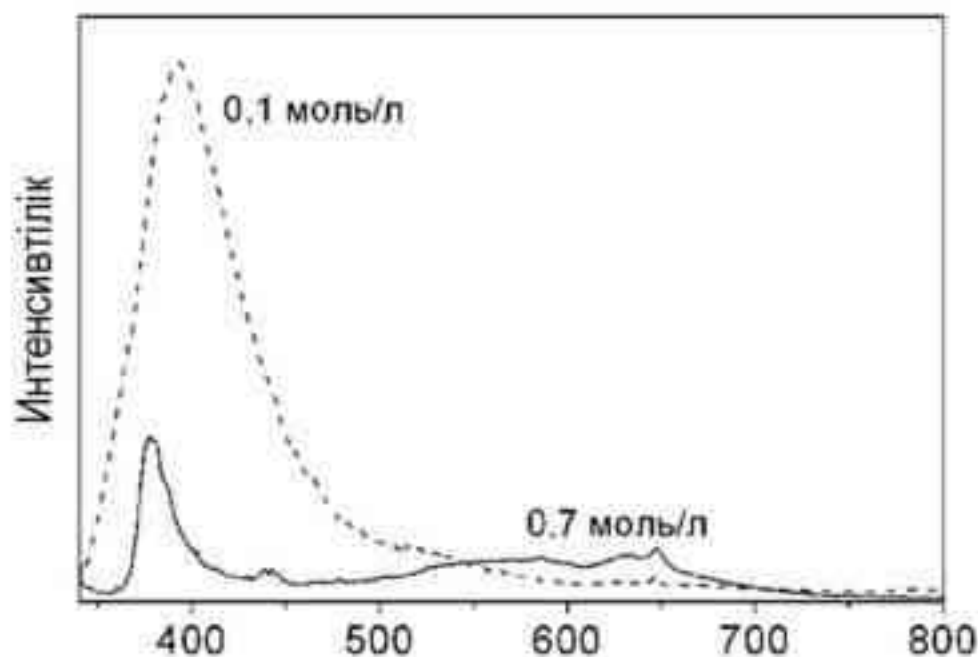
4 кесте – ZnO кристаллиттерінің орташа өлшемі

C, моль/л	D, нм							
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)	(004)
0,1 моль/л	-	24	-	-	-	-	-	29
0,7 моль/л	38	45	37	20	32	18	21	

0,7 моль/л мырыш концентрациялары қоспаларынан алынған қабықшалары қалыңдығын өлшеу нәтижесінде 500-700 нм екендігі анықталды. Айтып кеткендей, зерттеу барысында өлшеу әдісі ретінде сезімтал электронды зертханалық таразы пайдалану арқылы, салмағын өлшеу әдісі қолданылды. Үлгі әр қабат отырғызылғанға дейін және отырғызылғаннан кейін өлшеніп, алынған мәндер кестеге түсіріліп, қабықшалар қалыңдығы есептелді.

3.2. ZnO жабындарының оптикалық қасиеттері

Концентрациясы 0,1 және 0,7 моль/л құрайтын мырыш ацетаты қоспаларынан алынған, мырыш оксиді жабындарының өткізу 18-суретте және фотолюминесценция спектрлері 18-суретте көрсетілген.

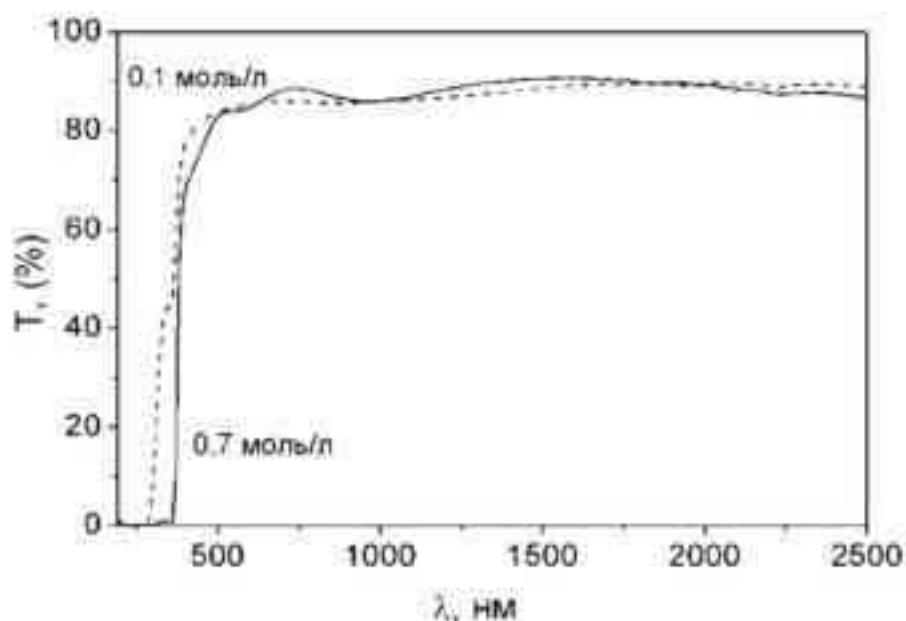


19 сурет – 0,1 және 0,7 моль/л мырыш концентрациялары қоспаларынан алынған қабықшалардың фотолюминесценция спектрі

0,1 моль/л концентрациясымен алынған үлгіде (үзік сызық) ультракүлгін аймақта (шамамен 380–390 нм) қарқынды фотолюминесценциялық шың байқалады. Бұл жартылай өткізгіш ZnO-ның тасымал аймағындағы рекомбинацияға сәйкес келеді және материалдың жоғары кристалдық сапасын көрсетеді. Сонымен қатар, бұл үлгіде көрінетін спектр аймағында (500–700 нм) әлсіз сигнал байқалады, бұл оттек вакансиялары немесе цинк аралық орындар сияқты ақаулармен байланысты болуы мүмкін. 0,7 моль/л концентрациясымен алынған үлгіде (тұтас сызық) ультракүлгін люминесценция әлдеқайда әлсіз, ал көрінетін аймақта кең және төмен интенсивтілікпен сипатталатын люминесценциялық жолақ тіркелген. Бұл кристалдық құрылымда ақаулар санының көптігін және кемшіліктердің болуын білдіреді.

Екі жабынның да мөлдірлігі 85% құрайтындығын 19-суреттен байқаймыз. Өткізу спектрі 3,5-4 эВ облысында жұтылу жолағына ие, концентрациясы 0,7 моль/л қабықшаның өздік жұтылу интенсивтілігі концентрациясы 0,1 моль/л қабықшадан 6 есе жоғары. Бұл шама қабықша қалыңдығының қатынасын көрсетеді. Тікелей өткел бойынша жұтылу шекарасы формасымен анықталған тыйым салынған аймақтың ені 3,33 эВ.

Мырыш иондары концентрациясы 0,7 моль/л құрайтын қабықшаның фотолюминесценция спектрінде 3,26 эВ сәйкес, аздаған өсуін яғни әлсіз өзгеріс байқалады. Бұл аймақ-аймақ өткеліне сәйкес келеді. Ал мырыш иондары концентрациясы 0,1 моль/л құрайтын қабықшаның спектрінде 3,14 эВ сәйкес, интенсивті өсуін байқаймыз. Бұл өз кезегінде экситон-экситон шашырауы эмиссиясына бағытталатындығын және рекомбинациялық дефектілер концентрациясының төмендігін, сонымен қатар 0,1 моль/л қабықшасының неғұрлым жоғары жетілген құрылымын көрсетеді.

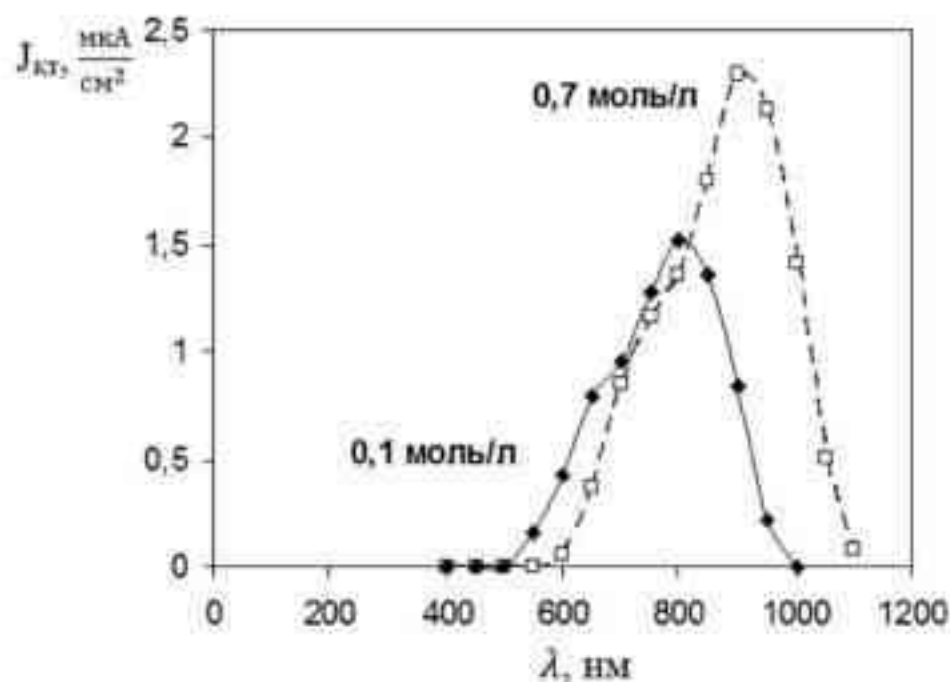


20 сурет – 0,1 және 0,7 моль/л мырыш концентрациялары қоспаларынан алынған қабықшалардың өткізу спектрі

Концентрациялары 0,1 және 0,7 моль/л мырыш иондарының қабықша түзуші қоспасынан ZnO кабаттарын алу үшін жасалған құрылымның спектралдық фотосезімдалдығы, яғни, құрылымның қысқа тұйықталу тоғы тығыздығының, түскен сәулеленудің толқын ұзындығына тәуелділігі 31-суретте көрсетілген.

Концентрациясы 0,7 моль/л мырыш ионы ZnO-Si құрылымының 600 нм-ден 1100 нм облысы аралығында фотосезімталдығы айтарлықтай байқалады. Бұл облыс кремний үшін өзіндік жұтылу облысы, ал ZnO үшін қоспалық жұтылу облысы болып табылады. Сәйкесінше, фотосезімталдық кремнийдегі жарық есебінен электрон-кемтік жұптарының генерациясы және олардың күшті электрлік өріс есебінен ZnO-Si гетероөткелінде кеңістіктік бөлінуімен қамтамасыз етіледі.

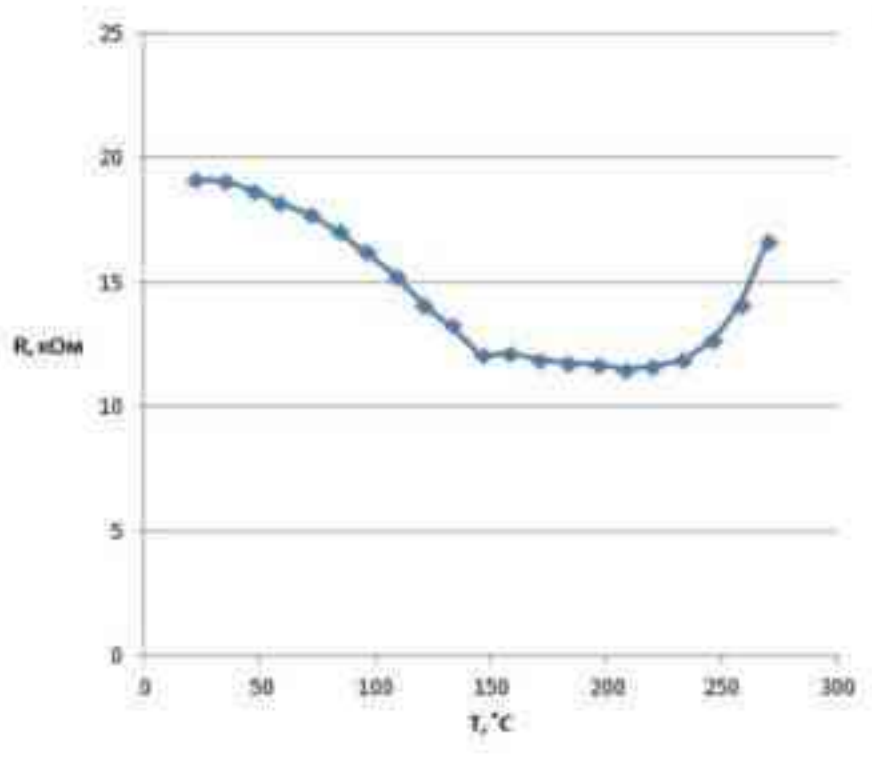
ZnO-Si құрылымының спектралдық сипаттамаларында ZnO қабықшасындағы мырыш иондары концентрациясын 0,1 моль/л дейін төмендеткенде ұзынтолқындық фотоэффект шекарасының қысқатолқынды облысқа жылжуы байқалды. Бұл жағдайда фотогенерирленген тасушылар жинау коэффициенті ZnO қабықшасы қалыңдығының төмендігі есебінен электрлік өрістің төмендеуімен және үлестік кедергінің неғұрлым жоғары болуымен түсіндіріледі.



21 сурет – Концентрациялары 0,1 және 0,7 моль/л мырыш иондары құрылымының спектралдық сипаттамалары

ZnO-Si 0,1 моль/л құрылымының фотогенерирленген тасушылар жинау коэффициенті қысқатолқынды (500-600 нм) облыста 0,7 моль/л құрылымға карағанда айтарлықтай жоғары. Бұл өз кезегінде р-п өткеліндегі неғұрлым төмен рекомбинациялық шығындармен түсіндіріледі және ZnO-Si

шекарасының неғұрлым сапалы екендігіне нұсқайды. 0,7 моль/л мырыш концентрациялары қоспаларынан алынған қабықшалар кедергісінің температураға тәуелділігі 22 суретте көрсетілген.



22 сурет – 0,7 моль/л мырыш иондарының қоспасынан алынған ZnO жұқа қабықшасы кедергісінің температураға тәуелділігі

Берілген графикте 0,7 моль/л концентрациясымен алынған мырыш оксиді (ZnO) жұқа қабықшасының температураға (T , °C) байланысты электрлік кедергісінің (R , кОм) өзгерісі бейнеленген. Температура 25 °C-тан 275 °C-қа дейін артқан сайын, кедергінің бастапқыда төмендейтіні, ал кейін қайтадан жоғарылайтыны байқалады.

Температура 150 °C шамасына дейін өскен кезде кедергі айтарлықтай төмендеп, шамамен 11–12 кОм деңгейінде тұрақталады. Бұл аймақта тасымалдау үдерістерінің белсенділігі артып, термиялық козу нәтижесінде заряд тасымалдаушыларының саны көбейетінімен түсіндіріледі. Ары қарай температураның көтерілуі (250 °C-тан жоғары) кедергінің қайтадан артуына алып келеді, бұл ықтимал түрде құрылымдағы ақаулардың өсуімен немесе тасымалдау механизмдерінің өзгеруімен байланысты болуы мүмкін.

Жалпы алғанда, график ZnO қабықшасының газ немесе температуралық сенсор ретінде қолданылу мүмкіндігін көрсетеді. Белгілі бір температура диапазонында төмен кедергімен сипатталуы құрылғының сезімталдығы мен жауап беру жылдамдығын арттырады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Бұл магистрлік диссертацияда мырыш оксиді (ZnO) негізінде алынған жұқа қабықшалардың морфологиялық, құрылымдық және оптикалық қасиеттері жан-жақты зерттелді. Зерттеу жұмысы шеңберінде гидротермальды, золь-гель және спрей-пиролиз әдістері арқылы алынған ZnO жабындарының беттік морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) және атомдық-күштік микроскоп (AFM) көмегімен анықталды. Өртүрлі синтез әдістерінің нәтижесінде түзілген морфологиялық құрылымдар жабындардың функционалдық қасиеттеріне елеулі әсер ететіні көрсетілді.

Гидротермальды әдіспен алынған үлгілердің бетінде дөңгелек және жартылай сферикалық бөлшектер тығыз орналасқан, бұл жабынның біртектілігі мен жарық шашырату тиімділігін арттыратынын дәлелдейді. Золь-гель әдісімен алынған үлгілер катпарлы және иірілген құрылымдарымен сипатталды, бұл олардың жоғары беттік ауданға ие екендігін және сорбциялық, фотокаталитикалық қасиеттері үшін тиімді екенін көрсетті. Ал спрей-пиролиз арқылы алынған үлгілердің бетінде ұшы үшкір, иіне тәрізді кристалдар пайда болып, олардың жоғары кристалдық сапасы мен оптикалық тиімділігі байқалды.

Рентгендік құрылымдық талдау нәтижелері ZnO үлгілерінің гексагональді вюрциттік құрылымға ие екенін көрсетті. 0,1 моль/л концентрациясында алынған үлгілерде бағытталған кристалдық өсу байқалса, 0,7 моль/л концентрациясында поликристалдық құрылымдар тіркелді. Бұл қабықшалардың құрылымдық жетілу дәрежесінің прекурсор концентрациясына тәуелді екенін дәлелдеді.

Оптикалық қасиеттерге талдау жасау кезінде 0,1 моль/л концентрациясымен алынған үлгілерде қарқынды ультракүлгін фотолюминесценция байқалып, олардың жоғары кристалдық сапасы мен ақаулар концентрациясының төмендігі анықталды. Ал 0,7 моль/л үлгілерінде кең жолақты, төмен интенсивті көрінетін жарық люминесценциясы байқалды, бұл ақаулардың көптігін көрсетеді.

Фототоктың спектралдық сипаттамаларын талдау ZnO қабықшалары мен Si негізіндегі құрылымдардың фотосезімталдығы мен тасымалдау қасиеттерін анықтауға мүмкіндік берді. 0,1 моль/л ZnO-Si құрылымында қысқатолқынды аймақта фотоқозған тасушылардың жинау тиімділігі жоғары болып шықты, бұл р-п өткеліндегі төмен рекомбинациялық шығындарға және интерфейстік сапаның жоғарылығына байланысты.

Жалпы алғанда, жүргізілген зерттеулер ZnO негізіндегі жабындардың қасиеттері синтез әдісі мен бастапқы реагенттер концентрациясына тығыз байланысты екенін көрсетті. Алынған нәтижелер ZnO қабықшаларын оптоэлектроника, күн элементтері, газ сенсорлары және фотокатализ сияқты салаларда қолданудың болашағы зор екенін дәлелдеді.

Қысқартулар мен терминдер тізімі

ZnO – мырыш оксиді;
МЭА – моноэтаноламин;
Si – кремний;
УК – ультрақулгін;
ПӨК – пайдалы әсер коэффициенті;
ГӨ – гетероөткел;
КЭ – күн элементі;
ФЛ – фотолюминесценция;
 E_g – тыйым салынған аймақ ені;
 q – заряд;
 λ – толқын ұзындығы;
 ρ – үлестік кедергі;
 p – кемтіктер концентрациясы;
 n – электрондар концентрациясы
 σ – өткізгіштік;
 R_H – Холл тұрақтысы;
 α – жұтылу коэффициенті.

ПАЙДАЛАНЫЛГАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Poortmans J. Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application / J. Poortmans, V. Arkhipov. –Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd. IMEC, 2006. –p.471.
2. Фаренбрук А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент/ А.Фаренбрук, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. –С.280.
3. II –VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures/ P.Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta [et al.] // Materials Sci. Engin. B. –2005. –V.116. –P. 282-291.
4. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения /А.Н. Георгобиани // УФН.–1974.–Т. 113, №1.– С.129-155.
5. Kasap S. The springer handbook of electronic and photonic materials/S.Kasap, P. Capper. –Berlin: Springer, 2007. –p.1406 .
6. Owens A. Compound semiconductor radiation detectors/ A. Owens, A.Peacock // Nucl. Instrum. Methods. –2004. –V. 531. –P. 18-37.
7. Гринев Б.В. Сцинтиляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, В.П. Семноженко. – Киев: Наукова думка, 2007. –С. 446.
8. Викулин И.М. Инжекционные фотоприемники / И.М. Викулин, Ш.Д.Курмашев, В.И. Стафеев // ФТП. –2008. –Т. 42, В.1. –С. 113-126.
9. Kolodziejcki L.A. Wide-bandgap II-VI heterostructures for blue/green optical sources / L.A. Kolodziejcki, R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko // Annu. Rev. Mater. Sci. –1995. –V.25. –P. 711-753.
10. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 /И.П.Калинкин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. –Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978. –С. 311.
11. Takahashi K. Wide bandgap semiconductors. Fundamental properties and modern photonic and electronic devices / К. Takahashi, A. Yoshikawa, A.Sandhu. –Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2007. –P. 486 .
12. Физика соединений A_2B_6 / [Под ред. Георгобиани А.Н.]. –Москва: Наука, 1986. –С. 320 .
13. Panchekha P.A. Structure and technology problems of A_2B_6 s semiconductor films/ P.A. Panchekha // Functional materials. –2000. –V.7, №2. – P. 1-5.
14. Petritz R.L. Theory of photoconductivity in semiconductor films / R.L. Petritz // Phys.Rev. -1956. –V.104. –P. 1508-1516.
15. Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO :Ga films deposited by plasma -enhanced chemical vapor deposition / J.J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf [et al.] // Thin solid films. –2005. –V.473, – P. 35-40 .
16. Sliva L. M. Study of structural, electrical, optical and magnetic properties of ZnO based films produced by magnetron sputtering. -M.Sc. Thesis: University of Puertorico / L. M. Sliva. –San-Juan, 2006. –P. 139.

17. Gaduputi J. Characterization of cadmium zinc telluride films and solar cells on glass and flexible substrates by RF sputtering. -M.Sc. Thesis: University of South Florida / J. Gaduputi. -Tallahasssi, 2004. -P. 128.
18. Characteristics of aluminium -doped zinc oxide films prepared by chemical spray pyrolysis / R. Asomoza, H. Malodonado, M. D. Olvera [et al.] // J. Mater. Sci. Mater. Electron. -2000. -V.11, № 5. -P. 383.
19. Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films / R. Al-Asmara, G. Ferblantier, F. Maily [et al.] // Thin Solid Films. -2005. -V.473, №1. -P. 49-53
20. Bahadur S. Studies of AlN grown by MOVPE for electronic and optoelectronic applications. -PhD Thesis: Ulm University / S. Bahadur. -Ulm, 2010. -P. 163.
22. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature / P. Zu Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki [et al.] // Solid State. -1997. -V. 103, №1. -P. 459-463.
23. Goerge C.D. Studies of electrical and optical properties of ZnO:Al films/ C.D. Goerge, M. Kapur, A. Mitra// Thin Solids Films. -1986. -V.135, №2. -P. 35-39.
24. Chang C.C. Fabrication of high sensitivity ZnO thin film ultrasonic devices by electrochemical etch techniques / C.C. Chang, Y.E Chen // IEEE T Ultrason. -1997. -V.44, №3. -P. 624-628.
25. Igasaki Y. The effects of deposition rate on the structural and electrical properties of ZnO:Al films deposited on (110) oriented sapphire substrates/ Y. Igasaki, H. Saito // J Appl. Phys.-1991.-V.70, №3.-P. 3613.
26. Nanostructured ZnO and ZAO transparent thin films by sputtering-surface characterization / M. Sushea, S. Christoulakis, K. Moschovisk [et al.] // Rev. Adv. Mater. Sci. -2005. -V.10, №2. -P. 335-340.
27. Li Q. Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat / Q. Li// J. Appl. Polym. Sci. -2006. -V.103, №3. -P.41.
28. Kim Y.-S., Tai W.-P., Shu S.-J. Effect preheating temperature on the structural and optical properties of ZnO films by sol-gel process // Thin Solid Films. -2005. - Vol. 491. - P. 153-160.
29. Hong R., Huang J., He H., Fan Zh., Shao J. Influence of different post-treatments on the structure and optical properties of zinc oxide thin films // Applied Surface Science. -2005. - Vol.242. - P. 346-352.
30. Gao X.D., Li X.M., Yu W.D. Rapid preparation, characterization, and photoluminescence of ZnO films by novel chemical method // Materials Research Bulletin. -2005. - Vol.40. - P 1104-1111.
31. Studenikin S.A. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray Pyrolysis of zinc nitrate solution / S. A. Studenikin, N. Golege, M. Cocivera // J Appl. Phys.-1998. -V.83, №4. -P. 2104-2111.
32. Su. X. Synthesis and photoluminescence of aligned ZnO nanorods by thermal decomposition of zinc acetate at a substrate temperature of ~250°C / X. Su.

Z. Zhang, Y. Wang, M. Zhu // *J. Phys. D: Appl. Phys.* –2005. –V.38, №7. –P.3934-3937.

33. Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si(100) substrates by the sol-gel process / Y. Zhang, B. Lin, X. Sun [et al.] // *Appl. Phys. Lett.*–2005.-V.6., №1 -P.66-72.

34. J.O. Williams, L.M. Turton // *Trans. Faraday Soc.*–1968.–V. 64.–P. 2496-2504.

35. Orton J.W. On the analysis of space-charge-limited-current-voltage characteristics and the density of states in amorphous silicon / J.W. Orton // *Phil. Mag.* –1984.–V. B49, №1.–P. L1-L7.

36. Injection currents in lamellar crystals of gallium telluride / R.S. Madatov, T.B.Tadiev, I.A. Gabulov [et al.] // *Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectron.* –2003. –V.6, №3. –P. 278-281.

37. Development of tin oxide synthesis by plasma-enhanced chemical vapor deposition / J.J. Robbins, R.T. Alexander, M. Bai [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol.*–2001. –V4., №1.–P. 2762-2766.

38. Natsume Y. Zinc Oxide films prepared by sol-gel spin-coating / Y. Natsume, H. Sakata // *Thin Solid Films.*–2000. –V.372. -P. 30-36.

39. Работкин С.В. Нанесение прозрачных покрытий на основе оксида цинка методом магнетронного распыления. Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.27.02 -Томск, Томский государственный университет системуправления и радиоэлектроники, 2009.-С. 17.

40. Plasma -Assisted chemical vapor deposition University of Stanford / D.A. Boyd, L. Greengard, M. Brongersma [et al.] // *California.* –2006. –V.45. –P. 2592-2597.

41. Method of control of nitrogen content in ZnO films: structural and photoluminescence properties / J.G. Ma, Y.C. Lin, R. Mu [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol.* –2003. –V.22. –P. 94-98.

42. Nanda Sh. Structural and optical properties of sol -gel prepared ZnO thin film / Sh.Nanda, P.S Gupta // *Appl. Phys. Res.* –2010. –V.2, №1. –P. 19-23.

43. <http://www2.unine.ch/pv>. . –2001.

44. AliF.A. Effect of annealing on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel technique / F.A. Ali, C.Sanjeeviraja, V.Swaminathan // *Chalc. Lett.*–2011. –V.8, №9. –P. 511-514.

45. Park S.Transparent p-type conducting BaCu₂S₂films / S. Park, D.A. Keszler // *Appl. Phys. Lett.*–2002. –V.180, №23. –P. 4393-4394.

46. Alhamed M. Structural and optical properties of ZnO:Al Film prepared by the sol-gel method / M.Alhamed,W.Abdullah // *J Electron. device* -2010. –V.7, №1. –P.245-249.

47. Robbins J.J. High mobility oxides: Engineered structures to overcome intrinsic performance limitations of transparent conducting oxides / J.J. Robbins, C. Wolden // *Appl. Phys.*–2003. –V.83, №19. –P. 3933-3935.

48. Banerjee A.N. Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films / A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay // *Cryst. Growth Charact. Mater.* -2005. -V.50. -P. 47-53.

49. Ismail R.A. Preparation and characteristics study of ZnO: (Al, Cu, I) thin films by chemical spray pyrolysis / R. A. Ismail, A. Al-Naimi, A.A. Al-Ani // *Eur. J. Surf. Sci. Nanotech.* -2006. -V.4 -P. 636-639.

Ә қосымшасы – Конференция сертификаты
Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференцияға қатысу жайлы
сертификаты

«ТАУ-КЕН МЕТАЛЛУРГИЯ САЛАСЫНДАҒЫ ТУРАҚТЫ ДАМУ ЖӘНЕ ЗАМАНАУИ
КЕШЕНДІ, РЕСУРСТАРДЫ ҮНЕМДЕЙТІН ЖӘНЕ ЭНЕРГИЯ СЫЙЫМДЫЛЫҚТЫ
ТЕХНОЛОГИЯЛАР»



Б қосымшасы – Шетелдік тағылымдама сертификаты
Шетелдік ғылыми тағылымдаманы сәтті аяқтау жайлы сертификат



В қосымшасы – Отандық тағылымдама сертификаты
Отандық ғылыми тағылымдаманы сәтті аяқтау жайлы сертификат

