

Ф-ОБ-003-018

**ҚОЖА АХМЕТ ЯСАУИ АТЫНДАҒЫ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҚАЗАҚ-ТҮРІК  
УНИВЕРСИТЕТІ**

**Жаратылыстану факультеті**

ӘОЖ: 530.14

Қолжазба құқығында


**Жалғасбай Ақмарал Закарияқызы**

**Кең зоналы жартылай өткізгіштерді синтездеу және қолдану**

«7M05325– Физика»

(классификатор бойынша даярлау бағытының коды мен атауы)

магистрі дәрежесін алу үшін магистрлік диссертация

Ғылыми жетекшісі:  \_\_\_\_\_  
(қолы) PhD-докторы, доцент, Курбанбеков Ш.Р.  
(Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)

Магистрлік диссертация қорғауға жіберілді: « 28 » \_\_\_\_\_ 05 \_\_\_\_\_ 20 21 ж.

Кафедра меңгерушісі: \_\_\_\_\_  
(қолы) PhD-докторы., Сейтов Б.Ж  
(Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)



**Түркістан, 2021 ж.**

**ҚОЖА АХМЕТ ЯСАУИ АТЫНДАҒЫ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҚАЗАҚ-ТҮРІК  
УНИВЕРСИТЕТІ**

**Жаратылыстану факультеті**

ӘОЖ: 530.14

Қолжазба құқығында

**Жалғасбай Ақмарал Закарияқызы**

**Кең зоналы жартылай өткізгіштерді синтездеу және қолдану**

«7M05325– Физика»

(классификатор бойынша даярлау бағытының коды мен атауы)

магистрі дәрежесін алу үшін магистрлік диссертация

Ғылыми жетекшісі: \_\_\_\_\_  
(қолы)

PhD-докторы, доцент, Курбанбеков Ш.Р.  
(Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)

Магистрлік диссертация қорғауға жіберілді: «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ ж.

Кафедра меңгерушісі: \_\_\_\_\_  
(қолы)

PhD-докторы., Сейтов Б.Ж  
(Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)

**Түркістан, 2021 ж.**

## МАЗМҰНЫ

<b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР .....</b>	<b>3</b>
<b>КІРІСПЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>1 КЕҢ ЗОНАЛЫ ЖАРТЫЛАЙ ӨТКІЗГІШ МАТЕРИАЛДАР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ .....</b>	<b>6</b>
1.1 Кең зоналы жартылай өткізгіш материалдардың ерекшеліктері .....	6
1.2 Кең зоналы жартылай өткізгіш материалдарды қолдану .....	11
1.3 Кең зоналы жартылай өткізгіштерді синтездеу.....	20
<b>2 ЗЕРТТЕУ МАТЕРИАЛДАРЫ МЕН ӘДІСТЕРІ .....</b>	<b>28</b>
2.1 Мырыш оксидінің төмен өлшемді қабаттарын синтездеу .....	28
2.1.1 ZnO 2D Наноқұрылымдарының электрохимиялық синтезі .....	29
2.1.2 Мырыш оксиді нанобіліктері мен нанотүтікшелерінің электрохимиялық синтезі .....	29
2.2 ZnO наноқұрылымдарының бетіндегі CdS нанобөлшектерін синтездеу ..	30
2.3 ZnO/Ag/CdS нанокөпозиттерін синтездеу .....	31
2.4 Алынған үлгілерді талдау үшін пайдаланылатын жабдық .....	32
<b>3 СИНТЕЗДЕЛГЕН ЖӘНЕ ИЕРАРХИЯЛЫҚ БЕЗЕНДІРІЛГЕН ZnO МАССИВТЕРІНІҢ МОРФОЛОГИЯСЫ МЕН ҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ СУДЫҢ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ БӨЛІНУІНЕ ӘСЕРІ .....</b>	<b>37</b>
3.1 Электрохимиялық әдіспен тұндырылған нанобіліктер мен мырыш оксидінің нанотүтікшелерінің қасиеттері .....	37
3.2 ZnO/CdS композициялық материалдарының қасиеттері .....	42
3.3 ZnO/Ag/CdS композициялық материалдарының каталитикалық қасиеттерін фотоиндукцияланған судың ыдырауы кезінде зерттеу .....	53
<b>ҚОРЫТЫНДЫ .....</b>	<b>62</b>
<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ .....</b>	<b>63</b>

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Магистрлік диссертациялық жұмыста сәйкес анықтамалары бар мынадай терминдер қолданылады:

PEC	Фотоэлектрохимиялық процесс
ZnO	Мырыш оксиді
SiC	Кремний карбиді
CdS	Кадмий сульфиді
SiC	Кремний карбиді
NRs	Нанобілік
NSs	Нанопласт
NTs	Нанотүтікше
СЭМ	Сканерлі электронды микроскопия
ТЭМ	Трансмиссиялық электронды микроскопия
эВ	Электрон-вольт
Нм	Нанометр
Мкм	Микрометр
Мкл	Микролитр
RedOx (ТТР)	Тотығу тотықсыздану реакциясы
ITO әйнегі (ИҚО)	Индий қалайы оксиді өткізгіш әйнегі
LbL әдісі (КҚ)	Қабатты тұндыру әдісі (Layer by Layer)
1D	Бір өлшемді нанокұрылымдар (наноөткізгіштер, наноөзектер, нанотүтікшелер, нанофилдер немесе нанокабельдер)
2D	Екі өлшемді нанокұрылымдар (ультра жұқа пленкалар, көп қабатты пленкалар немесе супер торлар)

## КІРІСПЕ

*Зерттеу жұмысының өзектілігі.* Қазіргі жартылай өткізгіштер физикасында ең жылдам дамып келе жатқан екі бағыт бар: 1) құрылымдардың геометриялық өлшемдерінің өзгеруіне байланысты материал қасиеттерінің өзгеруі, яғни нанокұрылымдардың физикасы; 2) жаңа жартылай өткізгіш материалдарды әзірлеу және зерттеу.

Қазіргі кезде кең зоналы жартылай өткізгіштерді зерттеу маңызды орын алады. Si және GaAs – қа қарағанда тыйым салынған аймақтардың мөлшері бұл материалдарға келесі артықшылықтарды береді:

- Жұмыс температурасының жоғарылауы,
- олардың негізінде спектрдің көрінетін аймағында жарық шығаратын құрылғыларды құру мүмкіндігі,
- сынудың сыни өрісінің жоғары мәні,
- үлкен радиациялық тұрақтылық.

Оптоэлектрониканың және практикалық қолданудың басқа да салаларының дамуымен, атап айтқанда жоғары температуралы аспаптар мен фотондармен зарядталған бөлшектерді детектеу әдістемесімен, кең зоналы жартылай өткізгіштерге деген қызығушылық артуда. Сонымен қатар, радиолампармен салыстырғанда жартылай өткізгіштер құралдардың көлемі мен салмағы аз, электрлік және механикалық беріктігі жоғары болады, олар ұзақ уақыт қызмет ете алады және электр энергиясын аз пайдаланады. Осындай қолайлы қасиеттеріне орай жартылай өткізгіштерді әскери радиотехникалық аппаратураларда жиі қолданады.

*Зерттеу жұмысының мақсаты* – кең зоналы жартылай өткізгіштерді синтездеу және олардың құрамына, кристалдау процестеріне және құрылымына термиялық өңдеудің әсерін зерттеу.

Зерттеу жұмысының мақсаты келесі **міндеттердің** орындалуын қажет етеді:

- Біртекті 1D және 2D массивтерін қалыптастыру үшін ZnO құрылымдарының электрохимиялық синтезінің режимдерін жасау;
- Фотоэлектрохимиялық реакцияның максималды тиімділігіне қол жеткізу үшін ZnO матрицалық массивтеріне тұндырылған CdS пленкасының геометриялық өлшемдерінің оңтайлы мәндерін анықтау;
- ZnO және ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS негізіндегі фотобелсенді материалдардың тозу дәрежесін фотоиндукцияланған фотоэлектрохимиялық процестерінде белгілеу.

*Зерттеу жұмысының объектісі:* ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS төмен өлшемді 1D және 2D құрылымдарының қабаттары гидротермалдық, электрохимиялық, spin-coating, layer-by-layer әдістерімен судың фотоиндукцияланған буынындағы фотоэлектрохимиялық қасиеттерін зерттеу үшін алынған.

*Зерттеу жұмысының пәні:* Гидротермалдық, электрохимиялық, spin-coating, dip coating, layer-by-layer әдістерімен алынған төмен өлшемді 1D және 2D ZnO құрылымдарының және ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS композиттерінің

морфологиясының, құрылымының, оптикалық, физика-химиялық қасиеттерінің судың бөлінуінің фотоэлектрохимиялық процестеріне әсері.

*Зерттеу жұмысының әдістері мен әдістемелері:* Зерттеудің әдістемелік негізі наноөзектерді, нанопласттарды және ZnO нанотүтіктерін, нано объектілер мен жұқа CdS қабыршақтарын, күміс нанобөлшектерді электрохимиялық, гидротермалдық, spin-coating және layer-by-layer әдісімен синтездеу әдістемесі болып табылады; ZnO қабыршақтарын және ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS композитті материалдарын сканерлеуші электронды микроскопия, рентгендік дифрактометрия, люминесцентті микроскопия әдісімен зерттеу. Спектроскопия, УК/көрінетін спектроскопия, электронды импеданс спектроскопиясы, потенциостатикалық және вольтамперлік өлшеулер.

*Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы мен теориялық маңыздылығы:* Бұл зерттеудің ғылыми жаңалығы - жарықтың әсерінен суды бөлуге арналған тиімді ФОТОСАНОДТЫ жасау үшін кең және тар зоналы жартылай өткізгіш микро- және нанокристалды материалдар мен композиттерді синтездеудің технологиялық жағдайларын эксперименттік анықтау, сонымен қатар ZnO нано - ұстағыштарын (0001) электрохимиялық әдіспен сұрыптау, бұл нанопласттар мен мырыш оксидінің нано-ұстағыштарымен салыстырғанда жақсы электронды тасымалдау қасиеттері бар құбырлы құрылымдардың пайда болуына әкеледі.

*Зерттеу жұмысының практикалық құндылығы:* ZnO/Ag/CdS – баламалы энергия үшін маңызды қасиеттерге ие жаңа нанокұрылымды материалдар және оларды күн сәулесінің әсерінен сутегі отынын шығару үшін фотоэлектрохимиялық жүйелердің электродтары ретінде пайдалануға болады. Фотоэлектродтардың белсенді қабаттары әртүрлі химиялық реакцияларды жүзеге асыру үшін фотокаталитикалық жүйелер ретінде қызмет ете алады. Наноөзектердің, нанопласттардың және мырыш оксиді нанотүтікшелерінің біртекті массивтері және оларға негізделген композициялық материалдар күн элементтерінде, газ датчиктерінде, оптоэлектрондық құрылғыларда, пезоэлектрлік құрылғыларда және т. б.

*Зерттеу жұмысының базасы:* Зерттеу жұмысының тәжірибелік базасы Қазақстан-Британ техникалық университетінің «Нанотехнология лабораториясы» болып табылады.

*Зерттеу жұмысының құрылымы мен көлемі:* Диссертациялық зерттеу жұмысы кіріспеден, үш бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Сонымен қатар, зерттеу жұмысында суреттер, кестелер, көрсетілген. Жұмыстың жалпы көлемі 71-бет.

# 1. КЕҢ ЗОНАЛЫ ЖАРТЫЛАЙ ӨТКІЗГІШ МАТЕРИАЛДАР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ

## 1.1 Кең зоналы жартылай өткізгіш материалдардың ерекшеліктері

Кең зоналы жартылай өткізгіштер - бұл қарапайым жартылай өткізгіштермен салыстырғанда салыстырмалы түрде үлкен тыйым салынған аймақ бар жартылай өткізгіш материалдар. Кремний сияқты қарапайым жартылай өткізгіштерде 1 - 1,5 электронвольт (эВ) диапазонында тыйым салынған аймақ бар, ал кең зоналы жартылай өткізгіш материалдарда 2 - 4 эВ диапазонында тыйым салынған аймақ бар [1]. Әдетте кең зоналы жартылай өткізгіштер қарапайым жартылай өткізгіштер мен оқшаулағыштар арасында болатын электрондық қасиеттерге ие.

Коммерциялық микроэлектроника, оптоэлектроника, гибриді электромобильдер, сымсыз нарық, радиожиілік генераторлары, икемді айнмалы ток беру жүйелері (фактілер) және басқа да дәстүрлі әскери қосымшалар кең зоналы жартылай өткізгіш материалдардың мүмкіндіктері мен тиімділігі жоғары дамыған схемалар мен ішкі жүйелерді қажет етеді. Барлық осы жақтаулар жоғары температура, жиілік операциялары және кернеуді оқшаулау мүмкіндіктеріне байланысты кремний технологиясымен қол жеткізілмейтін жоғары кернеулі, жоғары жылу өткізгіштік және жоғары жиілікті электр құрылғыларын қажет етеді [2].

Осы шектеулерді жеңу үшін зерттеулер кең зоналы жартылай өткізгіш материалдарына, мысалы, кремний карбиді, галлий нитридi және Алмаз, олардың материалдық артықшылықтарына байланысты назар аударды [3]. Алмаз өте үлкен тыйым салынған аймаққа және ерекше жылу қасиеттеріне ие, бірақ зерттеулер өте ерте сатысында қалады. SiC жоғары жылу өткізгіштікке және кең тыйым салынған аймаққа ие, бұл оны коммутациялық құрылғыларды құруға өте ыңғайлы етеді. GaN тікелей өткізу қабілеттілігін және жоғары жиілік сипаттамаларын ұсынады, бұл Оптоэлектроника мен радиожиілік құрылғыларында үлкен қолдануды табады. Сондықтан кең зоналы жартылай өткізгіш материалдарының ішіндегі SiC және GaN-ға назар аударады, онда алғашқы бетон өнімдері болашақ туралы түсінік береді [4].

Оларды пайдаланатын құрылғылардың әлдеқайда жоғары температурада, шамамен 300°C температурада жұмыс істеуі үшін кеңірек өткізу қабілеті өте маңызды. Жоғары температураға төзімділік бұл құрылғылардың қалыпты жағдайда әлдеқайда жоғары қуат деңгейінде жұмыс істей алатындығын білдіреді. Сонымен қатар, кең шектеулі аймағы бар материалдардың көпшілігінде қарапайым жартылай өткізгіштердің тығыздығынан он есе жоғары электр өрісінің критикалық тығыздығы бар. Бірлесе отырып, бұл қасиеттер оларға әлдеқайда жоғары кернеулер мен токтарда жұмыс істеуге мүмкіндік береді, бұл оларды әскери, радио және энергетикалық конверсия қондырғыларында өте құнды етеді. 1-кестеде кейбір жартылай өткізгіштер үшін нормаланған сапа өлшемдерінің және басқа да параметрлердің мәндері көрсетілген [5,6].

АҚШ Энергетика министрлігі жаңа электр желілері мен балама энергетикалық құрылғылардағы негізгі технология, сондай-ақ жоғары энергиялы көліктерде қолданылатын сенімді және тиімді қуат компоненттері-электр пойыздарынан бастап қосылатын электр машиналарына дейін болады деп санайды [7].

1-кесте. Кейбір жартылай өткізгіштер үшін нормаланған сапа өлшемдерінің және бірқатар басқа параметрлердің мәні

Материал	$JM = (E_{cr} V_{sat} / \pi)^2$	$KM = \lambda (V_{sat} / \epsilon)^{1/2}$	$BM = \epsilon \mu E_{cr}^3$	$BH = \mu E_{cr}^2$	$QF_1 = \lambda \epsilon \mu E_{cr}^3$	$T_{oper}, K$	$T_D, K$	Жабық аймақтың құрылымы
Si	1	1	1	1	1	410	645	Тік емес
GaAs	11	0.45	28	16	9.4	570	344	Тік емес
GaP	37	0.73	16	3.8	9.4	800	445	Тік емес
6H-SiC	260	5.1	90	13	300	120	1200	Тік емес
4H-SiC	410	5.1	290	34	950	0	1200	Тік емес
GaN	790	1.8	910	100	910	123	600	Тік
Алмаз	5330	31	1486	1080	19810	0	1860	Тік емес
AlN	5120	2.6	0	14	0	125	747	Тік емес
			390		660	0		
						210		
						0		
						210		
						0		

Ескерту.  $T_{oper}$  – жұмыс температурасы,  $T_D$  – Дебай температурасы.

Кең тыйым салынған аймақ: жоғары активтендіру энергиясы бар жартылай өткізгіш құрылғылар, сондықтан кең зоналы жартылай өткізгіш материалдардың құрылғылары жоғары температурада жұмыс істей алады.

Жоғары электрлік соққы өрісі: соққы механизмі арқылы тасымалдаушыларды құру қажет. Дәл осындай допинг тығыздығында Алмаз диодының бұзылуының теориялық кернеуі Si диодына қарағанда 514 есе жоғары.

Төмен қарсылық: өткізгіштіктің төмендеуіне әкеледі, сондықтан түрлендіргіштің жоғары тиімділігіне қол жеткізіледі. SiC политиптері мен GaN құрылғыларының кедергісі Si құрылғыларына қарағанда шамамен 10 есе аз.

Жоғары қаныққан дрейф жылдамдығы: жоғары жиілікті коммутация мүмкіндіктеріне тура пропорционал, сондықтан кең зоналы жартылай өткізгіш материалдардың негізіндегі қуат құрылғылары жоғары жиіліктерге ауыса алады.



Жылу өткізгіштік: кең зоналы жартылай өткізгіш құрылғылары 2-кестеде көрсетілгендей жоғары жылу өткізгіштікке ие. Жоғары жылу өткізгіштік SiC жылу өткізгіштен жылуды тиімді беруді және төмен өту температурасын қамтамасыз етеді [8].

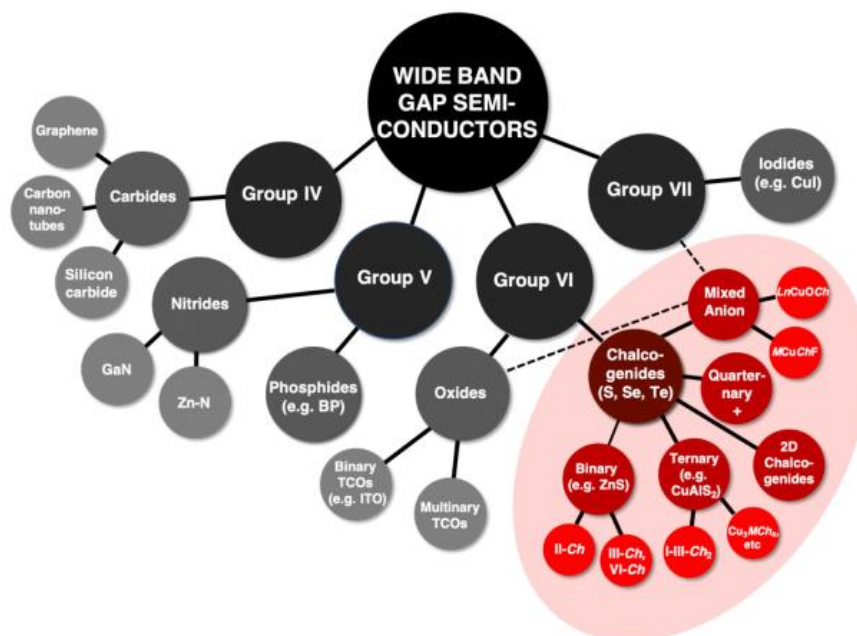
2-кесте: Кең зоналы жартылай өткізгіш материалдарының негізгі қасиеттері [2]

Қасиеттері	Si	6H-SiC	4H-SiC	GaN	Алмаз
Ені $E_g$ эВ	1.1	3.03	3.26	3.45	5.45
Диэлектрлік тұрақты, $\epsilon_r$	11.9	9.66	10.1	9	5.5
Бұзылу өрісі, $E_c$ (кВ/см)	300	2500	2200	2000	10000
Электрондардың қозғалғыштығы $\mu_n$ (см <sup>2</sup> /В·с)	1500	500	1000	1250	2200
Тесіктің қозғалғыштығы $\mu_p$ (см <sup>2</sup> /В·с)	600	101	115	850	850
Жылу өткізгіштік $\lambda$ Вт/(см·К)	1.5	4.9	4.9	1.3	22
Жылу кеңейту $10^{-6}/^\circ\text{K}$	2.6	3.8	4.2	5.6	1-2
Қаныққан Е-Дрейф Жылдамдығы $V_{sat}$ ( $10^7$ см/с)	1	2	2	2.2	2.7

Кең зоналы жартылай өткізгіш материалдарды зерттеу және дамыту 1970 жылдардан бастап үлкен инвестиция алған қарапайым жартылай өткізгіштерден артта қалды. Алайда, олардың көптеген қосымшаларға тән артықшылықтары қарапайым жартылай өткізгіштерде кездеспейтін ерекше қасиеттермен бірге оларды кремнийді ауыстыру үшін күнделікті электронды құрылғыларда қолдануға деген қызығушылықтың артуына әкелді. Олардың жоғары энергия тығыздығын өңдеу қабілеті Мур Заңына бағынуды жалғастыруға тырысады, өйткені дәстүрлі технологиялар тығыздық үстіртіне жететін сияқты [9].

Кең зоналы жартылай өткізгіш материалдар тар зоналы жартылай өткізгіш материалдармен салыстырғанда оларды пайдалы ететін бірқатар сипаттамаларға ие. Жоғары энергия алшақтықтары құрылғыларға жоғары температурада жұмыс істеуге мүмкіндік береді [11], өйткені тыйым салынған аймақтар әдетте температураның жоғарылауымен қысылады.

IV топтағы аниондармен (мысалы, графен [10], және көміртекті нанотүтікшелер [12], SiC [13]), V (мысалы, GaN [14,15], мырыш нитридтері [16]) және VII аниондары бар кең зоналы жартылай өткізгіштерде айтарлықтай зерттеулер жүргізілді (1.1-сурет). Осы материал кластарының желілік диаграммасы 1.1-суретте [18] бейнеленген, халькогенидтер қызыл түспен көрсетілген. Көптеген шолу мақалалары мен кітап тараулары кең зоналы жартылай өткізгіштерінің осы саласының әр түрлі аспектілерін қарастырады. Кейбіреулер ішкі материалдың қасиеттеріне назар аудара отырып, оксидті TCO-ны зерттейді [19,20], ал басқалары мөлдір электроника [21] және фотоэлектрика сияқты қосымшаларға назар аударады [17]. Басқалары нитридтер [22], галогенидтер [23], және карбидтер [24], графенді қосады [25]. Бірнеше шолуларда кең зонадағы жартылай өткізгіштер туралы қысқаша айтылған, бірақ олардың фокустары оксидтермен немесе халькогенидтердің тар жиынтығымен шектеледі [26].



1.1-сурет – Кең зоналы жартылай өткізгіштердің әртүрлі материалды сыныптарын бейнелейтін схемалық желі диаграммасы. Сабақтар аниондар тобы бойынша сұрыпталады. Осы шолудың мақаласында назар аударылған кең саңылаулы жартылай өткізгіштер - халькогенид қызыл түспен (Ch = S, Se, Te бар) бөлінген [18].

*Оптикалық сипаттамалары.* Өткізу қабілеті жарық диодтары жарық шығаратын толқын ұзындығын және фотоэлектрлік элементтер тиімді жұмыс істейтін толқын ұзындығын анықтайды. Сондықтан кең зоналы құрылғылар басқа жартылай өткізгіш құрылғыларға қарағанда қысқа толқын ұзындығында пайдалы. Мысалы, GaAs 1,4 эВ үшін тыйым салынған аймақ көрінбейтін инфрақызыл жарық болып табылатын шамамен 890 нм толқын ұзындығына сәйкес келеді (жарық энергиясы үшін балама толқын ұзындығын 1240 Нм-эВ тұрақтысын эВ-да энергияға бөлу арқылы анықтауға болады, сондықтан 1240

Нм-эВ/1,4 эВ=886 Нм). Сондықтан GaAs фотовольтаикасы қысқа толқындық көрінетін жарықты электр энергиясына айналдыру үшін өте қолайлы емес. Кремний 1,1 эВ (1100 Нм) одан да жаман. Бір өтпелі фотоэлектрлік элементті қолдана отырып, күн энергиясын түрлендіру үшін идеалды тыйым салынған аймақ шамамен 1,0 эВ-дан шамамен 1,5 эВ-қа дейін әр түрлі бағаланды [27] (әр түрлі болжамдарға байланысты), өйткені төмен толқын ұзындығының шегі жер бетіне жететін күн спектрінің барлығын қамтиды, бірақ төмен өткізу қабілеті бар жалғыз өтпелі жасуша бұл энергияның көп бөлігін күн спектрінің қысқа толқындық бөліктерін тиімсіз түрлендіреді. Осыған байланысты күн энергиясын зерттеудің негізгі саласы-спектрдің жеке бөліктерін тиімдірек жинайтын көп өтпелі күн батареяларын жасау, ал кең жолақты фотоэлектрлік жасушалар инфрақызыл диапазоннан тыс спектрдің бір бөлігін жинаудың негізгі құрамдас бөлігі болып табылады.

*Жылу қасиеттері.* Кремний және басқа да жалпы материалдарда 1-1, 5 электронвольт (эВ) ретті тыйым салынған аймақ бар, яғни мұндай жартылай өткізгіш құрылғыларды салыстырмалы түрде төмен кернеулермен басқаруға болады. Алайда, бұл олардың дұрыс жұмыс істеуіне кедергі келтіретін жылу энергиясымен оңай іске қосылатындығын білдіреді. Бұл кремний негізіндегі құрылғыларды шамамен 100 °С-тан төмен жұмыс температурасына дейін шектейді, оның сыртында құрылғылардың бақыланбайтын термиялық активтенуі олардың дұрыс жұмыс істеуін қиындатады. Кең зоналы материалдар әдетте 2-4 эВ шамасында тыйым салынған аймақтарға ие, бұл оларға 300 °С шамасында әлдеқайда жоғары температурада жұмыс істеуге мүмкіндік береді.

Жоғары қуат және жоғары температура жағдайларында қолдануға арналған құрылғылар [29]. Галлий нитриді де, кремний карбиді де осындай қосымшаларға жақсы сәйкес келетін берік материалдар болып табылады. Сенімділік пен өндірудің қарапайымдылығымен кремний карбидін қолданатын жартылай өткізгіштер кеңінен қолданылады деп күтілуде, гибриді және толық электрлік көліктер үшін қарапайым және жоғары тиімді зарядтауды жасайды, энергия шығынын азайтады және күн және жел энергиясын түрлендіргіштердің қызмет ету мерзімін ұзартады, сонымен қатар үлкен желілік қосалқы станциялардың трансформаторларын жояды [28], сондай-ақ текше бор нитриді қолданылады. олардың көпшілігі ғарыштық бағдарламалар мен әскери жүйелерде арнайы қолдануға арналған. Олар әлі күнге дейін кремнийді жартылай өткізгіштердің жалпы нарығындағы жетекші орыннан ығыстыра бастаған жоқ.

Алюминий нитридінің өзіндік құнына байланысты ол әлі күнге дейін негізінен әскери мақсатта қолданылады.

Маңызды кең зоналы жартылай өткізгіштер:

- Кремний карбиді (SiC);
- Кремний диоксиді (SiO<sub>2</sub>);
- Алюминий нитриді (AlN);
- Галлий нитриді (GaN);

- Бор нитридi (BN), h-BN және c-BN ультракүлгiн жарық диодтарын құра алады.
- Алмас

## 1.2 Кең зоналы жартылай өткізгіш материалдарды қолдану

Әр түрлі әскери салаларда кеңінен қолданылатын жартылай өткізгіш технология мындаған жылдар бойы қалыптасқан дәстүрлі тұжырымдаманы бұзды, бұл қару-жарақ техникасының артықшылығы тек мөлшерде, мөлшерде және одан да көп мөлшерде жойылады, сондықтан қару жүйесі кішірейеді, жеңілдейді, аз энергия жұмсалады, сенімдірек, күшті жұмыс істейді. Жоғары температурада, жоғары радиацияда және басқа да қатал жағдайларда жұмыс істеу үшін қажет әскери электронды жабдық ұзақ қашықтықтағы кішігірім нысандарды анықтай алады және нақты уақыт режимінде жоғары жылдамдықты сенсорлық деректерді өңдей алады, ал жұмыс жиілігі әдеттегі коммерциялық диапазоннан тыс болады. Осылайша, әскери электронды жабдықтың жартылай өткізгіш компоненттерге қажеттілігі қарапайым электронды жабдыққа қарағанда едәуір жоғары, оның қауіпсіздігі мен компоненттерінің сенімділігі жоғары болуы керек. Айта кету керек, электронды жүйелерді өндіру үшін дәстүрлі жартылай өткізгіш технологияларды қолдану көлемі, салмағы және жоғары сенімділігі бойынша келесі буынның әскери қолдану талаптарын қанағаттандыра алмады. Кең жолақты жартылай өткізгіш құрылғы жоғары жиіліктің, жоғары қуаттың, жоғары температураның [30] және агрессивті ортаға ықтимал төзімділіктің артықшылығына ие, бұл осы мәселелерді шешу әдісін ұсынады.

2,2 эВ-дан асатын шектеулі аймағы бар жартылай өткізгіш кең жолақты жартылай өткізгіш ретінде анықталады, әдеттегі кең жолақты жартылай өткізгіш материалдар кремний карбиді (SiC) және галлий нитридi (GaN) болып табылады, бұл жартылай өткізгіш материалдар үшінші буын жартылай өткізгіш материалдар ретінде де белгілі. Жартылай өткізгіштердің екінші буынының өкілі ретінде Si және GaAs-пен салыстырғанда, кең жолақты жартылай өткізгіштің кең тыйым салынған аймақтың артықшылықтары, жоғары қаныққан дрейф жылдамдығы, жоғары сыни соққы электр өрісі бар. жартылай өткізгіштердің екінші буынының өкілдері ретінде Si және GaAs артықшылықтарын атап өту. Соңғы жылдары SiC монокристалдарының өсу технологиясы және GaN гетероэпитаксиалды технологиясы дамып келе жатқанда, кең жолақты жартылай өткізгіш электр құрылғыларының дамуы мен қолданылуы тез өсуде [31].

Америка Құрама Штаттары кең зоналы жартылай өткізгіш технологияларды зерттеуді бастаған алғашқы ел болды және Raytheon, TriQuint, BAE, MIT, Cree сияқты көптеген танымал университеттер мен ғылыми-зерттеу институттары осы технологияға көптеген еңбек және материалдық ресурстарды салды және олардың зерттеулері ең көрнекті болып табылады. DARPA кең зоналы жартылай өткізгіш құрылғылар мен тізбек технологияларын дамыту жоспарларын жүзеге асыруға үлкен қаражат салуға батылы жетпеді. DARPA

әскери радарлардың, сүңгуір қайықтардың және басқа да жүйелер мен жабдықтардың тиімділігі мен сенімділігін арттыруға, сонымен қатар қазіргі уақытта кең жолақты технологиялар кездесетін бірқатар техникалық қиындықтарды шешуге тырысты [43].

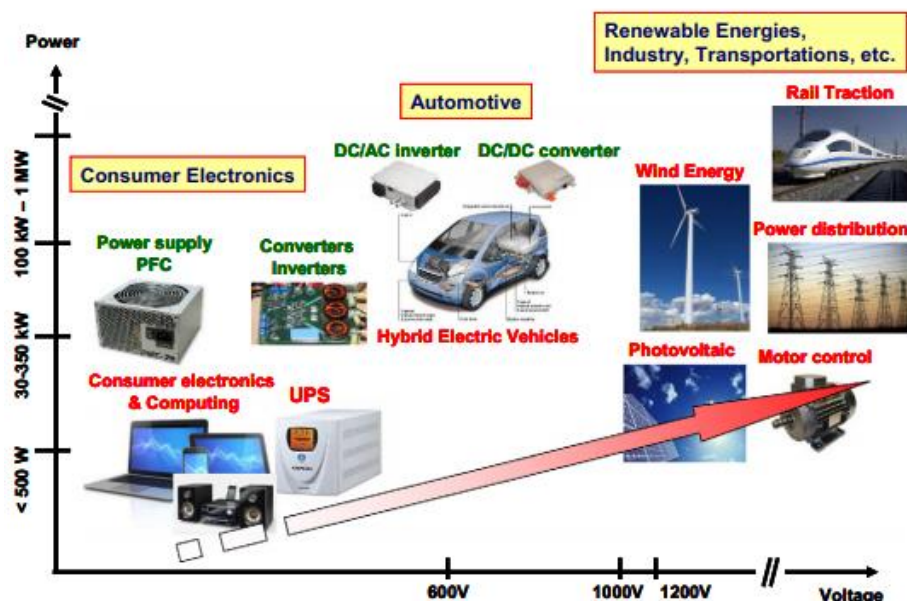
Сее жасаған SiC қуат модульдері. АҚШ әуе күштерінің Жаңа f35lightingii ұшақтарында кеңінен қолданылады. Электрмен жабдықтау жүйелерінде қуат құрылғысының тиімділігі жоғарырақ, жүйенің артықшылығы анағұрлым айқын болады, ал көмірқышқыл газының шығарылуын азайту айқын артықшылықтардың бірі болып табылады. Қолдану саласындағы айырмашылыққа байланысты ол басқа да көптеген артықшылықтар әкеледі. Егер гибриді электронды қуат электронды құрылғыларын қолданса, онда тұрақты токтың батарея қуатын айнымалы ток көзіне тиімді түрлендіруге болады; бұл қозғалтқышты тиімді басқара алады және энергия шығынын азайтады. Сонымен қатар, Электронды компоненттердің жылу шығаруы азаяды, сондықтан салқындату жүйесі кішірек, жеңіл, аз күрделі болады және өндіріс құнын төмендетеді, орамдағы орынды үнемдейді және энергия үнемдеу мақсатына жетеді. Құрылғының тиімділігін арттыру әскери ұшақтарға және балама энергетикалық жүйелерге бірқатар артықшылықтар әкелуі мүмкін. Мысалы, тиімділікті арттыру салмақты азайтады, салқындату жүйесіне қойылатын талаптарды төмендетеді, бұл әуе кемесінің ауқымы мен ауқымын кеңейтуге және кеңейтуге мүмкіндік береді.

Кең зоналы жартылай өткізгіштер әр түрлі электронды құрылғылар үшін өте маңызды, мысалы, мөлдір контактілер, р-п-өтулер және жұқа пленкалы транзисторлар [21]. 1950 жылдардан бастап оксидті кең жолақты жартылай өткізгіштер, атап айтқанда, олардың жоғары мөлдірлігі мен жоғары өткізгіштігінің қарама-қайшы қасиеттері үшін қарқынды зерттелді. 21 ғасырда индий-мырыш-галлий оксиді сияқты көп қабатты мөлдір аморфты оксидті жартылай өткізгіштер жоғары мөлдірлігі, жоғары қозғалғыштығы және жақсы біртектілігі арқасында жұқа қабатты транзисторлардағы канал қабаттары ретінде белсенді зерттелді [32], бұл олардың сұйық кристалды дисплейлерде коммерциялық қолданылуына әкелді.

Кең зоналы оксид материалдарына құрылғыларды зерттеу және біріктіру бағытына қарамастан, мөлдір жартылай өткізгіштер оксидтермен шектелмейді. Бүгінгі таңда мөлдірлігі мен өткізгіштігін эксперименталды түрде дәлелдеген неоксидті жартылай өткізгіштердің бірнеше сыныптары бар.

Өзінің тамаша физикалық қасиеттерінің арқасында [33], кең тыйым салынған аймағы бар жартылай өткізгіштер кремний карбиді (4H-SiC) және нитрид галлий (GaN) болашақта күштік электроника саласында революция жасайтын материалдар болып саналады. Шын мәнінде, олар қосылған күй кедергісін азайтуға және қуат шығынын жалпы азайтумен Si аспаптарына қатысты сынамалық кернеуді арттыруға мүмкіндік береді. Демек, осы материалдар негізінде құрылғылар көптеген маңызды салаларда қолданылуы мүмкін. Осы материалдардың үлкен әлеуетін көрсету үшін 1.2-суретке қараңыз. Қуат пен кернеудің ауқымына байланысты кең зоналы жартылай өткізгіш материалдарының қоректену құрылғыларын қолданудың негізгі салалары 1.2-

суретте көрсетілген. Көрініп тұрғандай, мүмкін қолдану салалары тұтынушылық электроника, автомобиль, өнеркәсіптік қолдану, жаңартылатын энергия көздері, көлік және т. б. қамтиды.



1.2-сурет – Қуаттың жұмыс диапазонының кернеуіне тәуелділік графигінде кең зоналы жартылай өткізгіш күш құрылғыларын қолданудың негізгі бағыттары [34]

Сонымен қатар, SiC және GaN құрылғылар технологияларында әсерлі табыстарға қол жеткізілді (Шоттки диодтары, МОП-транзисторлар, НЕМТs және т.б.), және дискретті құрылғылардың түрлі топтары қазірдің өзінде сатылымда бар, бірнеше кедергілер әлі де құрылғылардың қажетті сипаттамаларына қол жеткізе отырып, осы материалдардың қасиеттерін толық пайдалану үшін еңсерілуі тиіс [35].

SiC – бұл негізінен коммутациялық құрылғыларды шығару үшін қолданылатын кең шектеулі аймағы бар жартылай өткізгіш материал. Бұл құрылғылар жеңіл, кішірек, ықшам және тиімдірек, бұл оларды жоғары вольтты қуат электронды қосымшалары үшін өте ыңғайлы етеді. SiC жоғары жылу өткізгіштікке және кең тыйым салынған аймаққа байланысты жоғары температурада қолдануға жарамды.

SiC JFET төмен кернеудің төмендеуіне және жоғары ауысу жылдамдығына ие және MOSFET-тен айырмашылығы оксид жапқыш интерфейсінің проблемасынан босатылған [36], сондықтан MOSFET-ке қолайлы балама болып табылады. Оны қолдану өнеркәсіпте немесе автомобиль өнеркәсібінде инвертор ретінде қозғалтқышты басқаруды қамтиды.

SiC Schottki диодтары көптеген жүк көтергіш құрылғылар болып табылады және жоғары жиілікті қосымшаларға балама болып табылады, өйткені олар pn диодтарымен салыстырғанда төмен коммутациялық шығындарға ие. Алайда, олардың ағып кету токтары жоғары, бұл құрылғылардың сыну кернеуіне әсер

етеді [37]. Schottki SiC диодтары Si PIN диодтарын ауыстыру ретінде қарастырылды, өйткені олар төмен вольтты құлыптауға жарамды.

SiC MESFET SiC MOSFET-тің кең көлемде өндірілуіне жол бермейді, өйткені SiC-пен алынған оксид қабаты сенімсіз және электрондардың қозғалғыштығы өте төмен. SiC MESFET үшін қуат күшейткіштерінде [38] және шуылсыз күшейткіштерде [39] тамаша сызықтық байқалды.

SiC құрылғыларын жоғары қуатты жүйелерге енгізу жүйенің өнімділігін, мөлшерін, қуатын жоғалтуды және жүйенің жалпы құнын едәуір жақсартуға әкелді, бірақ кейбір мәселелер әлі шешілмейді.

- SiC-де сұйық күй жоқ. Бұл дегеніміз, Si өңдеудің көптеген әдістері, мысалы, кристаллдарды тарту, аймақтарды нақтылау және жылдам термиялық өңдеу, SiC үшін аз қолданылады.

- SiC монокристалды құрылымының үлкен тақталарын өсіру өте қиын, сондықтан пластинада микро сымдар, бұрандалы дислокация және Базель жазықтығының ақаулары сияқты ақаулар болуы мүмкін [40].

GaN – бұл кең зоналы жартылай өткізгіш материал, қазіргі уақытта оптоэлектрондық қосымшаларда тікелей тыйым салынған аймақ және жоғары жиілікті сипаттамалары арқасында радиожиілікті қолдану арқылы қолданылады. GaN құрылғылары бәсекелес құрылғылармен салыстырғанда жоғары өнімділікке қол жеткізу үшін жоғары тиімділік пен үлкен дизайн еркіндігін ұсынады деп күтілуде [41].

GaN – үш кең зоналы жартылай өткізгіштерінің ішіндегі жалғыз гетероқұрылым. Ол кең зоналы жартылай өткізгіштерінің қуатын басқару мүмкіндіктерін ерекше қолдана алады. Оның тағы бір атрибуты-жоғары арна зарядын құру мүмкіндігі, бұл құрылғылардың ток өткізу қабілетін арттырады.

Радиожиілікті қосымшалары үшін қолданыстағы Si Idmos және GaAs технологияларын ауыстыруға нақты үміткер GaN HEMT болып табылады. Оның өнімділігі GaN қасиеттеріне байланысты, олар жоғары ену кернеуі және электрондардың қанығу жылдамдығы.

GaN HEMT Idmos құрылғылары ұсынған көптеген мәселелерді бастапқыда жоғары белсенді интерэлектродтық өткізгіштікке (сызықтыққа көмектеседі), жылуды жақсы басқаруға және жиілікті жоғары кесуге байланысты жеңілдете алады. 2-ші электронды газ жоғары белсенді интерэлектродты өткізгіштігі бар және канал ағымынан жоғары nent транзисторларының іздеу құрылымында пайда болады. [42]

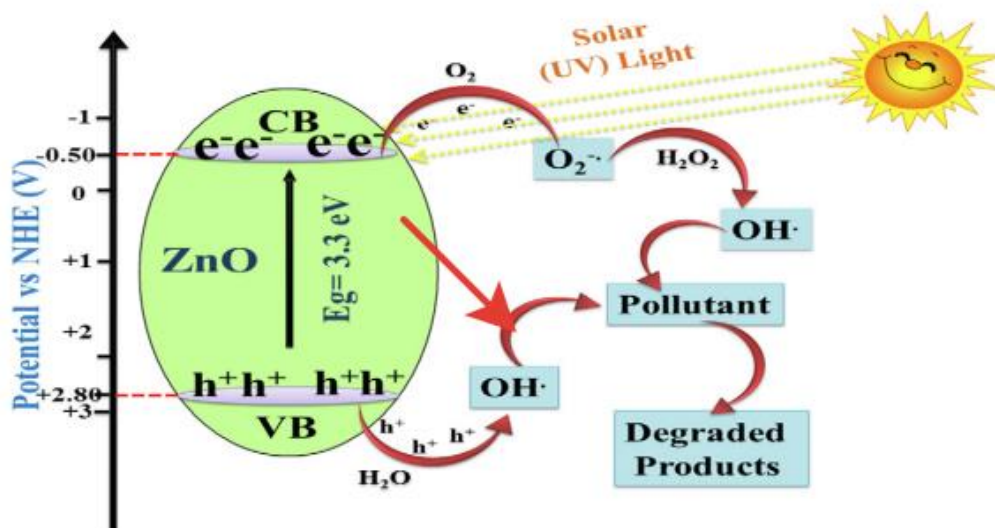
GaN/HEMT құрылғыларындағы соңғы әзірлемелер микротолқынды жиіліктерде жоғары қуатты және өте жоғары тиімділігі бар коммутациялық күшейткіштердің дизайнын жүзеге асыруға мүмкіндік берді.

GaN шынымен керемет сипаттамаларға ие, бірақ gpn жартылай өткізгіш технологиясын жасау кезінде көптеген қиындықтарды жеңу керек. GaN үшін Оптоэлектроника қосымшалары нарықтың басым драйверлері болып табылады, бірақ нарық жоғары шығындар мен сенімділік проблемасынан зардап шегеді. III-IV нитридті қосылыстардың табиғи тотығы жоқ, сондықтан GaN -ның шынайы MOS -транзисторлары мүмкін емес [40].



*ZnO* нанобөлшектері жарықтың көп кванттарын сіңіретінін және олардың тыйым салынған аймағы мен электронды құрылымы арқасында жартылай өткізгіш ретінде әрекет ететіндігін көрсетеді, олар толтырылған валенттілік аймағы мен өткізгіштік аймағымен сипатталады [44]. *ZnO* зерттеулері 1930 жылдары біртіндеп күшейе түсті. Ол кезде *ZnO*-ны зерттеудің маңыздылығы негізінен өсу, көлік, допинг, аймақтық құрылым, терең орталықтар, экситон, көлемді полярлықтар және беттік полярлықтар, жоғары қозу және люминесценция сияқты мәселелерді қамтитын көлемді үлгілерге бағытталған болатын [45]. *ZnO* кристалды құрылымы, әдетте, текше (мырыш алдау), тас немесе вюрцит құрылымы түрінде болады. *ZnO*-ның мырыш-алдамшы формасы текшелік субстраттарда күшейген кезде ғана тұрақты болады, ал *ZnO*-ның тас-тұз (*NaCl*) құрылымы оның жоғары қысыммен пайда болуына байланысты өте сирек кездеседі [46]. *ZnO*-ның вюрциттік формасы үш құрылым арасында максималды термодинамикалық тұрақтылықты көрсетеді.

3,3 эВ кең тыйым салынған *ZnO* фотокатализаторларда, варисторларда, фармацевтикалық өнімдерде, лазерлерде және т.б. үлкен қолданысқа ие, фотокатализатор ретінде ультракүлгін сәулелену кезінде оның бетінде белсенді оттегі түрлерін (AFC) жасауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, ол ультрафиолет спектрінің үлкен бөлігін және жарық кванттарын сіңіреді, бұл ағынды суларды тазарту кезінде фотокаталитикалық ыдыраудың жақсы қабілетіне қол жеткізу үшін өте пайдалы (1.3-сурет [47]).



1.3-сурет – Судағы *ZnO* фотокатализаторының ұсынылған фотокаталитикалық механизмі

Поляр бетінің электростатикалық күші мен ерекше химиялық сипаттамалары нано-көктемдер, нано-сымдар, нано-түйіршіктер және нано-сымдар сияқты нано-құрылымдардың кең спектрін тудырады [48]. Мырыш оксиді әдетте бір өлшемді (1D), екі өлшемді (2D) және үш өлшемді (3D) бірлестіктерде болады. 1D құрылымдық құрылымына нано-ұстағыштар, инелер, таспалар, спиральдар, серіппелер, сақиналар, сымдар мен жоталар



кіреді. 2D құрылымы жағдайында нано қабаттары мен нано-түйіршіктер алынуы мүмкін, ал ZnO-ның 3D құрылымы негізінен гүл, снежинка, одуванчика және т. б. түрінде болады. Икемділікке қарамастан, ZnO-ның кейбір кемшіліктері бар, мысалы, күн сәулесінің спектрінің шамамен 43% - ы, кең тыйым салынған аймақ (3,3 эВ), спектрдің жақын УК аймағында сіңіру, фотокаталитикалық реакция кезінде бөлшектердің агрегациясы және ZnO-ның фотокаталитикалық белсенділігін едәуір шектейтін көрнекті фотокоррозия [49].

Мырыш оксиді соңғы онжылдықта кең зоналы жартылай өткізгіш материалдарды зерттеуге әлемдік қызығушылық керемет электрлік қасиеттеріне байланысты мырыш оксидіне көп көңіл бөлді. Электрондардың жоғары қозғалғыштығы, жоғары жылу өткізгіштігі, мөлдірлігі, валенттілік пен өткізгіштік диапазондар арасындағы кең және тікелей ауысуы (3,37 эВ), ZnO экситонының байланысу энергиясы кең қолдану шеңберінде: лазер оптоэлектрониканы, жабдықты пайдалануға мүмкіндік береді. Осылайша, мөлдір электрониканың жоғары энергиясы және экситонды ZnO байланыс сенсоры оны оптикалық құрылғылар үшін перспективалы материал етеді [50]. Жартылай өткізгішті мырыш оксидінің көпфункционалдығын ескере отырып, оны қолдану косметикада да қолданылды [51]. Шаруашылық қызметінде ZnO сусымалы және жұқа қабатты жабындарын қолданудың жарқын мысалы ZnO варисторлары болып табылады, олар әр түрлі атаулармен белгілі, мысалы, сызықтық емес резисторлар, айнымалы резисторлар, асқын супрессорлар, кернеуді қорғаушылар және кернеуді шектегіштер [52], газ датчиктері, мысалы, аммиак газының деңгейін бақылауға арналған [53], мақта және жүн маталарына ZnO нанобөлшектері күн сәулесінің әсерін, термиялық және механикалық төзімділікті [54], бактерияға қарсы жабындарды [55] және фотокатализаторларды көрсету үшін қолданылатын тоқыма өндірісінде. ZnO жақсырақ вурциттің алты бұрышты құрылымында кристалданады, дегенмен ZnO мырыш бленді түрінде де кристалдануы мүмкін [56].

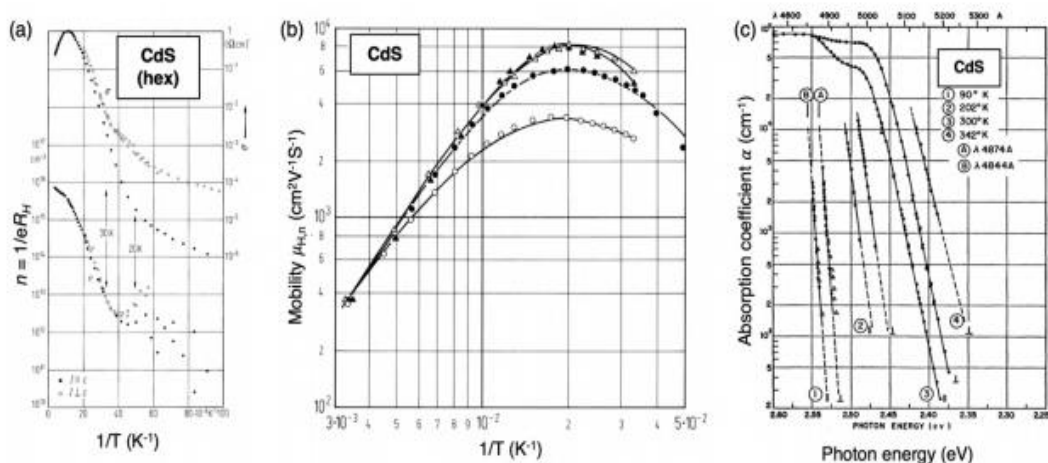
Тетраэдрлік байланысқан жартылай өткізгіштердің ішінде ZnO-да ең жоғары пьезоэлектрлік тензор бар немесе кем дегенде біреуі GaN және AlN тензорымен салыстырылатыны анықталды. Бұл қасиет оны үлкен электромеханикалық байланысты қажет ететін көптеген пьезоэлектрлік қосымшалар үшін технологиялық маңызды материал етеді. Сондықтан жұқа пленка түріндегі ZnO-бұл жұқа пленкалы көлемді акустикалық резонаторлар үшін ең көп зерттелген резонаторлық материалдардың бірі.

Фотоэлектрохимиялық жасуша арқылы күн энергиясын сутекке тиімді айналдыру қабілетін көрсететін бірқатар жартылай өткізгіш материалдардың ішінде ZnO осындай мақсаттар үшін ең көп қолданылатын материалдардың бірі болып қалады. УЭК суды бөлу жүйелерінде фотоэлектрод ретінде мырыш оксидін әлемдік энергия тұтынуға сәйкес масштабта қолдану өте қажет. ZnO-нің негізгі кемшіліктеріне фотокөшірмелі электронды тесік жұптарының тез рекомбинациясы, көрінетін жарық сәулеленуіне оптикалық сіңіру қабілеті нашар және сулы ерітіндідегі фотостабильділік жатады. Мұндай кемшіліктер мырыш оксидінің күн конверсиясындағы өнімділігін табиғи түрде шектейді. Осылайша, кеуекті ZnO нанархитектуралары мен көміртекті будандастырудың

тиімді интеграциясы сутегі эволюциясы тиімділігі жоғарылаған және су ортасында ұзақ қызмет ететін фотоанодты құруға әкелуі мүмкін [57]. Қолданыстағы кемшіліктерге қарамастан, ZnO өте пайдалы қасиетке ие, өйткені оны салыстырмалы түрде төмен температурада (773 К-ден төмен) өсіруге болады, бұл түйіршікті, ине тәрізді және нанокұбырлар сияқты әртүрлі пішіндер мен өлшемдердің құрылымдарын алуға мүмкіндік береді.

*CdS* – оптоэлектрондық қосымшалардың көптеген түрлерінде қолданылатын кең зоналы жартылай өткізгіштердің бірі және мұқият зерттелген [58-60]. Бұл материал CdTe және CIGS күн элементтерінде коммерциялық мақсатта қолданылатын архетипті n типті буферлік қабат болып табылады [60,61] және жарық диодты, фотонды/лазерлік құрылғылар мен пьезоэлектриктер үшін қолданылады. CdS-тің ең көп таралған түрі – WZ алтыбұрышты фазасы, ZB фазалары да зерттелді және жоғары қысымды RS фазасы бар. Эпитаксиалды өсу бөлме температурасында 2,5 эВ (эллипсометриямен өлшенген) тікелей алшақтықты есептеу үшін бір фазалы вюрцитті монокристалды материалдың пайда болуына әкелді, ал кубтық фазада ұқсас, бірақ сәл төмен, шамамен ~2.3–2.4 эВ тікелей өлшенген алшақтық бар [62]. RS фазасында жанама ~1,5-1,7 эВ алшақтық бар екендігі айтылды, бұл аймақтық құрылымды есептеуге сәйкес келеді [63]. Поликристалды жұқа қабықшаларды басқа әдістермен қатар бүрку, ваннадағы химиялық тұндыру және жылу булануы арқылы алуға болады және әдетте WZ және ZB аралас құрылымы бар, шамамен 2,3–2,5 эВ. Бұл өзгеріс әр түрлі жауын-шашын температурасына байланысты хабарланған пленкалардағы күкірттің субстратиометриялық құрамының диапазонымен түсіндірілді [62,64]. CdS-ге негізделген, әдетте n типті және амбиполярлы дерлік ажыратылмайтын өткізгіш электрондары  $2,8 \times 10^{-2} \text{ C cm}^{-1}$  және жақын ішкі тесік өткізгіштік  $1.5 \times 10^{-2} \text{ C cm}^{-1}$  [66].

CdS ультра таза үлгілеріндегі өткізгіштіктің, электрондардың концентрациясының және электрондардың қозғалғыштығының температуралық тәуелділігі 1.4-суретте көрсетілген. Холл өлшемдері тасымалдаушы концентрациясы мен өткізгіштігі әдетте температураның жоғарылауымен жоғарылайды (1.4 а-сурет), ал тасымалдаушылардың шашырауына байланысты температураның жоғарылауымен қозғалғыштық төмендейді (1.4 б-сурет). 1.4 с-суретте тікелей тыйым салынған аймаққа байланысты CdS-те сіңірудің өткір жиегін, кристаллдағы сіңіру жиегіне бағытталған тәуелділікті, сондай-ақ температураның жоғарылауы сіңіру жиегін қалай төмендететінін көрсетеді. Ультра таза кристалдардағы n-типті холлдың ең жоғары қозғалғыштығы 30-40 К кезінде  $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  дейін өлшенді (1.4 б-сурет), бөлме температурасында n-типті рекордтық ұтқырлық CdS-де  $160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  -ге дейін тіркелді, сыртқы жағынан InCD  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ -ке дейін және өткізгіштігі ~50 C cm<sup>-1</sup>-ге дейін [67,68]. Тесік қозғалғыштығы, болжам бойынша,  $15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -ке жетеді.



1.4-сурет – (а) n-типті өткізгіштік және тасымалдаушылардың холл концентрациясы, (б) электрондардың қозғалғыштығы және (в) өлшеу температурасына байланысты ВЮРЦИТТИҢ ("hex") CdS сіңіру коэффициенті [66]

*Алмаз.* Технологияның қазіргі жағдайында алмаздың жылу және электрлік қасиеттерін пассивті микроэлектрондық қосымшаларда тиімді қолдануға болады. Ол жоғары жылу өткізгіштігінің арқасында жылу тарату материалы ретінде үлкен әлеуетке ие, бұл гауһар жұқа қабықшаларды қуатты немесе жоғары жиілікті жартылай өткізгіш құрылғылардан жылуды таратуға өте ыңғайлы етеді. Сонымен қатар, жоғары диэлектрлік беріктігі, төмен диэлектрлік тұрақтысы және химиялық инерттілігі арқасында алмаз микроэлектроника құрылғылары үшін тартымды орау материалы ретінде қарастырылады [70].

Алмаз химиялық инерттілігімен бірге электрондарға (NEA) теріс жақындығына байланысты электронды эмиссиялық құрылғыларда қолдану үшін мүмкін материал ретінде ұсынылды [71].

Фотоэлектрлік (PV) күн батареялары, жұқа пленкалы транзисторлар (TFT), фотоэлектрохимиялық (PEC) су бөлу құрылғылары және жарық шығаратын диодтар (LED), оларды жинау схемасы және тиісті жолақ диаграммалары 1.5-суретте көрсетілген. Жартылай өткізгіштердің тыйым салынған аймағының енінде кейбір дәстүрлі қосымшалар, мысалы, электр электроникасы және радио жиіліктері, транзисторлар [72,73], халькогенидтер үшін зерттелмеген. Суретте келтірілген құрылғылар бойынша былай қарастырамыз:

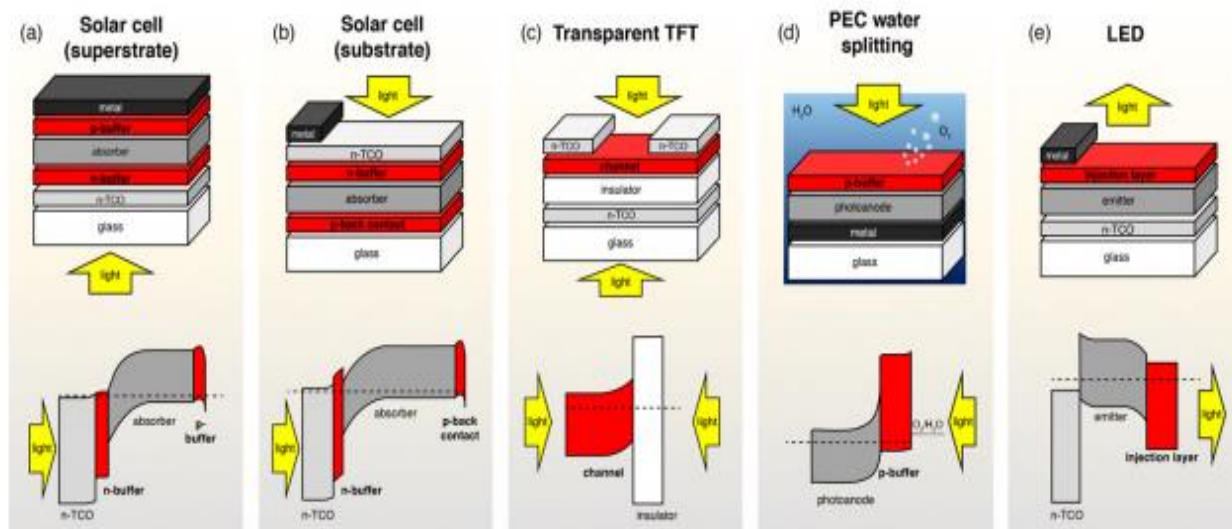
(1) әр құрылғыға тыйым салынған кең аймақ бар халькогенидті жартылай өткізгіштер қандай үлес қосады;

(2) Осы уақытқа дейін әр құрылғыда кең тыйым салынған аймақ бар халькогенидті жартылай өткізгіштер қандай болды;

(3) кең тыйым салынған аймақ бар халькогенидті жартылай өткізгіштер бар осындай құрылғылардың сипаттамалары қандай?

(4) жаңа тыйым салынған аймақ бар халькогенидті материалдарды қамтитын болашақ зерттеулердің кейбір перспективалы бағыттары қандай?

## OPTOELECTRONIC APPLICATIONS



1.5-сурет – Осы бөлімде талқыланған құрылғылардың салыстырмалы стек-схемасы, сәйкес репрезентативті электронды диапазондық диаграммалар нөлдік бейімділікпен: (a) суперстрат күн батареясы, мысалы, CdTe [74], (b) субстрат күн батареясы, мысалы, CIGS [75], (c) мөлдір жұқа пленка транзисторы (TFT) [76], (d) фотоэлектрохимиялық (PEC) суды бөлу құрылғысы (мысалы, тек бір терминалды девицефотоанод көрсетілген) және (e) жарық шығаратын диод (жарық диоды). Қызыл түс әр құрылғыдағы қабаттың функционалдығын таңбалаумен, кең зоналы жартылай өткізгішті іске асыруға болатын қабатты ерекшелейді және нүктелі сызық Ферми деңгейін көрсетеді  $E_F$ . Құрылғының стектегі у осі диапазондағы х осіне сәйкес келетінін ескеріңіз (яғни, құрылғының қалыңдығы), ал қалыңдығы масштабталмайды [18]

*GaN* зерттеуі бойынша алғашқы жұмыстар АҚШ-тың Принстон университетінде XX ғ. 30-40-шы жж. [78,79] жүргізілді. *GaN* спектрдің қысқа толқынды аймағында жартылай өткізгіш жарық диодтарын жасау үшін ең перспективалы материал ретінде қарастырыла бастаған кезде, зерттеулер Radio Corporation of America (RCA) компаниясының зертханасында жалғастырылды [78,80]. Бұл материалды алу үшін жоғары температурада ағып жатқан сұйық галлиймен аммиак реакциясы қолданылды. Сапфир *GaN* құрылымдарын өсіру үшін субстрат ретінде таңдалды. Өсірілген пленкаларды зерттеу көрсеткендей, допингсіз олардың n-типті өткізгіштігі бар, ал p-n –ауысуын алу үшін p-типті материалды алуға мүмкіндік беретін тиісті қоспаны таңдау қажет болды. Мырыш осындай қоспа ретінде пайдаланылды, бірақ технологиялық күрделілік мырыштың жоғары концентрациясында *GaN* фильмдері диэлектриктерге айналды [78,79].

Жетпісінші жылдардың басында RCA зертханасында металл– диэлектрик–жартылай өткізгіш құрылымдары алынды, онда көгілдір (толқын ұзындығы 475 нм) және жарқылдың жасыл түсінің электролюминесценциясы байқалды [78,79]. Бұл MDP құрылымдары *GaN* негізіндегі алғашқы жарық диодтары болды [81].

### 1.3 Кең зоналы жартылай өткізгіштерді синтездеу

Бүгінгі таңда нанотехнология-бұл материямен Атомдық және молекулалық масштабта жұмыс жасау. Жалпы алғанда, нанотехнологиядағы өлшемдер, соның ішінде материалдар, құрылғылар және басқа құрылымдар бір өлшемде кемінде 1-ден 100 нанометрге дейін. Нанотехнология төңкерісі коммерциялық сектор, машина жасау, ғылым, дәрі-дәрмек жеткізу, сенсорлар және құрылыс индустриясы сияқты әртүрлі салаларға шешуші әсер етеді. Бұл мөлшердегі наноқұрылымдар өздерінің тартымды және қызықты қасиеттеріне, сондай-ақ материалдарды көлемде толықтыратын олардың қызықты қолданылуына байланысты үнемі назар аударады. Наноөлшемді масштабтағы материалдардың қызықты қасиеттері (физикалық және химиялық) механикалық беріктікке, (фото)катализге, оптикалық сезімталдыққа және (жылу және электр) өткізгіштікке қатысты тиімділікті едәуір арттыра алады, бұл жоғары қасиеттері бар жақсартылған материалдар, электронды және энергетикалық ақпаратты сақтау құрылғылары, датчиктер мен катализаторлар сияқты қосымшаларды қолдануға мүмкіндік береді.

Нанометрлік масштабтағы өлшемдерге сәйкес наноқұрылымдарды келесі үш топқа бөлуге болады:

- Нульмерлі (0D) наноқұрылымдар (кванттық нүктелер, нанобөлшектер немесе нанокластерлер);

- Бір өлшемді (1D) наноқұрылымдар (наноөткізгіштер, наноөзектер, нанотүтікшелер, нанofilдер немесе нанокабельдер);

- Екі өлшемді (2D) наноқұрылымдар (ультра жұқа пленкалар, көп қабатты пленкалар немесе супер торлар).

0D наноқұрылымдарымен салыстырғанда механикалық қасиеттер, оптикалық және электронды тасымалдау арасындағы байланысты, сондай-ақ 1D наноқұрылымдарының өлшемі мен өлшемін шектеу оңай. сонымен қатар, 1D жартылай өткізгіш наноматериалдары наноөлшемді электронды және фотонды құрылғыларды өндіруде белсенді компоненттер мен қатынастарға өте маңызды әсер етеді.

Осы уақытқа дейін 1D наноқұрылымы әдетте өзектерді, сымдарды, үлкен арақатынасы бар түтіктерді, сондай-ақ белдіктер мен түтіктерді сипаттау үшін қолданылады және наноөлшемді құрылғыларды өндіруде оның тартымды физикалық және технологиялық құндылығына байланысты негізгі зерттеу нүктесі болды. 1D наноқұрылымының радиалды диаметрі кейбір ұзындықтардан аз болған кезде (фононның еркін орташа жолы, жарықтың толқын ұзындығы, бор радиусы және т.б.) кванттық механиканың әсері өте маңызды болады. Беттің көлемге қатынасы мен екі өлшеудің шектелуіне байланысты нано сымдар сөзсіз тартымды электронды, магниттік және оптикалық қасиеттерге ие. Сонымен қатар, нано сымдарының арақатынасы өте үлкен болғандықтан, кванттық бөлшектерді (фотондар, фонондар, электрондар және т. б.) техниканың тиісті қосымшаларын жақсарту үшін нано сымдарын энергияны тасымалдау материалдарына тамаша үміткер ету үшін тікелей жүргізуге болады.

Бүгін 1D нанокұрылымдарды синтездеуге көптеген тәсілдер зерттелді. Эволюцияға негізінен екі негізгі кезең қатысады: шығу және өсу. Табиғатта 1D нанокұрылымы бар көптеген қатты материалдар жоғары анизотропты күйдегі кристаллография құрылымындағы байланыс арқылы басқарылады. Материалдар жалпы өсу жағдайларын, соның ішінде бу фазасының химиялық жауын-шашынын (CVD), ылғалды химиялық бағыттарды және шаблондарды құру әдістерін қажет етеді. Жіктеуде барлық заманауи тәсілдер "төменнен жоғары" және "жоғарыдан төмен" әдістеріне бөлінеді. Жаңа синтетикалық әдісті жасау үшін ең маңызды мәселе-нанокұрылымдардың мөлшерін, морфологиясын және біркелкілігін бақылау. Синтетикалық эффектілермен нанокұрылымдарды синтездеу әдісін жасау кезінде бір уақытта тиісті морфологияны (немесе пішінді), өлшемдер мен біртектілікті бақылау маңызды. 1D өсуінің нанокұрылымдарын алу үшін бірнеше химиялық әдістер әзірленді. Қазіргі уақытта жалпы алты түрлі стратегия:

- (1) микроқұрылымның мөлшерін азайту 1D,
- (2) нанокұрылымды өздігінен жинау 0D,
- (3) жабу реагентімен кинетикалық бақылау,
- (4) үлгіні бағыттау үшін пайдалану,
- (5) сұйықтық тамшыларын ұстап тұру, мысалы, бу-сұйық-қатты, және
- (6) анизотропты кристаллографиялық құрылымы бар Қатты денені бақылау.

ZnO – фотонды, өрісті эмиссиялық және сезімтал құрылғыларда кеңінен қолданылатын маңызды жартылай өткізгіштердің бірі. Сонымен қатар, ол ZnO кристалды өсу әдетін орнату арқылы өсіруге болатын нанорежимдегі морфологияның алуан түрін көрсетеді. Әр түрлі нанокұрылымдардың ішінде 1-D-ге бағытталған наноформалар ультракүлгін лазер, датчиктер, ультракүлгін жарық диодтары, далалық эмиссиялық дисплейлер, пьезоэлектрлік наногенератор және т. б. сияқты қосымшалар үшін өте маңызды. Біз нано сымдар, нано сымдар және нано тіректер сияқты әртүрлі 1-D наноформалардың жақсы тураланған массивтерін жасауға жұмсақ химиялық тәсіл жасадық. Барлық құрылымдардың микроқұрылымдық және фотолюминесценттік қасиеттері синтез параметрлерін өзгерту арқылы зерттелді және реттелді. Тураланған нанород массивтерінен өріс эмиссиясын зерттеу жоғары ток тығыздығы мен төмен қосу өрісін көрсетті. Бұл массивтер сонымен қатар өте күшті ультракүлгін және ақаулы сәулеленуді көрсетті. Бұл құрылымдарды тиімді ультракүлгін жарық диодтарын жасау үшін пайдалануға болады.

*ZnO/графен негізіндегі нанокөмпозиттер синтезі.* Графен бүкіл әлемдегі ғылыми және инженерлік салалардағы зерттеушілердің назарын аударды. Жартылай өткізгіш нанобөлшектер арасындағы будандастыруға тәуелді графен нанокөмпозиттерінің жаңашыл магниттік, каталикалық және оптоэлектрондық қасиеттері ерекше назар аударды [121,122]. Жартылай өткізгіш нанобөлшектер су ерітіндісінен ластаушы заттарды кетіру үшін бетінің ауданын көбейтетін графен қабаттары арасындағы күшті ван дер Вааль күштерімен бір графен парақтарын агрегаттауға қарсы тұрақтандырғыш ретінде қарастырылады. Осы себепті графен негізіндегі нанокөмпозиттерді алуға

қосымша күш пен жаңа тәсілдер қажет болды [122]. Ластаушы заттарды алып тастағанда жартылай өткізгіш графен құрылымының қасиеттерін жиі өзгертіп, фотокаталитикалық қосымшаларда өте белсенді болды [123].

Кадмий сульфидінің жұқа қабыршақтарын, нано - және Ультрадисперсті ұнтақтарын рентгенографиялық зерттеу кезінде олардың құрылымы CdS-тің белгілі кристалдық модификацияларымен сәйкес келмейтіні анықталды [82,83].

Қабықшалардың түрлері:

1) CdS пленкасы немесе ұнтақ - бұл кристаллиттердің немесе кубтық және алтыбұрышты фазалардың домендерінің қоспасы;

2) құрылымдық CdS бөлшегі ретсіз тығыз политиптің құрылымы болып табылады [84,111].

Трансмиссиялық электронды микроскопия әдістерін қолдана отырып, наностатациядағы кадмий сульфидінің құрылымы біркелкі емес екендігі анықталды. Нанобөлшектердің мөлшері Дебай формуласының есептеуіне сәйкес 2-8 Нм құрайды [86].

Н-алкандардың сұйық ортасында қолданылатын металл сульфидтерін [87] алу әдісімен салыстырмалы түрде төмен энергия шығындарын қажет ететін жоғары сапалы өнімдер алуға болады. Әдістің мәні металл сульфидтерін  $C_nH_{2n+1}$  шекті қатарындағы сұйық көмірсутектердің сулы емес ортасында тұндыру болып табылады, мұндағы  $n \leq 10$  реакция кезінде пайда болған күкірт сутегімен металл қосылыстарының өзара әрекеттесуі арқылы [88] жиналады.

Металл сульфидтерін алу әдістері: элементтерді синтездеу, күкіртсутекті пайдалану, құрамында күкірт бар қосылыстардың термолизін қолдану және әртүрлі металл қосылыстарын қалпына келтіру [83].

Таза өнімдерді алу өте қымбат. Синтез әдістерінің көп бөлігі күкірт сутегі газымен қолданылатын синтездерден тұрады, бірақ бұл экологиялық тұрғыдан қауіпті [90-92, 93].

Авторлар әзірлеген [88] экологиялық қауіпсіздік талаптарына жауап беретін сұйық н-алкандар ортасында металл сульфидтерін алу әдістерін қолдана отырып, салыстырмалы түрде төмен энергия шығындарымен жоғары сапалы өнімдер алуға болады. Металл сульфидтері сұйық көмірсутектердің сулы емес ортасында тұндырылады, ал реакция кезінде күкіртсутек түзіледі [95].

Металл сульфидтерін алудың бірнеше шарттары бар. Бірнеше айырмашылықтар бар: реагенттердің металл сульфидінің пайда болуымен әрекеттесуі полярлы емес еріткіштер ортасында жүруі мүмкін; өзара әрекеттесу механизмі иондық емес, молекулалық және радикалды тізбекті; металл сульфидтерінің "Жоғары температуралы" модификацияларының пайда болуы мүмкін [91,97].

Кадмий сульфиді кадмий трифторацетатының этилацетат пен метилметакрилат ортасында тиоацетамидпен химиялық өзара әрекеттесуімен синтезделеді [98-100].

Кадмий сульфидін композицияның негізгі металл модификаторы ретінде таңдау оның спектрлік люминесцентті қасиеттеріне негізделген. Кадмий сульфидінің физикалық қасиеттері 3-кестеде келтірілген [101].

3 – кесте. Кадмий (II) сульфидінің сипаттамасы

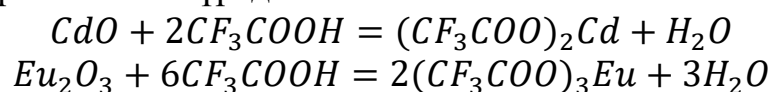
Материал	Ерігіштік өнімі	Кристалл тордың түрі	Иондық радиус $M^{2+}$ к.ч. 4, нм үшін
CdS	$7 \cdot 10^{-28}$	вурцит, сфалерит	0,099

Модельдік орта ретінде азполярылы этилацетатты таңдау оның физикалық сипаттамаларының (диэлектрлік тұрақтысы, диполь моменті) акрилатты мономерлердің сипаттамаларына (алкил), атап айтқанда полиметилметакрилат спектрінің оптикалық аймағында мөлдір мономер болып табылатын метилметакрилат сипаттамаларына жақындығына негізделген. Сондай-ақ, жұмыста мөлдір оптикалық полимерлердің бірі болып табылатын метилметакрилат және полиметилметакрилат қолданылады.

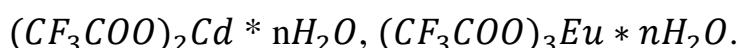
Метилметакрилат - метакрил қышқылының күрделі метил эфирі; хош иісті иісі бар түссіз, майлы сұйықтық, оңай буланып, тұтанады [102]. Метилметакрилаттың химиялық формуласы:  $CH_2 = C(CH_3) - COOCH_3$ . Метилметакрилатты акрил полимерлерін алу үшін қолдануға болады. Метилметакрилат плексигласс немесе люцит деп аталатын материалдар өндірісінде де қолданылады [103].

Металл трифторацетаттары тиісті оксидтердің сулы ортадағы трифторацет қышқылымен өзара әрекеттесуімен синтезделді [104] және деректерді қолдана отырып, ИҚ спектроскопия әдісімен анықталды [117]. Тиоацетамид қайта кристалдану арқылы қосымша тазартылады. Кадмий мен европий трифторацетаты қыздырғанда металл оксидтері мен трифторацет қышқылы арасындағы алмасу реакциясымен синтезделеді [109]. Өзара әрекеттесуден кейін ерітінділер су моншасында кристалды зат пайда болғанға дейін буланған [107].

Металл оксидтерінің трифторацет қышқылымен әрекеттесу реакциясы келесі теңдеулерге сәйкес жүреді:



Нәтижесінде композицияның ақ кристалды заттары алынды:

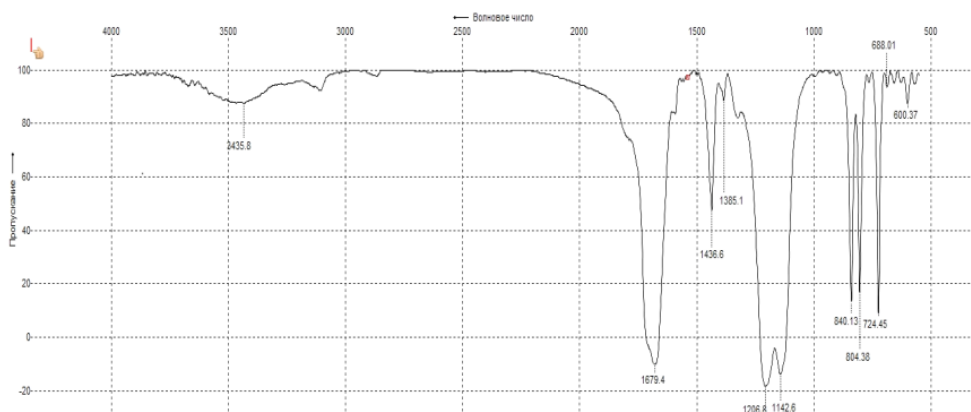


Синтезделген тұздар ИҚ спектроскопия әдісімен анықталған. Металл трифторацетаттарының ИҚ спектрлері  $4000 - 500 \text{ см}^{-1}$  толқындық сандар диапазонында Infracum FT801 спектрофотометрінде тіркелген.

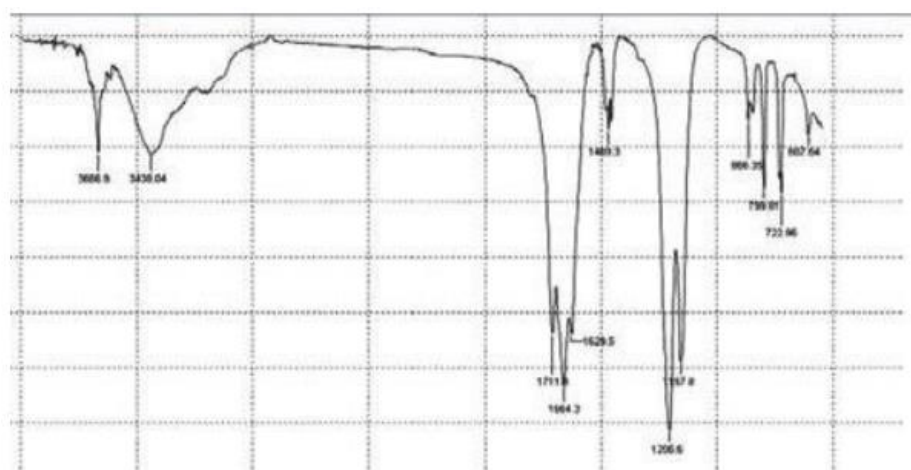
Зерттеу үшін үлгілер калий бромиді таблеткасындағы заттарды суспензиялау арқылы келесі әдіс бойынша дайындалды: 1 мг үлгіні 300 мг KBr-де ұнтақтайды және металл түрінде айтарлықтай қысылады. Кадмий, европий



трифторацетаттарының ИҚ спектрлері 1.6, 1.7-суреттерде келтірілген [112]. Спектрлік сигналдар 4-кестеде берілген [108, 109-111].



1.6-сурет – Кадмий трифторацетатының ИҚ спектрі, KBr таблеткасы



1.7-сурет – Еуропий трифторацетатының ИҚ спектрі, KBr таблеткасы

Кадмий трифторацетаттары мен лантанидтердің ИҚ спектрлерінде  $3700\text{ см}^{-1}$  –ден  $3000\text{ см}^{-1}$  –ге дейінгі спектрлік диапазонда су молекулаларындағы О – Н – байланыстардың валенттік ауытқуларына сәйкес келетін сіңіру жолақтары орналасқан. Бұл жолақтар орташа қарқындылықпен сипатталады, олардың максимумы  $3435\text{ см}^{-1}$  және  $3686\text{ см}^{-1}$  толқындық сандардың мәндеріне сәйкес келеді.

Алынған нәтиже синтезделген тұздардың құрамында кристалдану суының молекулалары бар екенін көрсетеді [113-115].

$1700 - 1600\text{ см}^{-1}$  аймағында карбоксил топтарының валентті асимметриялық тербелістеріне жауап беретін қарқынды сіңіру жолағы байқалады,  $\nu_{as}(COO^-)$ . Бұл жолақтың Максимумы  $1679\text{ см}^{-1}$  толқындық сандардың мәндеріне сәйкес келеді.  $1500 - 1400\text{ см}^{-1}$  спектрлік диапазонда карбоксил тобының симметриялы тербелістерінің жолағы көрінеді.

4-кесте. Кадмий, европий трифторацетаттарының ИҚ спектрлеріндегі сіңіру жолақтары

Металл спектрлеріндегі максимумдарының толқындық саны, $\bar{\nu}$ , $\text{см}^{-1}$	трифторацетаттарының сіңіру жолақтары	Жолақтарды жатқызу
$(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Eu}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	
3435	3436	$\nu(\text{O-H})$
1679	1751	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1436	1469	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1206	1206	$\nu_{\text{as}}(\text{C-F})$
1142	1137	$\nu_{\text{s}}(\text{C-F})$
840	868	■(C-C)
804	799	■(O-C-O)
724	722	■(C-F)
600	607	

Тұздар спектріндегі осы жолақтың максимумының орны  $1436 \text{ см}^{-1}$ ,  $1469 \text{ см}^{-1}$  толқындық сандардың мәндеріне сәйкес келеді.

4-кестеде кадмий, европий трифторацетаттарының ИҚ спектрлеріндегі сіңіру жолақтары максимумдарының жағдайы және спектрлік сигналдарды жатқызу жөніндегі деректер келтірілген [116].

Металл иондарымен модификацияланған кадмий сульфидінің ерітінділері коллоидты синтез арқылы алынған. Кадмий мен европийдің трифторацетаттарының тиоацетамидпен өзара әрекеттесуі этил ацетатында және метилметакрилатта қыздырумен жүргізілді. Металл тұздарының немесе олардың қоспаларының есептелген мөлшері пробиркада белгілі бір этил ацетат немесе метилметакрилат көлемінде ерітіліп, кейін белгілі бір көлемдегі тиоацетамид ерітіндісімен араластырылды. Алынған ерітінділер су ваннасында  $70 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада кадмий сульфидіне тән түс пайда болғанша қыздырылды. Содан кейін алынған коллоидты ерітінділердің уақыт бойынша тұрақтылығы зерттелді [117-118].

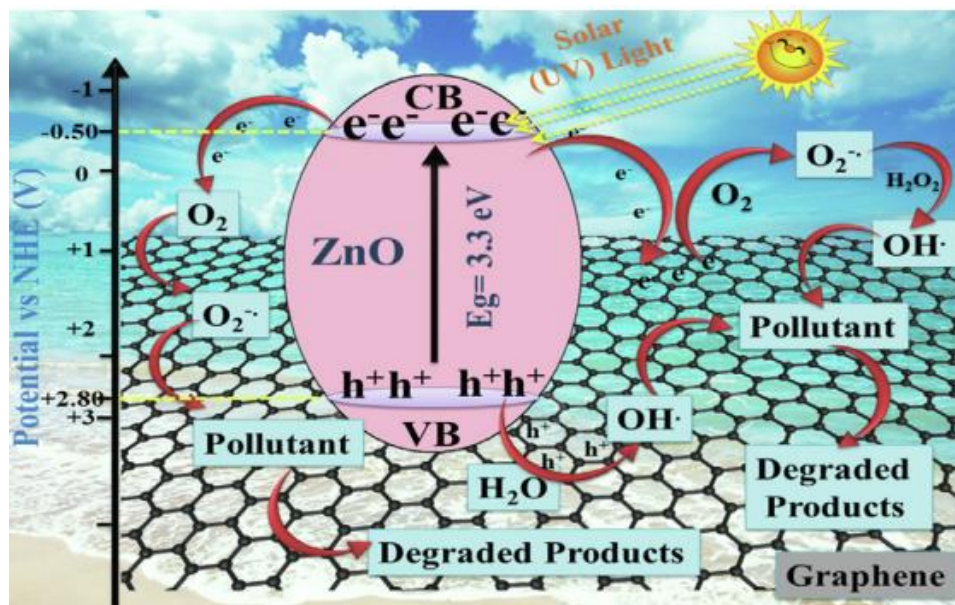
Полимерлі композициялар алу үшін метилметакрилат ортасында синтезделген тұрақты коллоидты ерітінділер қолданылды. Коллоидты ерітінділер су моншасында полимерлеудің бастамашысы ретінде бензойл пероксидінің қатысуымен  $60 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада тұтқыр күйге дейін қыздырылды. Содан кейін одан әрі полимерлеу үшін шыны кюветтер осы ерітінділермен толтырылды. Полимерленетін қоспалардың температурасы  $60 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  аралығында сақталды. Бір үлгінің полимерленуі бір тәулік бойы жалғасты [119].

*Графен бетіндегі мырыш оксидінің өсуі.* Сол сияқты ZnO/графен нанокөмір жасалды.  $\text{Zn}^{2+}$  иондары графен оксидінің бетіне түсіп,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада  $\text{NaNH}_4$  және  $\text{NaOH}$  қосып, ZnO нанобөлшектеріне (жартылай

өткізгіш нанобөлшектер) айналды және графен оксиді қалпына келтірілгеннен кейін графен/ZnO нанокөміршіні алды. Графен парақтарында өсірілген жартылай өткізгіш нанобөлшек ZnO мөлшері 10-20 нм аралығында болды, бөлшектердің мөлшері бойынша ұсақ таралуы болды [124]. Және т.б. ZnO/графен нанокөміршіні *in situ* қарапайым әдісімен алынған [125]. Классикалық процедурада графен ZnO/графеннің жұқа қабықтарын қалыптастыру үшін әйнек, SiO<sub>2</sub>/n-Si, кварц және полиэтилентерефталатпен бірге әртүрлі субстраттарға құйылатын қоспаның ерітіндісін алу үшін белгілі бір арақатынаста ZnO кванттық нүктелерімен араластырылды. Содан кейін субстраттарға адгезияны күшейту үшін пленка суды буландыру үшін 100°C температурада тазартылды және ZnO нанокөміршіні алу үшін ZnO кванттық нүктелерінің тұқымдарынан ZnO нано-ұстағыштарын *in situ* күшейту үшін мырыш нитратының ерітіндісіне батырылды. Соңында, ZnO-ның әлсіз нано-ұстағыштарын алып тастау үшін үлгіні бірнеше рет дистилденген сумен жуып тастады. ZnO nanoparticle-RGO нанокөміршіні желатинді негіздегі *in situ* гидротермалдық әдісі арқылы синтездеудің қарапайым әдісін зерттеді және жартылай өткізгіш нанобөлшек ZnO RGO-да жақсы диспергирленгенін түсіндірді [126]. ZnO-RGO нанокөміршіні 0,1 г Zn (Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O және әртүрлі GO коэффициенттерін қолдана отырып дайындалды, олар бөлме температурасында үздіксіз араластыру кезінде желатин ерітіндісіне нақты қосылды. Сонымен қатар, алынған қоспаға тамшылар арқылы NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O (25 мас.% ) рН 9,0–10,0 жеткенге дейін, кейіннен 30 минут бойы үздіксіз магнитті араластыра отырып, алынған қоспалар ZnO синтезі сияқты реакция уақытымен тефлонды футерлеумен (25 мл) тот баспайтын болаттан жасалған автоклавтарға тасымалданды. Соңында, алынған өнім деионизацияланған сумен жуылып, вакуумда 80°C температурада кептірілді. Беткі қабаттың ұлғаюы және көрнекті RGO электронды көлігі Көміршінінің фотокаталитикалық сипаттамаларын жақсартуға біршама оптимистік әсер етті. Сахатия мен Бадхулика электродтарда электроспиннинг және кейіннен ультракүлгін (УК) тану үшін қолдану арқылы бір графенді мырыш оксидінен (Gr-ZnO) нанокөміршіні *in situ* алудың жеңіл, бір сатылы әдісі туралы хабарлады [127].

ZnO-графен нанокөміршіні қолдану арқылы ластаушы заттардың фотокаталитикалық деградациясының мүмкін механизмі 1.8-суретте [130] көрсетілген. Фотогендік электрондар супероксидті анион радикалдарын (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) қалыптастыру үшін оттегімен (O<sub>2</sub>) әрекеттеседі. H<sup>+</sup> (тесіктердің) үлкен бөліну жылдамдығы су молекулаларымен (H<sub>2</sub>O) оңай әрекеттесіп, гидроксил радикалдарын (OH<sup>•</sup>) және электрондарды түзіп, O<sub>2</sub> реакциясымен супероксидті анион радикалдарын (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) түзеді. Алынған радикалдар ZnO-графен нанокөміршінінің бетінде адсорбцияланған ластаушы заттардың тозуына әкеледі. Электрон қабылдағышы және тасымалдаушысы ретінде графен қабаттарымен/парақтарымен электронды тасымалдаудың тәжірибелік прогрессиясы күн сәулесімен сәулелендірілген ZnO-графен нанокөміршінінің фотокаталитикалық деструктивті белсенділігін күшейтеді. Графен заряд тасымалдаушылардың ZnO нанобөлшектерінің (жартылай өткізгіш нанобөлшектер) бетіне рекомбинациясын болдырмайды, ал фотокаталитикалық

деградация қабілетін жақсарту ZnO жартылай өткізгіш нанобөлшектер және графен қабаттары арасындағы синергетикалық әсерге әкеледі, нәтижесінде ластаушы заттарды тиімді түрде жояды [128,129].



1.8-сурет – Ластаушы заттарды жоюға арналған ZnO/графен негізіндегі нанокөмірдің фотокаталитикалық механизмі

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТ ӘДІСТЕМЕСІ

Бұл тарауда жартылай өткізгіш материалдарды қалыптастырудың эксперименттік процедураларының егжей-тегжейлі сипаттамасы, сонымен қатар алынған үлгілерді зерттеудің сипаттамасы келтірілген. Негізгі эксперименттер ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS біркелкі жабындарды және нанокөмірлерді құрайтын ZnO нанокұрылымдарының 1D және 2D массивтерін алу әдістерін әзірлеуге бағытталған. Электрохимиялық әдіспен нанобіліктер, нанопластин және нанотүтікшелер түріндегі мырыш оксиді негізіндегі фотобелсенді материалдар. ZnO/CdS, ZnO/Ag, ZnO/Ag/ CdS нанокөмірлері ZnO құрылымын CdS тар жартылай өткізгішімен, сондай-ақ нано-өлшемді күміс бөлшектерімен безендіру әдістерімен иерархиялық түрде қалыптасады.

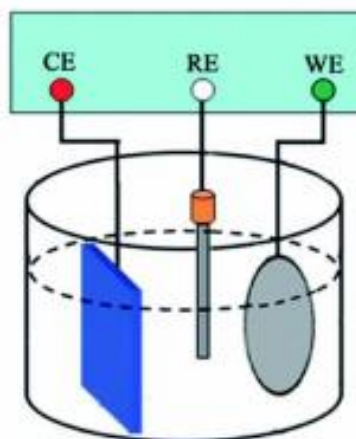
Барлық эксперименттік жұмыстарда химиялық таза коммерциялық реагенттер қолданылды.

### 2.1 Мырыш оксидінің төмен өлшемді қабаттарын синтездеу

Мырыш оксидінің 1D және 2D наноөлшемді массивтерін синтездеу электрохимиялық жолмен жүргізілді. Техника үш электрод ұяшығының жұмыс электродының функциясын орындайтын мөлдір өткізгіш субстраттың (ITO шыны) бетінде жұқа жабындарды қалыптастырудан тұрады. Қолдау және қарсы электродтардың функциясы сәйкесінше Ag/AgCl және платина фольгасымен орындалды. Электрохимиялық жасушаның схемалық бейнесі 2.1-суретте көрсетілген, мұнда CE-қарсы, RE-тірек және WE-жұмыс электродтары. WE және CE арасындағы қашықтық, сондай-ақ RE және CE арасындағы қашықтық 20 мм-ге тең болды. WE жұмыс электродының және RE тірек электродының арасындағы қашықтық 10 мм. электрохимиялық жасушаның сыйымдылығы 50 мЛ болды.

Тәжірибелік жұмыстар жүргізер алдында ITO пластиналары келесі ретпен тазартылды:

1. Сабынды сумен шаю;
2. Деионизацияланған сумен шаю (18MQ);
3. Ультрадыбыстық ваннада 15 минут бойы 96% этил спиртімен жуу;
4. Ультрадыбыстық ваннада ацетонда 15 минут бойы жуу;
5. Деионизацияланған сумен шаю (18mq).



2.1-сурет – ZnO наноөлшемді құрылымдарының электрохимиялық синтезін жүргізуге арналған электрохимиялық ұяшықтың схемалық бейнесі, мұнда CE-қарсы электрод, RE-тірек электрод және WE-жұмыс электрод

### 2.1.1 ZnO 2D Нанокұрылымдарының электрохимиялық синтезі

Мырыш оксидінің нанопласт массивтері сулы ерітіндіде синтезделеді. Мырыш тұздарының концентрациясы  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  электролитте 0.5M KCl қатысуымен 0,05M – 0,5M шегінде ауытқиды [100]. Эксперименттерді орындау кезінде электролит температурасы 50°C-тан 80°C-қа дейін сақталды. 0.8 –  $1 \pm 0,1$  В. Синтез уақыты 1-30 минут болды. Пластиналық құрылымдардың электрохимиялық тұндыруынан кейін алынған үлгілер тазартылған суда мұқият жуылып, муфта пешінде 500°C температурада 2 сағат бойы тазартылды.

### 2.1.2 Мырыш оксиді нанобіліктері мен нанотүтікшелерінің электрохимиялық синтезі

ZnO наноөткізгіштері үш электродты ұяшықта  $0,9 \pm 0,05$  В шегінде тұрақты теріс потенциал қолданылған кезде электрохимиялық синтезделді, 1D массивтерінің біркелкі жабындарының жауын-шашын концентрациясы 0,005M болатын мырыш нитратының көмегімен жүргізілді. мырыш оксидінің наноөткізгіштері 20 минут ішінде 50°C-ден 80°C-қа дейінгі температура аралығында жүргізілді.

Мырыш оксидінің нанотүтікшелерін қалыптастыру ZnO нанобіліктерін селективті өңдеу арқылы жүргізілді. Селективті маринадтау процесі үш электрод жасушасында потенциостатикалық режимде өтті. Жүйенің электролиті 0,05M  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  және 0.5M KCl бар ерітінді болды. Температура 70°C, уақыт 120 мин, қолданылатын кернеу 1 В.

Синтез жүргізгеннен кейін үлгілер тазартылған суда жуылып, 500°C температурада муфта пешінде тазартылды.

## 2.2 ZnO нанокұрылымдарының бетіндегі CdS нанобөлшектерін синтездеу

ZnO/CdS нанокөпбөлімді материалдары ZnO массивтеріне кадмий сульфидінің жұқа қабаттарын жағу арқылы алынады. Соңғысының синтезі 2.1.1 және 2.1.2 бөлімдерінде сипатталған. ZnO матрицасына жұқа CdS пленкаларын тұндыру екі тәуелсіз жолмен жүзеге асырылды. Бірінші тәсіл жұмыста сипатталған LbL қабатты адсорбция әдісі ретінде белгілі [131,132]. LbL әдісіне сәйкес ZnO матрицасы бар өткізгіш шыны табақ дәйекті түрде төрт контейнерге батырылды:

- 1) катиондары бар су ерітіндісі  $\text{Cd}^{2+}$  (5 мМ  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ );
- 2) иондалған су;
- 3) құрамында аниондары бар су ерітіндісі  $\text{S}^{2-}$  (5 мМ  $\text{Na}_2\text{S}$ );
- 4) иондалған су.

CdS жабындарын қабаттарға жинау үшін пайдаланылатын автоматтандырылған қондырғы 2.2-суретте көрсетілген.



2.2-сурет – LbL құрастыру үшін фотографиялық сурет орнату

Nadetch Innovation өндірген LbL құрастыру автоматтандырылған қондырғысының жұмыс тәртібі келесі параметрлерге сәйкес эксперименталды түрде таңдалған:

- субстраттың ерітіндіге батыру жылдамдығы 50 мм/мин құрайды.
- ерітіндіден субстратты алу жылдамдығы 10 мм/мин.



- әр түрлі ерітінділері бар ыдыстар арасындағы субстраттың радиалды қозғалу жылдамдығы  $10^\circ/\text{сек}$ .

Оңды ZnO матрицасымен батыру кезінде бірінші сыйымдылыққа мырыш оксиді наномассивтерінің бетіне кадмий иондарының адсорбция реакциясы жүрді. Сүңгу уақыты 10 секунд болды. Осыдан кейін үлгілер деионизацияланған суда жуылады, екінші контейнерге 20 секунд батырылады. Бұл қадам мырыш оксиді массивтерімен әлсіз байланысқан артық кадмий иондарын кетіру үшін қажет. Кадмий сульфидінің түзілуіне үлгіні адсорбцияланған кадмий иондарының қабаты бар  $S^{2-}$  катиондары бар контейнерге 10 секунд ішінде батыру арқылы қол жеткізілді. Осыдан кейін үлгілер деионизацияланған суда жуылады, екінші контейнерге 20 секунд батырылады. Осылайша, ZnO құрылымдарының массивтерінде CdS бірінші қабаты пайда болды. ZnO бетіндегі CdS тұндырылған жабынының қалыңдығы батыру циклдерінің санымен басқарылды.

ZnO/CdS құрылымының core/shell нанокомпозиттерін қалыптастырудың екінші әдісі spin-coating әдісімен жүргізілді. Ол үшін 96% этил спиртінде ерітілген 0.2M  $CS(NH_2)_2$  және 0.2M  $Cd(NO_3)_2 \times 9H_2O$  алдын ала дайындалған қоспасы кадмий сульфидінің зат тасымалдаушысы ретінде пайдаланылды. Айналдыру процесі 2000 айн/мин жылдамдықпен айналатын үстелде оның бетіне мырыш оксиді массивімен бекітілген субстратпен жүргізілді. Жұқа CdS пленкасын қалыптастыру 0.2M  $CS(NH_2)_2$  және 0.2M  $Cd(NO_3)_2 \times 9H_2O$  алдын-ала айналмалы субстратты мөлшерлеуден кейін басталды. Бір қабаттың қалыптасу уақыты 5 минутқа тең болды. Айналдыру процесі бөлме температурасында жүргізілді. Қабаттардың адсорбциясынан кейін артық реагентті кетіру үшін үлгілер тазартылған суда жуылды. Адсорбцияланған реагенттердің CdS қабаттарына ауысуы үлгіні ауада  $130^\circ\text{C}$  температурада 30 минут қыздыру арқылы қол жеткізілді. Соңғы фильм сары түспен боялған.

### 2.3 ZnO/Ag/CdS нанокомпозиттерін синтездеу

Күміс нанобөлшектері мырыш оксидінің бетіне электрохимиялық әдіспен тұндырылған. Күміс нанобөлшектерін қалыптастыру 2 минут ішінде  $97-100^\circ\text{C}$  температурада 0.001 M күміс нитратының және 0.038M натрий цитратының сулы ерітіндісінен гидротермалдық тәсілмен жүргізілді. Күміс нитратының сулы ерітіндісі қайнатылды, содан кейін 0.038M концентрациясы бар натрий цитратының сулы ерітіндісі тез қосылды. Реагенттерді араластырғаннан кейін ерітінді сары түсті болды. Синтез  $97^\circ\text{C}$  температурада 2 минут ішінде жүргізілді. Синтез аяқталғаннан кейін қыздырылған ерітінді термостатталатын май салқындатқышы орналастырылды, оның температурасы  $(-5)^\circ\text{C}$  аралығында сақталды, синтез ұзақтығы 5 минуттан асқан кезде күміс нанобөлшектердің агрегациясына байланысты ерітінді бұлтты болды. Синтез температурасының жоғарылауы коллоидты ерітіндіде күміс нанобөлшектердің пайда болу жылдамдығының артуына әкеледі. ZnO/Ag композиттік материалдары 1-2 минут ішінде  $1 \pm 0,1$  В теріс кернеу қолданылған кезде күміс нанобөлшектерді ZnO массивтеріне [133] электр тұндыру арқылы алынды,



содан кейін үлгілерді деионизацияланған суда жуады. ZnO массивтерін күміс нанобөлшектермен безендіргеннен кейін, 2.2-бөлімде егжей-тегжейлі сипатталған LbL әдісімен CdS қабаттарын тұндыру жүргізілді.

## 2.4 Алынған үлгілерді талдау үшін пайдаланылатын жабдық

Электрохимиялық әдістермен, сондай-ақ spin coating және LbL әдістерімен алынған үлгілердің морфологиясы мен элементтік құрамы тікелей вольфрам катоды бар JSM-6490 LA (JEOL) және MIRA 3Imu (Tescan, Чехия) электронды растрлық микроскоптарының көмегімен зерттелді (2.3-сурет). Композицияны микронды талдау сканерлеуші электронды микроскоптардың энергодисперсиялық приставкаларымен жүргізілді. Электронды микроскопия-бұл субмикрон мен нанометр ауқымында кескіндер жасауға мүмкіндік беретін қуатты аспаптық негіз. Негізгі электронды сәуле қыздырылған вольфрам жіптерімен немесе өріс шығаратын мылтықпен шығарылады және әдетте 1 - ден 30 кВ-қа дейінгі кернеуді қолдану арқылы жеделдетіледі. электромагниттік линзалардың болуы сәуленің үлгіні нанометр диапазонындағы дақ мөлшеріне бағыттауға әкеледі. Электрондық сәуле үлгіге енген кезде сіңіру, шашырау және зерттеу сияқты бірнеше процестер жүреді. Алынған үлгілердің беткі морфологиясын зерттеу қайталама электронды детектордың мәліметтерін талдау кезінде жүргізілді. Екінші электрондар жеткілікті жоғары энергиясы бар құлаған сәуленің электрондары үлгіге түскен кезде пайда болады. Екінші электрондардың энергиясы өте аз (<50 эВ) болғандықтан, сіз тек материалдың беті туралы ақпарат ала аласыз. Кері шашыраған және дифракцияланған электрондарды да анықтауға болады (мұндай электрондар бастапқы энергияның тек 20-40% жоғалтады), бірақ олар әртүрлі дифракциялық бұрыштарда көрінеді. Артық энергияны энергия дисперсиялық рентген спектроскопиясында (EDX) қолданылатын тән рентген сәулелерін шығару арқылы теңдестіруге болады. Электрондар камераның ПЗС көмегімен немесе флуоресцентті экранда анықталады.

Алынған үлгілердің фазалық құрамы мен кристалды құрылымын X'pert PRO (PANalitical, Германия) рентгендік дифрактометр 2.4-суретте көрсетілген. Кристалдық тор дегеніміз-кеңістіктегі Атомдардың тұрақты үш өлшемді таралуы, материалдың сипатына байланысты өзгеретін  $d$  қашықтықта бір - бірінен бөлінген параллель жазықтықтардың қатарларын қалыптастыру, кез-келген кристалды өзінің  $d$  интервалымен анықтауға болады. XRD кристалды қасиеттерді анықтауда және бағалауда маңызды рөл атқарады және үлгіні талдаудың белгілі және бұзылмайтын әдістерінің бірі болып табылады. Кристалды талдау кезінде алынған XRD спектрі кристалдың негізгі элементар жасушасының пішіні мен мөлшеріне байланысты [134-138], сондықтан материалдың қасиеттері оның құрылымына өте тәуелді. Мысалы, тригональды құрылымдағы HgS-тыйым салынған  $E_g = 2,0$  эВ аймағы бар жартылай өткізгіш, бірақ мырыш тәрізді модификацияда ол  $E_g = 0,5$  эВ болатын жартылай өткізгішке айналады. Сондықтан оны синтездегеннен кейін материалдың құрылымын анықтау маңызды. Материал рентгендік толқын ұзындығының

монохроматикалық сәулеленуімен сәулелендірілген кезде, Сәуле материалдың атомдарымен шашырайды, бұл жоғары қарқындылықпен дифрагирленген жарықтың пайда болуына жол бермейді. Кеңістіктегі шашыраңқы жарық қарқындылығының таралуы материалдағы атомдардың орналасуымен байланысты. Егер жарықтың толқын ұзындығы  $\lambda$ -ға тең болса және түсу бұрышы  $\theta$ -ге тең болса, онда конструктивті кедергі құлау сәулесінен  $2\theta$  бұрышта байқалады, сондықтан Брэгг бойынша дифракция теңдеуі келесідей болады:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

мұндағы  $d$ -жазықтықтар арасындағы қашықтық,  $n$  - дифракциялық тәртіп. Айта кету керек,  $d$ -жазықтықтар арасындағы қашықтық оның Миллер индекстерімен байланысты, өйткені құлаған жарықтың толқын ұзындығы эксперименттен белгілі және өлшенеді, содан кейін жазықтықаралық қашықтықты есептеуге болады, ал дифракциялық шыңды Миллер жазықтықтарының индекстерінің көмегімен индекстеуге болады. Ұнтақты дифракция стандарттары жөніндегі біріккен комитет (JCPDS) бірнеше мың кристалды заттардың дифракциялық мәліметтеріне ие. Тордың параметрлері белгілі бір зат үшін ерекше болғандықтан, шыңның позицияларын (іздеу/сәйкестік) мәліметтер базасымен салыстыру материалдарды анықтауға көмектеседі. Әдетте XRD-де  $\text{Cu-K}\alpha$  сәулеленуі  $\alpha=0,154$  нм болатын жарық ретінде қолданылады.



2.3-сурет – Фото СЭМ JSM-6490 LA (JEOL)



2.4-сурет – Фоторентген-дифракциялық анализатор X'pert PRO

Құрылған жұқа пленкалардың оптикалық өткізу спектрлері Specord® plus (Analytik Jena) Қос сәулелі UV/Vis спектрофотометрімен өлшенеді, зерттелетін үлгі үшін ұяшықтың орналасуы детектордың алдында орналасқан, бұл Бұлтты үлгілерді талдауға мүмкіндік береді (2.5-сурет). UV/Vis спектрофотометриясы көп жағдайда бұзылмайтын құрал болып табылады және әдетте оптикалық қасиеттерді зерттеу үшін үлгілердің аз мөлшерін қажет етеді. Ультракүлгін спектрометр электронды өтулерді зерттеу және молекулалардың электронды күйін анықтау үшін қолданылады. Ультракүлгін көрінетін спектрометрлерде жарық сәулесі жартылай айна арқылы екіге бөлінеді; сәуленің жартысы үлгіні қамтитын мөлдір ұяшық арқылы, ал екінші жартысы (анықтамалық сәуле) үлгіні жоқ бірдей ұяшық арқылы бағытталады.



2.5-сурет – Фото УК-көрінетін спектрофотометр Specord® plus

Үлгілердің вольтамп сипаттамалары жарық болмаған жағдайда және жарық болған кезде үш электрод ұяшығындағы Ellins P-2X потенциостат/гальваностат потенциостатикалық әдіспен өлшенді. Жарық көзі ксенон шамы болды, оның сәулелену спектрі күн бетінің орташа температурасына сәйкес келетін шамамен 6000K температураға дейін қыздырылған дененің сәулелену спектрімен бірдей болды. Жасушаның жұмыс істейтін электродтары синтезделген үлгі болды, платина Фольгасы және Ag/AgCl анти-поқты және тірек электродтары болды. Фотоанодқа электромагниттік сәулеленудің әсерінен жасуша арқылы өтетін токтың тығыздығы жүйенің жұмыс электродына электромагниттік сәулеленудің үзіліссіз берілуімен өлшенді. Синтезделген потенциостат/гальваностат жабындарының электрлік сипаттамаларын өлшеудегі негізгі ерекшеліктерге мыналар жатады:

- \* 6 ток диапазоны
- \* 1 потенциал диапазоны ( $\pm 5V$ ):
- \* 100 пА дейінгі ток рұқсаты;
- \* 180 мкВ потенциалы бойынша рұқсат;
- \* 10-ға тең ең аз ұсынылған жұмыс тогы;
- \* 2, 3, 4 электрод тізбектері бойынша қосылу;
- \* Барлық эксперименттік деректер үшін кірістірілген ұшпайтын жад;
- \* Кіріктіріме функциялары мен тораптары өздігінен көрсеткіш диагностикасы.

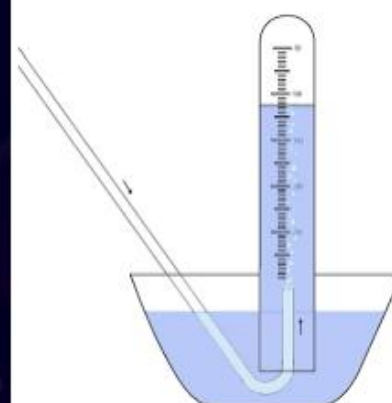
Жұмыста алынған фотоанидтердің тозу дәрежесі RedOx реакцияларына дейін және одан кейін RES ұяшығының жұмыс ерітінділерінің электр өткізгіштігін салыстыру арқылы өлшенді. Фотонод материалы электролитте еріген кезде ерітіндінің өткізгіштігі қосымша иондардың пайда болуына байланысты өзгереді деп саналады. Жұмыс ерітінділерінің электр өткізгіштігін өлшеу S30 кондуктометриялық электродты электролитке батыру арқылы жүзеге асырылды (2.6-сурет) ерітінділердің электр өткізгіштік деңгейінің мәндері дисплейге шығарылады. Кондуктометрдің негізгі параметрлеріне мыналар жатады:

- өлшеу диапазоны УЭП -0.01 мкСм /см .. 500 мСм/см;
- УЭП бойынша дискреттілік-0.01 мкСм /см...1мСм/см;
- Автоматты калибрлеу (буферлік ерітіндіні тану);
- Автоматты температуралық өтемақы.

Бөлінетін газ көлемін өлшеу волюметриялық әдіспен жүргізілді. Фотоэлектрохимиялық ұяшығында пайда болғаннан кейін (2.7 а-сурет), сутегі су толтырылған және науа арқылы аударылған бюретте жиналды. Бюретка 0,10 см<sup>3</sup> аралықпен калибрленген. Фотоэлектрохимиялық реакция нығыздағыш резеңке тескішпен жабдықталған үш тамақ колбасында, бірақ волюмерлі қондырғыда газ жинауға мүмкіндік беретін түтікте жүргізілді (2.7 б-сурет).



2.6-сурет – S30 кондуктометрiнiң суретi



2.7-сурет – а) ФОТОИНДУКЦИЯЛАНҒАН судың ыдырауына арналған PEC ұяшықтары; б) волномериялық қондырғының схемалық бейнесі

### Тарауға қорытынды

Мырыш оксиді мен ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS құрылымдарының 1D және 2D синтезі бойынша тәжірибелік жұмыстарды жүргізудің қарапайым және тиімді әдістері таңдалған: электрохимиялық тәсіл, spin-coating, LbL қабаттарын қабатпен жағу техникасы және гидротермиялық және электрокоагуляциялық комбинациясы.

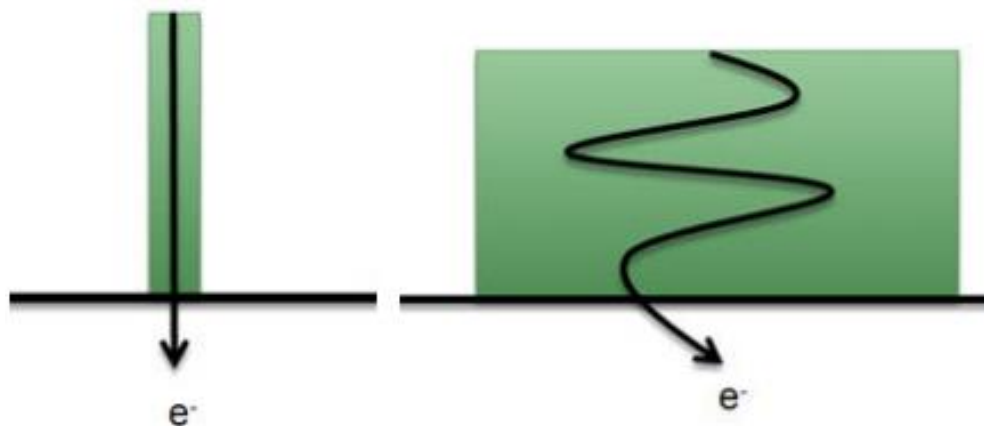
### **3 СИНТЕЗДЕЛГЕН ЖӘНЕ ИЕРАРХИЯЛЫҚ БЕЗЕНДІРІЛГЕН ZnO МАССИВТЕРІНІҢ МОРФОЛОГИЯСЫ**

Бұл тарауда негізгі нәтижелер және оларды талқылау келтірілген. 3.1 және 3.2-бөлімдерде ZnO құрылымдарының 1D және 2D морфологиясына электрохимиялық синтездің негізгі параметрлерінің әсері қарастырылады. Айта кету керек, мырыш оксидінің нанокұрылымы негізінде жасалған фотанодтар тұрақты фотокликтерді көрсетті. 3.2-бөлім 1D және 2D ZnO матрицасындағы CdS тұндырылған қабаттарының сипаттамаларын келтіріледі. 3.3-бөлімде жарық әсерінен судың ыдырау реакциясын жүргізу кезінде фотоэлектрохимиялық ұяшық анодының ФОТОКОРРОЗИЯЛЫҚ тұрақтылығын арттыру үшін ZnO/Ag/CdS нанокөмпозиттерін пайдалану көрсетілген.

#### **3.1 Электрохимиялық әдіспен тұндырылған нанобіліктер мен мырыш оксидінің нанотүтікшелерінің қасиеттері**

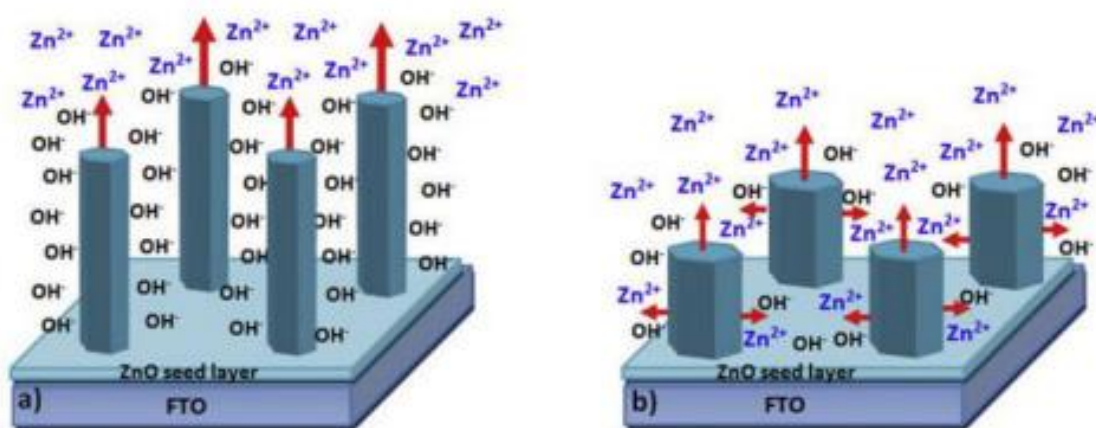
Жартылай өткізгіш материалдардың 1D құрылымдары олардың негізінде фотокатализаторларды құру тұрғысынан ерекше қызығушылық тудырады. Бір өлшемді құрылымдарда заряд тасымалдаушыларының жолы 2D және 3D материалдарымен салыстырғанда түзу бағытқа ие деп саналады (3.1-сурет). Сондықтан, 1D құрылымдарында электрондар мен тесіктердің материалдың бетіне қарай жылжуының жоғары деңгейі бар деп болжауға болады. Демек, ZnO NRs синтездеу әдістерін әзірлеу және ZnO нанобілік және нанопластина негізіндегі жүйелердегі электронды көлікті эксперименттік салыстыру ерекше қызығушылық тудырады. Әдебиеттерден электрохимиялық тәсілмен жасуша электролитіндегі мырыш иондарының төмен концентрациясының еруі ZnO наноөткізгіштері мен нанотехникаларын қалыптастырудың негізгі факторы екендігі белгілі [139]. Электролиттегі  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  концентрациясы төмен болған кезде, иондар ол бетіне адсорбцияланған (0001)  $Zn^{2+}$  иондарымен біріктіріліп, нәтижесінде  $Zn(OH)_2$  түзіліп, одан әрі ZnO фазасына өтеді. С осі бойымен мұндай өсу ZnO-ның 1D-нанокұрылымдарын қалыптастыруға мүмкіндік береді [140] (10317-10321 бет). Вюрцит типінің алтыбұрышты құрылымындағы ZnO кристалын С осі бойымен кезекпен орналастырылған төрт реттік үйлестірілген  $O^{2-}$  және  $Zn^{2+}$  иондарынан тұратын бірнеше ауыспалы жазықтық ретінде қарастыруға болады [141], онда қарама-қарсы  $Zn^{2+}$  иондары оң терминацияланған (0001) және теріс зарядталған  $O^{2-}$  иондарын шығарады, терминалды (0001) полярлы беттер, сәйкесінше, с осі бойымен торлы индукцияланған диполь моментін құратын электростатикалық күш ерітіндідегі теріс иондарды оң полярлы бетке (0001) тартады, бұл кристалдың с осі бойымен анизотропты өсуіне мүмкіндік береді.





3.1-сурет – 1D (сол жақта) және 2D (оң жақта) құрылымдардағы электрондық көліктің схемалық көрінісі

ZnO нанокұрылымдарын қалыптастыру кезінде жұмыс электродына  $\text{OH}^-$  және  $\text{Zn}^{2+}$  жауын – шашын  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ерітіндісіне негізделген, ол мырыш пен оттегінің қос прекурсоры ретінде әрекет етеді [142]. Осылайша, ZnO нанокұрылымдарын синтездеу үшін электролиттік ерітіндідегі аниондар өлшемді сипаттамаларға (ені мен ұзындығына) тиімді әсер етеді. Tena-Zaega авторлармен бірге  $\text{Zn}^{2+}$  немесе  $\text{OH}^-$  генерациясының диффузиясымен басқарылатын 1D ZnO екі түрлі электрлік тұндыру режимі бар деген қорытындыға келді. Егер  $\text{Zn}^{2+}$  диффузиясы  $\text{OH}^-$  иондарының түзілу жылдамдығына қарағанда әлдеқайда баяу болса, nano-ұстағыштардың өсуі негізінен бойлық ось бойымен жүреді (3.2 a-сурет). Осы екі процестің жылдамдығы бірдей болған кезде өсу бойлық және көлденең ось бойымен жүреді. (3.2 b-сурет) [143].

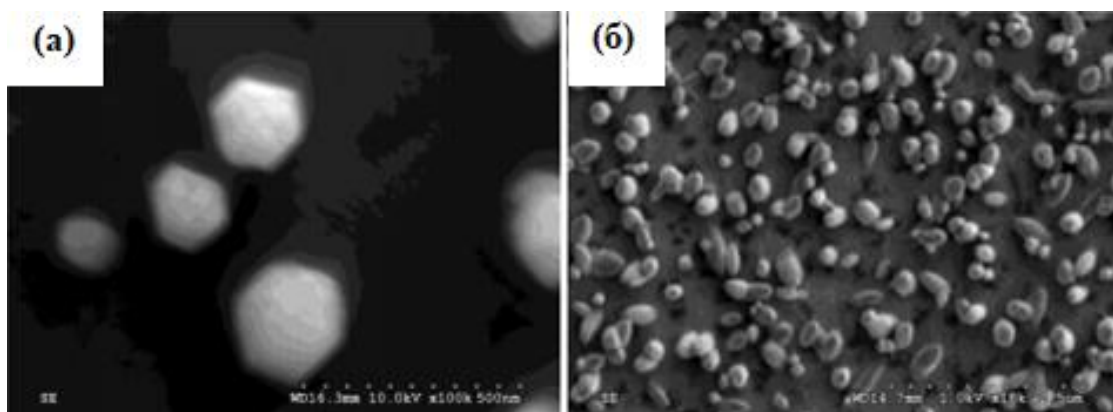


3.2-сурет – Нитрат негізіндегі ерітінділерден электрлік тұндыру арқылы ZnO NRs (нанобілік) өсу механизмінің схемалық көрінісі: (a)  $\text{Zn}^{2+}$  диффузиясы тұзуден әлдеқайда баяу  $\text{OH}^-$ ; (б) генерация жылдамдығы  $\text{OH}^-$  және  $\text{Zn}^{2+}$  диффузиясы бір тәртіпте

Жұмыстың авторлары жүргізген салыстырмалы талдау [127] тұқым қабаты бар мырыш оксиді шыбықтарының массивтерін электрмен тұндыру және онсыз морфологияда аз ғана өзгеріс болды. Сондықтан мырыш оксиді

құрылымдарының 1D электрохимиялық жауын-шашыны субстратқа ZnO тұқым қабатын алдын-ала қолдануды қажет етпейді, бұл энергия шығынын едәуір азайтады және қажетті массивтерді қалыптастыруға бағытталған синтез процедураларын жеңілдетеді.

Электрохимиялық әдіспен синтезделген үлгілердің морфологиясы электролиттегі мырыш иондарының концентрациясына және реакцияның температурасы мен ұзақтығы сияқты синтез параметрлеріне айтарлықтай тәуелді екендігіне сүйене отырып, ZnO NRs электрохимиялық тұндыру параметрлерін өңдеу негізінен электролит ерітіндісіндегі мырыш иондарының концентрациясы өзгерген кезде және қолданылатын потенциалдың мәні болған кезде жүргізілді. Электрохимиялық жүйенің потенциалының қажетті мәнін таңдау (-0,8)В-дан (-1,3)В-ға дейінгі кернеу қолданылған кезде жүргізілді,  $Zn^{2+}$  иондарының концентрациясы 0,0025М құрады. Потенциалды электрохимиялық ұяшыққа бергеннен кейін субстрат бетінде кристаллиттердің өсуі байқалады. 1D ZnO кристалдану орталықтарының қалыптасуын зерттеу синтез кезінде 2 минут ішінде жүргізілді. 3.3 (а) суретте (-0,8)В потенциалы кезінде синтез уақыты 120 секунд болған үлгінің беткі қабатының СЭМ суреті берілген.



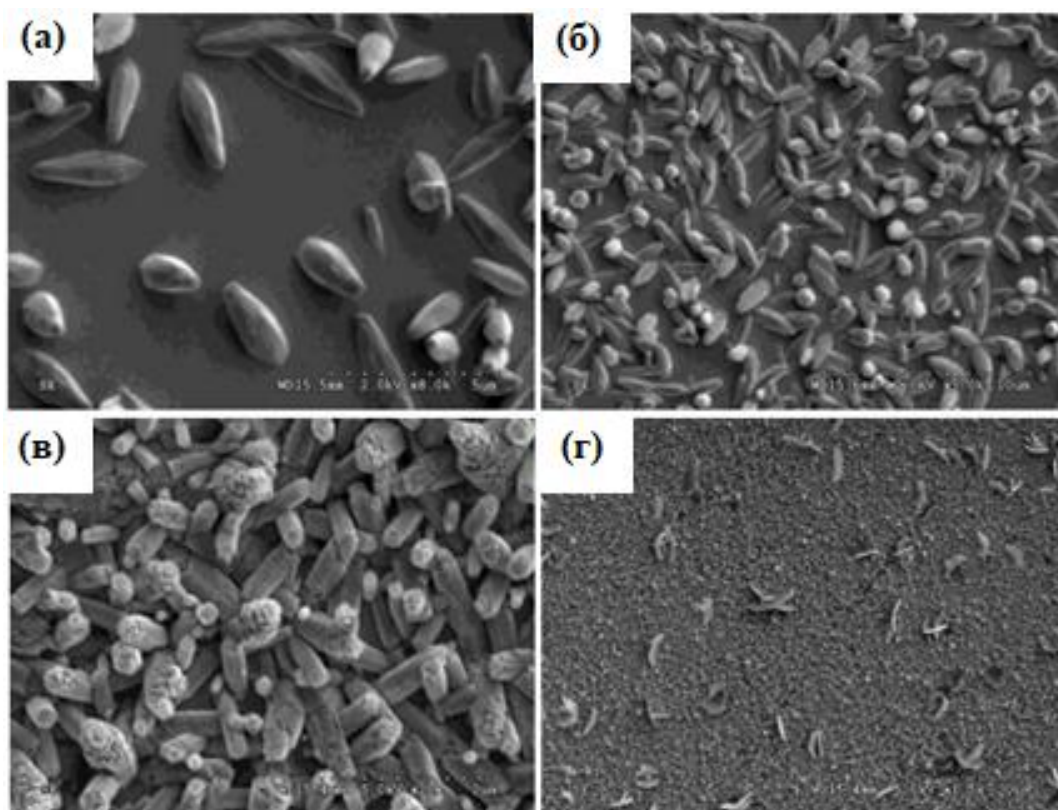
3.3-сурет – Нанокристаллиттердің микрографиялық бейнесі: а) 30 минуттық жауын-шашын кезінде 0,0025М  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  тең мырыш тұздарының концентрациясын пайдалана отырып синтезделген ZnO; б) нано ұстағыштарының электрохимиялық синтезінің 2 минут ішінде алынған

Суреттен көрініп тұрғандай, синтездің алғашқы минуттарында алтыбұрышты нанокристаллиттер пайда болады, олардың бойлық мөлшері 150-ден 200 нм-ге дейін, ал субстрат бойынша кристаллиттердің таралуы 50-500 нм аралығында болады. ITO әйнегіндегі ZnO нанокристаллиттерінің сирек кездесетін түзілімдері ZnO кристалдану ядроларының айналасындағы электролиттің сарқылуына байланысты деп болжаймыз. Бұл өсу кезінде ZnO кристаллиттерінің ядролары электролиттен иондарды сіңіреді, бұл оның айналасындағы белгілі бір радиустың сарқылуын тудырады. Сарқылудың осы аймағында энергетикалық тұрғыдан аз қолайлы аудандардағы кристалдану орталықтарының электролит концентрациясы. ZnO кристаллиттерінің түзілу тығыздығын арттыру үшін иондардың концентрациясын арттыру қажет,



өйткені сарқылу байқалады электролит концентрациясы мырыш емес немесе қолданылатын потенциалдың жоғарылауы.

Сонымен, қолданылатын потенциалдың жоғарылауымен ZnO кристалдарының пайда болуы үшін аз қолайлы аймақтар алынуы мүмкін, өйткені жұмыс электродына электростатикалық тартылған иондардың концентрациясы артады. Бұл өсу орталықтарының жалпы санын арттырады және ZnO құрылымдарымен субстраттың беткі қабатының тығыздығын арттырады [128].

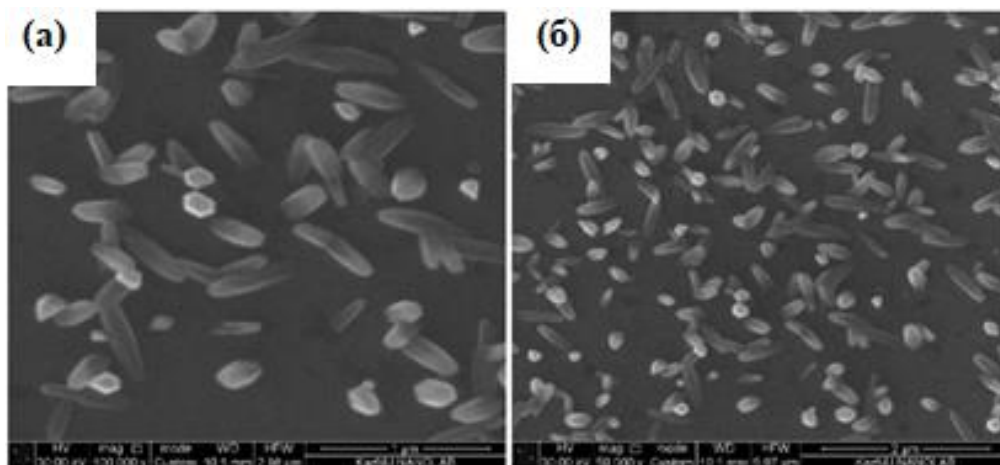


3.4-сурет – Синтезделген 1D ZnO құрылымдарының беттік морфологиясының СЭМ кескіні:  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O = 0.001M$ ,  $U = (0.8)V$ ;  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O = 0.01M$ ,  $U = (1)V$ ;  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O = 0.01M$ ,  $U = (1.2)V$

Синтез уақытын 10 минутқа дейін арттыру нәтижесінде синтездің қалған параметрлері бұрынғы мәндерде сақталған кезде үлгі бетінің морфологиясы айтарлықтай өзгереді (3.3 б-сурет). Синтез уақыты өзгерген кезде субстрат бетіндегі төмен өлшемді заттардың таралу тығыздығы айтарлықтай өзгермейді деп ойлаймыз. Бұл 1D өсуі синтездің бастапқы кезеңдерінде қалыптасқан бөлшектерде жалғасатындығына байланысты. Сонымен қатар, құрылымдардың таралу тығыздығының мәні түзілімдердің көлденең өлшемдерінің ұлғаюының әсерінен ғана артуы мүмкін. Концентрацияның жоғарылауымен  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ -ден 0.01M-ге дейін 10 минуттық синтезде құрылымдардың өсу қарқыны артады (3.4 а-сурет). Сонымен қатар, субстрат бетіндегі төмен өлшемді заттардың таралу тығыздығы өзгерген жоқ. Қолданылатын потенциалдың мәнін 0.9V-ге дейін 0.01M-ге дейін арттыру құрылымдардың

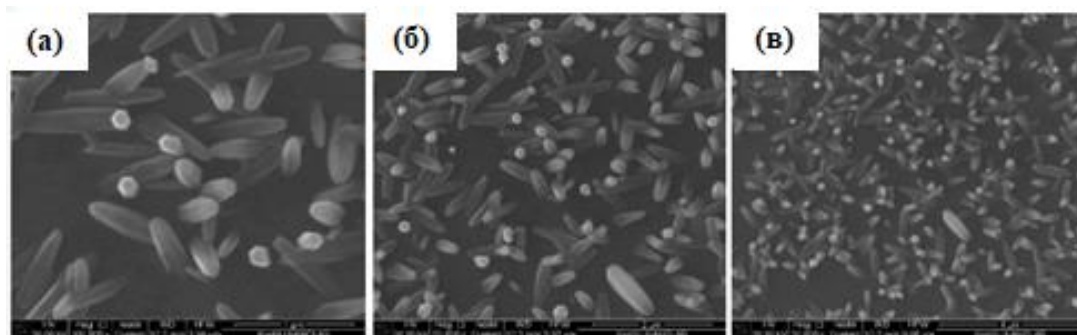
пайда болуына әкелді, олардың беті бойынша таралуы тығыздалды, бірақ пішіні өзгерген жоқ (3.4 б-сурет).

Жұмысшы және каломель электродтары арасындағы потенциал (-1.2)В-дан жоғары ұлғайған кезде қалыңдатылған борпылдақ құрылымдар пайда болады (3.4 в-сурет). Борпылдақ беттері бар ZnO құрылымдарының пайда болуын электролитте хлордың болуымен де түсіндіруге болады, оның көзі KCl болып табылады. KCl бар қатарда әлеуеттің ұлғаюы тек ұзартылуға ғана емес, сонымен қатар 1D ZnO-ның кеңеюіне де алып келеді. Осылайша, электролиттегі хлорид мөлшері ZnO құрылымдарының бүйірлік өсуін дамытады. Бұл сонымен қатар [0001] өсуіне ықпал ететін OH<sup>-</sup> иондар санының азаюымен, сондай-ақ бүйір бетінің бұлыңғырлануымен түсіндіріледі [144]. Қопсыту аморфизмнің белгілі бір дәрежесін көрсететіндіктен, олармен құрылымдар фотоэлектрохимиялық жүйелерінің фотоанодтарын жасау үшін қолданылмады.



3.5-сурет – 5 минуттық электрохимиялық синтез нәтижесінде өсірілген ZnO өзектерінің СЭМ бейнесі, 0,001M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O

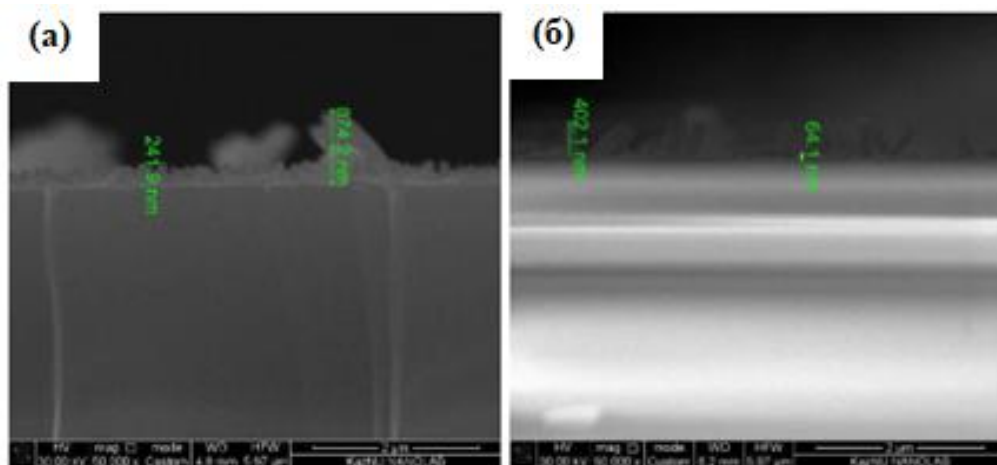
0.1M калий хлориді 0.005M уротропинмен алмастырылған кезде мырыш оксиді массивінің өсу жылдамдығының өзгеруі байқалды. Электролитке 0,005M уротропин қосу, ол Zn(OH)<sub>2</sub>-нің толысқанға дейін үздіксіз түзілуіне ықпал етеді, наноөзектер түрінде с осінің бағыты бойынша массивтердің пайда болуына әкеледі (3.5-сурет). Уротропиннің негізгі рөлі – Zn<sup>2+</sup> - мен реакция жасайтын гидроксил иондарын беру. Екінші жағынан, NMТА ерітіндінің рН мәнін және OH<sup>-</sup> иондарының баяу берілуін реттеу үшін рН буфері ретінде әрекет етеді деп саналады. 1D ZnO құрылымын қалыптастыру кезінде әр түрлі Кристалл жазықтықтарының өсу кинетикасы әр түрлі-полярлы жазықтықтар [001] полярлы емес жазықтықтарға қарағанда тезірек қалыптасады [145]. Суганан жұмыста бірлескен авторлармен бірге [146] уротропин полярлы емес хелатирлеуші агент бола отырып, ZnO кристалының полярлы емес (1010) және (1011) фазаларымен жақсырақ байланысады, осылайша Zn иондарының олардың беттеріне кіруіне жол бермейді, тек полярлық жазықтықты қалдырады (0001) бағыт бойынша эпитаксиалды өсу үшін [0001]. Синтез уақытының ұлғаюы тек наноөзектердің бойлық өлшемдерінің ұлғаюына әкеледі (3.6-сурет).



3.6-сурет – 10 минуттық электрохимиялық синтез нәтижесінде өсірілген ZnO өзектерінің СЭМ бейнесі

Бойлық өлшемдердің ұлғаюына қарамастан, субстраттың бетіндегі нано-ұстағыштардың таралу тығыздығы төмен болып қалады. 3.7-суретте 1D құрылымдарының он минуттық электрохимиялық синтезі нәтижесінде алынған үлгінің көлденең қимасының суреті көрсетілген. Синтез уақыты 10 минутқа көтерілгенде, шыбықтардың орташа ұзындығы 402,1 нм-ге жетеді. Субстрат бетінде құрылымдардың таралу тығыздығының тән өзгерісі байқалмайды.

KCl бар электролитті пайдалану кезінде синтезделген 1D құрылымдарға ұқсас, уротропинді пайдалану кезінде өзектердің тығыздығы қолданылатын потенциалға байланысты. Қолданылатын потенциалдың жоғарылауы ZnO өзектерінің массивін қалыптастыру үшін нуклеация орталықтарының көп болуына әкеледі.



3.7-сурет – а) ZnO 1D құрылымдардың бес минуттық электрохимиялық синтезі; б) 1D құрылымдардың он минуттық электрохимиялық синтезі нәтижесінде алынған үлгінің көлденең қимасының бейнесі

### 3.2 ZnO/CdS композициялық материалдарының қасиеттері

ZnO құрылымдарын LbL және spin-coating әдістерімен ZnO/CdS композиттерін қалыптастыруға арналған тар шеңберлі жартылай өткізгішпен безендіру. Төмен өлшемді spin - coating жабындарын тұндырудың ыңғайлы

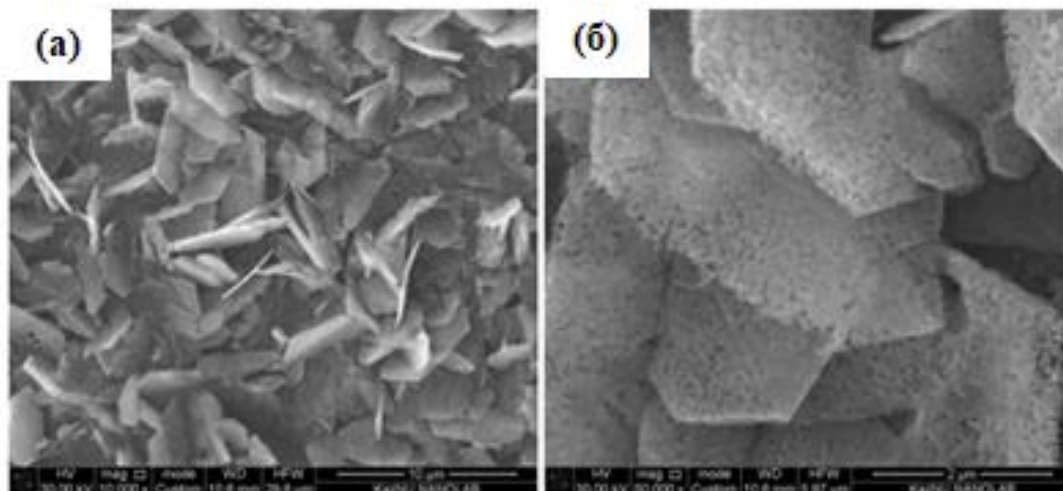
әдісін қолдану CdS қабаттарын 1D және 2D мырыш оксиді құрылымдарының бетіне қолдануды ұсынды, олар иондалған суда ерітілген кадмий мен күкірт иондарының мырыш оксиді матрицасымен адсорбциясы нәтижесінде жүзеге асырылады. Кадмий мен күкірттің мектепалдылары біздің тәжірибелерімізде  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  және тиомочевина ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) болды. Тиомочевинаны қолдана отырып, CdS нанокұрылымдарының пайда болуы кадмий катиондарының күкірт аниондарымен реакциясы нәтижесінде жүреді, ал тиомочевина күкірт көзі ретінде ғана емес, сонымен қатар салыстырмалы түрде тұрақты Cd-тиомочевина кешендерінің түзілу процесіне әсер ететін бидентат лиганд ретінде әрекет ете алады. ZnO/CdS нанокөпозиттік материалдың пайда болуы мүмкін деп болжанады:  $\text{Cd}^{2+}$  мен тиомочевина арасындағы күрделі әрекет Cd-тиомочевинаның пайда болуына әкеледі, бұл ерітіндіде бос  $\text{S}^{2-}$  көп мөлшерде түзілуіне жол бермейді, екінші жағынан күрделі иондар нуклеация кезеңінен кейін қалған мономердің жоғары концентрациясына әкеледі. Осылайша, кристалдардың тепе - тең емес өсуі жеңілдейді, бұл CdS ірі бөлшектерінің түзілу жылдамдығын төмендетеді, бұл ретте матрица функциясын жүзеге асыратын ZnO массиві ядро-қабық типті геометриямен композиттік наноматериалдың қалыптасуына ықпал етеді [147]. Кадмий сульфидінің жұқа қабаттарының біркелкі таралуы үшін субстрат айналмалы қозғалысқа келтірілді, оның жылдамдығы 2000 айн/мин жетті. үлгінің айналу ұзақтығы 5 минутқа тең болды [148].

Жұқа қабатты жабынды қалыптастыру процесі аяқталғаннан кейін үлгілер ауа атмосферасында 30 минут ішінде  $90^\circ\text{C}$  температурада термиялық өңдеуден өтті. Кальцинация матрицаға тұндырылған CdS прекурсорларын кадмий сульфид фазасына ауыстыру және химиялық реактивтердің артық компоненттерін жою үшін қажет. Осылайша, термоөңдеу Cd-тиомочевин кешендерінің ыдырауына ықпал етеді, сондай-ақ иондарға кинетикалық энергия береді, бұл соқтығысулар санының артуына және, демек, олардың комбинациясын CdS түзуге әкеледі [96].

Жоғарыда аталған процедуралардың нәтижесінде кадмий сульфидінің бір қабаты пайда болды. ZnO массивтеріне бір CdS қабатын қолданған кезде үлгінің беті кадмий сульфидіне тән сарғыш түсті алды. 3.8-суретте кадмий сульфидінің бір қабатын мырыш оксидінің 2D массивіне тұндыру нәтижесінде алынған үлгі бетінің микрографиялық суреті көрсетілген. Композиттік материал массивіне морфологияны талдау ZnO нанопластинінің (0002) және (1010) беттерін сызған оннан жүздеген нанометрге дейінгі бөлшектердің болуын көрсетті.

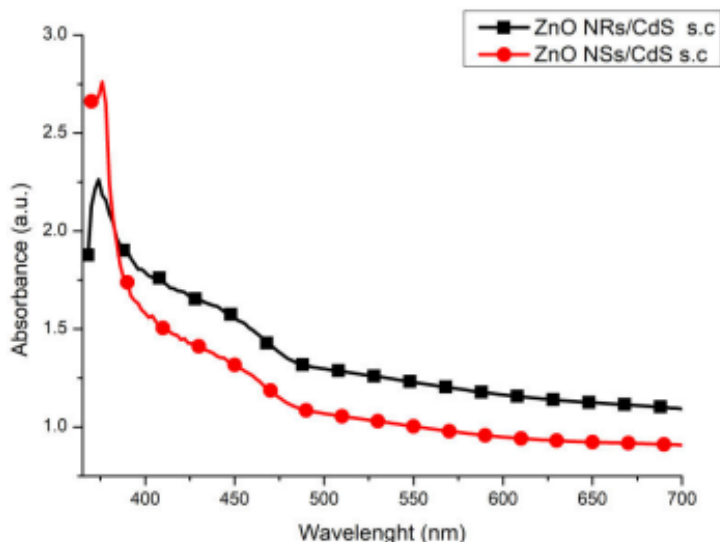
Төмен өлшемді CdS нысандарының пайда болуы мырыш оксиді нанопласттарының беттерінде ғана емес, сонымен қатар субстрат негізінің алдыңғы бетінде де болатыны анық. Сонымен қатар, бір қабатты қолданған кезде ZnO/CdS композициялық материалының дамуы зарядталған бөлшектердің Фото - индукцияланған тасымалдануына оң ықпал ете алатын ядро-қабық құрылымының қалыптасуын көрсетеді. CdS қабатымен біркелкі жабылған 2D құрылымдардың көлденең мөлшерінің орташа мәні 150-250 нм құрайды. Эвентуалды тұндырылатын CdS жабыны жиекті біршама

жалғастырады (1010), бұл құрылымдардың ұштарында кеуектіліктің болуымен расталады, ал алтыбұрышты компоненттер массивінің пластиналық контуры сақталады.



3.8-сурет – ZnO нанопластиналарының бетіне бір CdS қабатын тұндыру арқылы алынған ZnO/CdS үлгісінің беткі морфологиясының СЭМ суреті

CdS жартылай өткізгіштің кең Zn сенсбилизациясынан кейін жарық сәулесінің көрінетін диапазонында сіңіру (380-700 нм аймақ) күрт артады (3.9-сурет). Бұл әсер CdS жартылай өткізгіштің тыйым салынған аймақтың тар ені 2,25 эВ болатындығымен түсіндіріледі. Осылайша, 2D ZnO/CdS композициялық материалдары ультракүлгін сәулені де, көрінетін толқын ұзындығын да сіңіре алады.

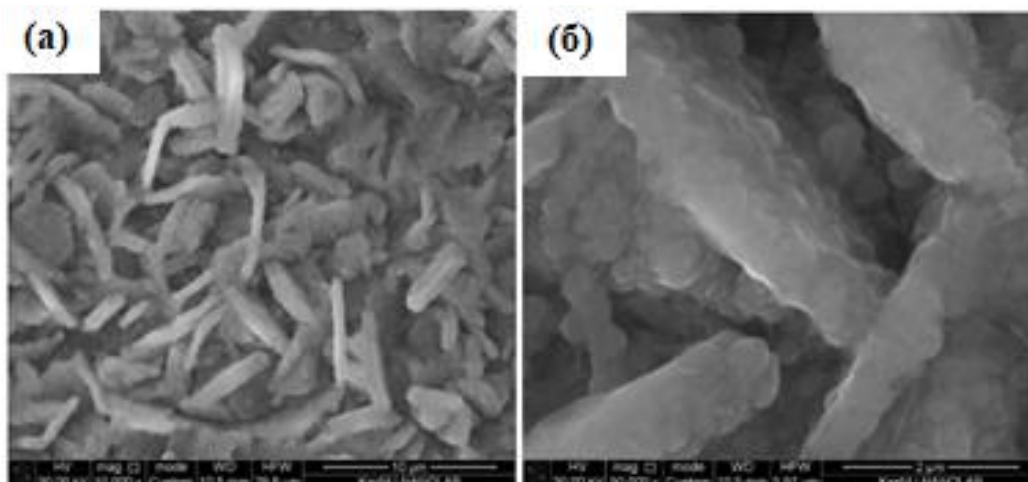


3.9-сурет – ZnO NRS/CdS ZnO және NSs/CdS композициялық материалдарының оптикалық сіңіру спектрі, сәйкесінше қара және қызыл қисықтар

Мырыш оксидінің нанопласт массивіне кадмий сульфидінің екі қабатын қолдану көлденең мөлшерінің орташа мәні 1 мкм болатын кадмий сульфидінің қалың қабаттарының пайда болуына әкеледі. Құрылған қабат матрицалық

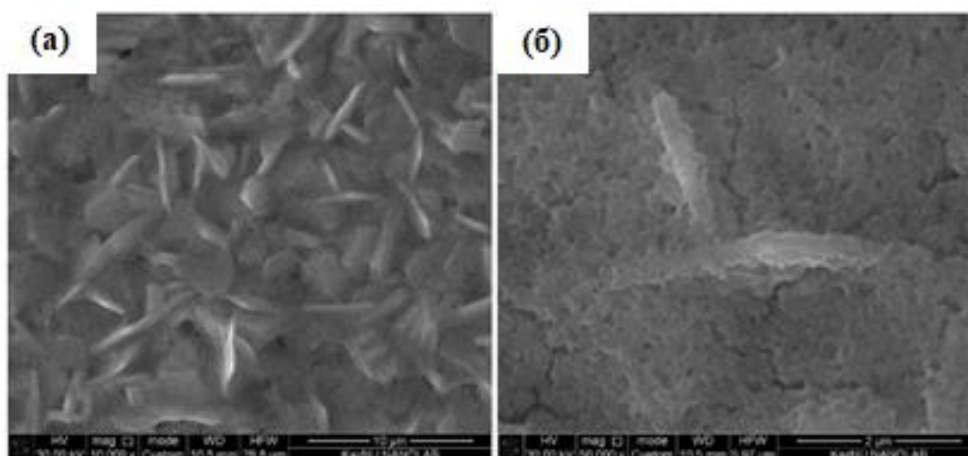


пленканың топографиясын қайталайтыны анық, ал иерархиялық жиналған жартылай өткізгіштердің ядро-қабықшасының құрылымы сақталады (3.10 а, б-сурет).



3.10-сурет – Кадмий сульфидінің 2 қабатын жағу кезінде ZnO/CdS композициялық материалы бетінің СЭМ бейнесі: а) 10 000 еселік ұлғаю; б) 50 000 еселік ұлғаю

50 000 үлкейту кезінде жүргізілген жеке төмен өлшемді ZnO/CdS пластинасының беткі морфологиясын егжей-тегжейлі зерттеу орташа мөлшері 150-200 нм аралығында болатын жұқа қабатты жабынды құрайтын нано объектілердің болуын анықтады (3.10 б-сурет).

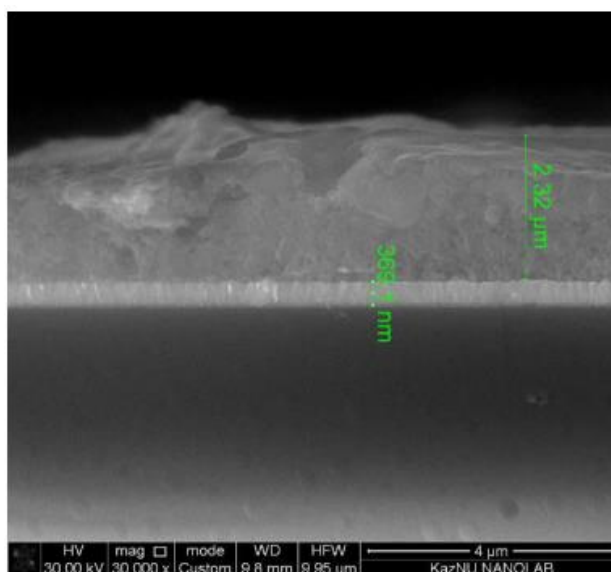


3.11-сурет – Кадмий сульфидінің 3 қабатын жағу кезінде ZnO/CdS композициялық материалы бетінің СЭМ бейнесі: а) жалпы көрініс; б) егжей-тегжейлі сурет

Мырыш оксиді нанопластикаларының бетіне CdS материалының үш есе тұндырылуы ZnO-ның төмен өлшемді пластиналары арасындағы кеңістікті толығымен жабатын пленканың пайда болуына әкеледі (3.11-сурет). Көлденең қиманың жеткілікті үлкен өлшемдері бар қабаттардың пайда болуы үлгінің фотокаталитикалық қасиеттеріне теріс әсер етуі мүмкін, біріншіден, фотоанод-

электролиттің байланыс аймағының айтарлықтай төмендеуіне байланысты, судың фотоэлектрохимиялық бөлінуін жүргізу кезінде, екіншіден, тар өткізгіш жартылай өткізгіштің қалың қабаттарындағы фото индукцияланған заряд тасымалдаушыларының бөлінуі тежеледі, нәтижесінде RedOx реакцияларының саны азаяды.

Көлденең қиманың микрографиялық бейнесінен жіңішке жартылай өткізгішті spin-coating әдісімен қолданған кезде пайда болған CdS қабаты біркелкі құрылымға ие екенін көруге болады. 3.12-суреттен 2D ZnO/CdS композициялық материалының пайда болған қабатының қалыңдығы 2,32 мкм-ге тең екенін көруге болады, бұл ZnO нанопласттары массивінің қалыңдығымен салыстырылады (3.8-сурет).

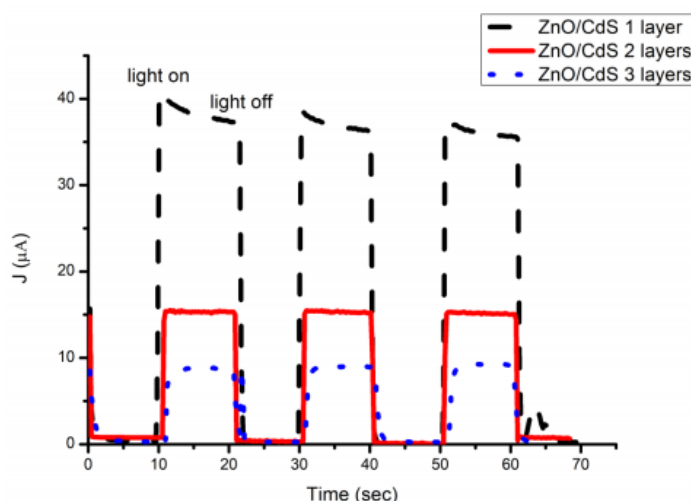


3.12-сурет – Кадмий сульфидінің 3 қабатын қолданған кезде ZnO/CdS композициялық материалының бетінің СЭМ бейнесі. Сол жақта беттік морфология, оң жақта композиттің көлденең морфологиясы 2D ZnO/CdS

ZnO матрицасына CdS 1-3 қабатын spin-coating тұндыру арқылы алынған 2D ZnO/ CdS композиттері негізінде жасалған фотоанодтардың фотокаталикалық тиімділігін бағалау фотоэлектрохимиялық ұяшықтағы ағымдағы ток тығыздығын өлшеу арқылы жүргізілді. ZnO/CdS композиттеріндегі жүйеде электр тогының тәуелділік графигі 3.13-суретте көрсетілген. Графиктен тар өткізгіш жартылай өткізгіштің бір қабатын қолданған кезде ток тығыздығының мәні 35-38 мКА/см<sup>2</sup> аралығында болатындығын көруге болады, бұл электродтың бетіне CdS 2 қабатын қолданған кезде фотокөшірме тығыздығынан 2,33 есе көп. Бұл факт CdS қабатының ZnO - 3 композиттік өткізгіштің J-нің төмен деңгейімен расталады (3.13-сурет, көк қисық).

Деструктивті ыдырауды тотығу реакциясы арқылы қолайлы тотығу потенциалы мен жоғары жылдамдықпен болдырмауға болады. Жылдам зарядтау жартылай өткізгіш/жартылай өткізгіш интерфейс пен жартылай

өткізгіш/су интерфейсі арасындағы беріліс ұзақ мерзімді анодтың тұрақтылығын қамтамасыз етеді.



3.13-сурет – PEC фото ағынының жарық кезімен жарықтандыруға тәуелділік графигі

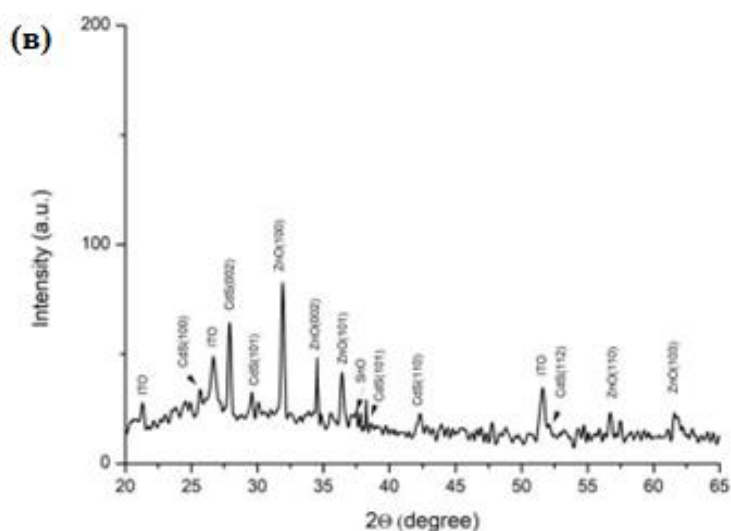
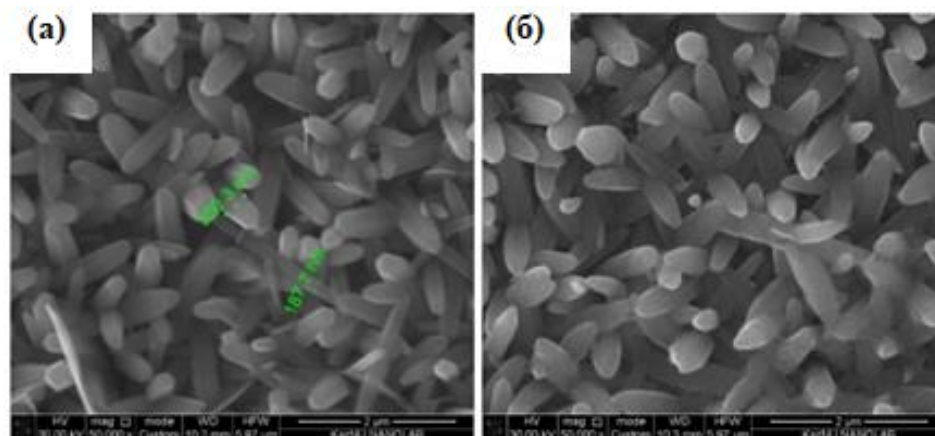
ZnO/CdS композиттік үлгісінің фазалық талдауын жүргізу кезінде субстрат пен ZnO қабатына сәйкес келетін реклекстерден басқа, бағыттар бойынша индекстелетін картаға сәйкес (JCPDS 01-077-2306) CdS дифракциялық шыңдары анықталады (100), (002), (101), (102), (110) және (112), бұл вюрцит құрылымына сәйкес келеді (3.14 в-сурет).

Мырыш оксидінің төмен өлшемді шыбықтарының бетіне CdS 3 қабатын қолданған кезде, матрицаның 1D массивінің көп бөлігін жабатын пленка пайда болады (3.14-сурет), осылайша үлгінің бетінде жеңіл дақтар түрінде көрінетін төмен өлшемді шыбықтардың тек жоғарғы қырлары көрінеді.

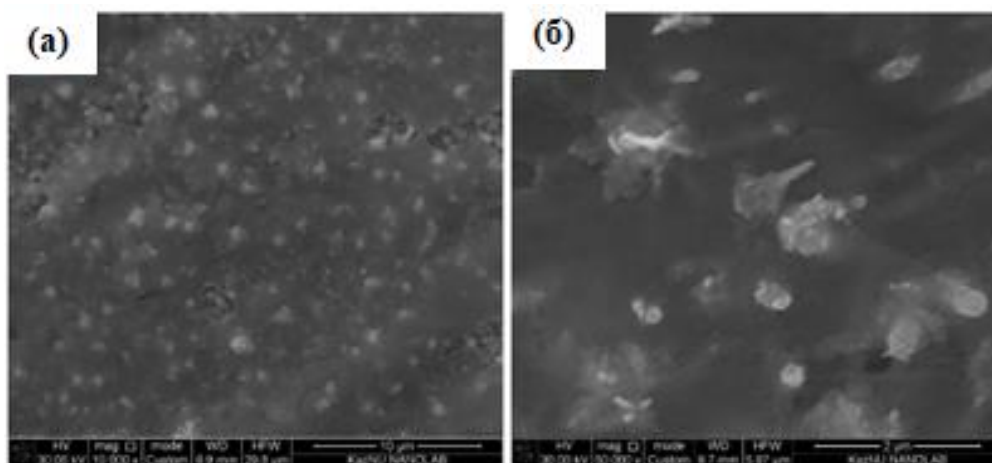
CdS электронды жақындығы мырыш оксидіне қарағанда жоғары. Сондықтан, Андерсон моделіне сәйкес, CdS және ZnO арасында екінші типтегі гетеропереход пайда болады, оның схемалық бейнесі 3.16-суретте көрсетілген. Сондықтан, CdS-де электронды-сәулелік жұптардың Фото-индукцияланған түзілуі кезінде CdS өткізгіштік аймағындағы электрондар баллистикалық диффузия арқылы ZnO өткізгіштік аймағына еркін өтеді. Жеке электронды тасымалдауға кететін уақыт-18 ps, бұл CdS-де экситонның өмір сүру уақытынан аз [131].

Схемалық диаграммадан (3.16-сурет) көлденең өлшемдері электрондардың диффузиясының ұзындығынан аз болатын CdS қабаты Электрон өткізгіштердің көші-қонына қолайлы екендігі анық. Бұл жағдайда CdS-тен ZnO-ға зарядты баллистикалық процесс ретінде қарастыруға болады. Нәтижесінде фотогенерацияланатын электронның өмір сүру уақыты артады. Өмір сүру уақыты нанофержендердің бетіне диффузияға кететін уақыттан асып кетсе, беткі адсорбцияланған молекулалардың каталитикалық қалпына келу тиімділігі артады [94].





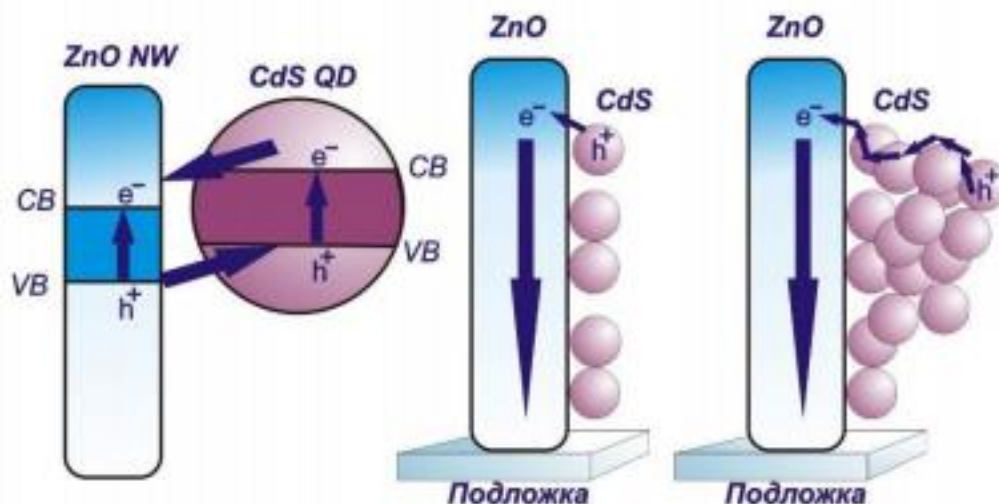
3.14-сурет – а) ZnO нано-ұстағыштары в) CdS қабатын бір рет жағу кезінде 1D ZnO/CdS композициялық материалының беткі морфологиясының СЭМ – бейнесі, с) 1D ZnO/CdS үлгісіндегі рентген сәулесінің тиісті спектрі



3.15-сурет – 1D ZnO/CdS композициялық материал бетінің кескіні 3 қабатты жіңішке жартылай өткізгішті қолданған кезде: а) жалпы көрініс, б) жақын

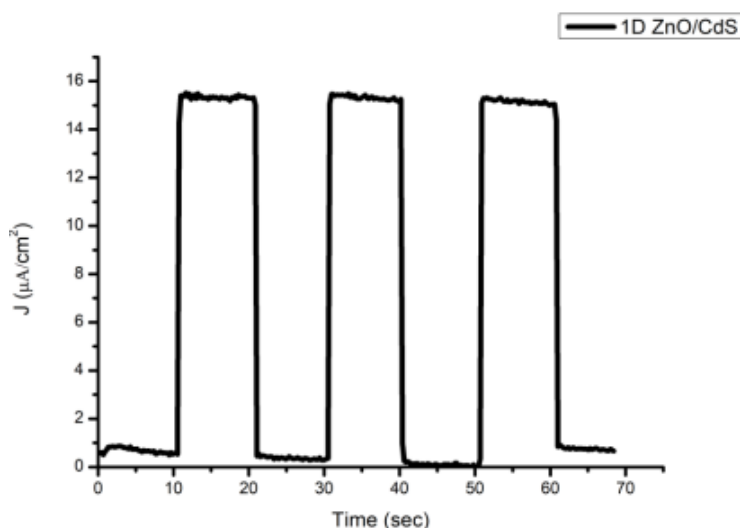
CdS өткізгіштік аймағының шеті ZnO-ға қарағанда оң (вакуум деңгейімен салыстыру), сондықтан Фото индукцияланған электрон өзінің энергиясын

төмендету үшін қозған CdS-тен ZnO нано-ұстағышына тасымалданады. Бұдан әрі наноөзектің жақсы көліктік қасиеттері электрондарды ITO өткізгіш қабатына жылдам тасымалдауды қамтамасыз етуі тиіс [89]. Кадмий сульфидінің неғұрлым көлемді қабаты электрондардың CdS-ден ZnO-ға тез ауысуына жол бермейтіні анық (3.16 б-сурет).



3.16-сурет – (а) энергетикалық аймақтың схемасы және 1D ZnO/CdS гетероқұрылымындағы электронды тесік жұптарының бөлінуі. (б) композициялық материал арқылы электрондардың фото-индукцияланған көлігінің эскизі [89] (1-6 бет)

1D ZnO/CdS негізінде анодты пайдалану кезінде PEC ұяшығының Фото ағынының тығыздығы  $15 \text{ мкА/см}^2$  жетеді (3.17-сурет).

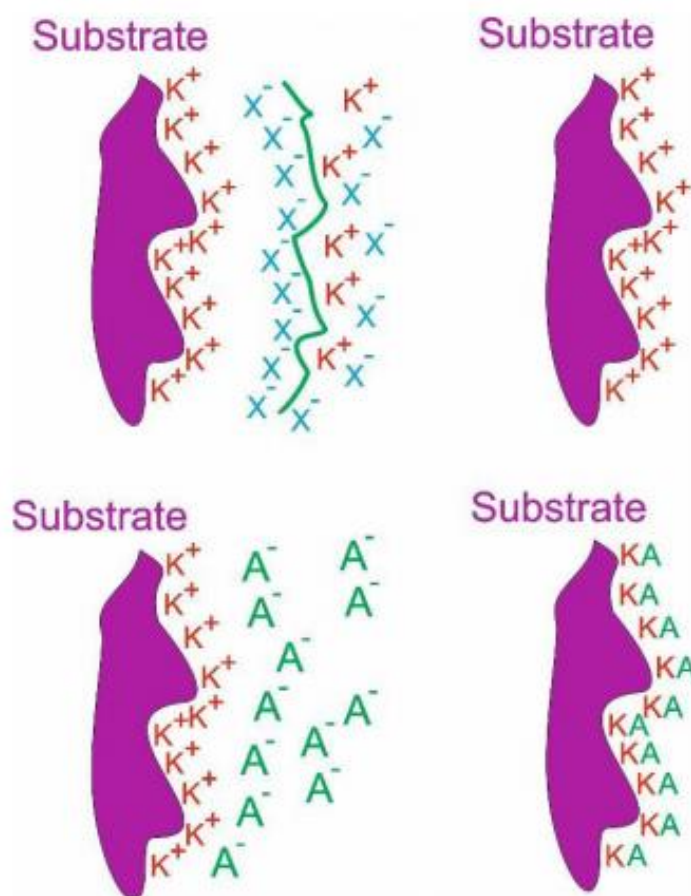


3.17-сурет – Ток тығыздығының электродты жарықтандыруға тәуелділік графигі. Фотоанод 1D ZnO/CdS негізінде жасалған

ZnO/CdS нанокомпозитін қабатты құрастыру әдісі 3.18-суретте схемалық түрде көрсетілген. Оң зарядталған бөлшектер  $\text{K}^+$  теріс зарядталған субстраттың бетіне адсорбцияланғанын көруге болады, олар теріс зарядталған бөлшектерді

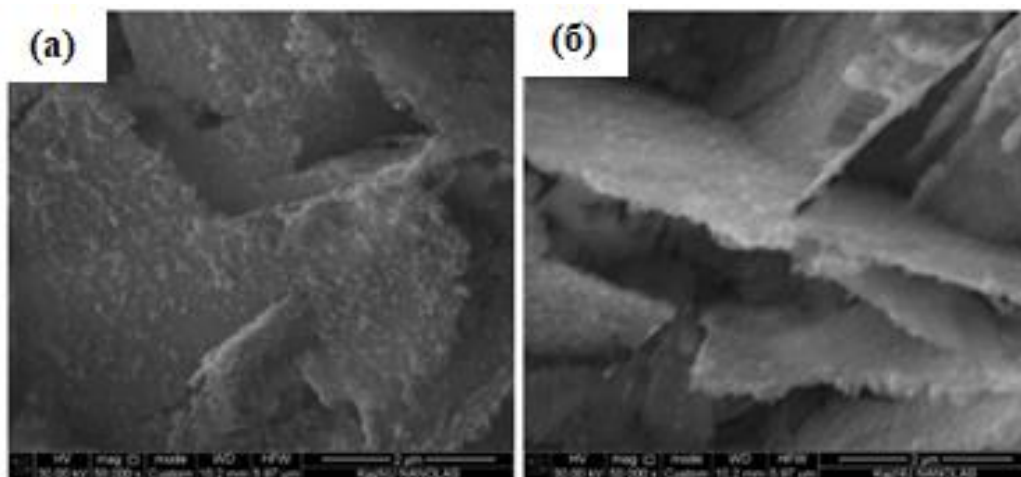
$A^-$  өзіне тартады. Сол сияқты, жабынды қалыптастыру процесі әйнек субстратындағы ZnO нано қабаттарын сұйық ерітінділерге кезектесіп батыру арқылы жүзеге асырылады. LbL CdS құрастыру процесін келесідей сипаттауға болады:

- 1) теріс зарядталған ZnO тұндырылған шыны субстратты Cd адсорбциясы үшін 0,05M  $Cd(NO_3)_2$  бар стаканға батыру. Үлгі бетінің алынған заряды оң болады;
- 2) артық иондарды кетіру үшін бетін деионизацияланған сумен шаю;
- 3)  $S^{2-}$  тұндыру үшін оң зарядталған субстратты ерітілген 0,05M  $Na_2S$  батыру;
- 4) бетті түпкілікті тазалау таза сумен жуу арқылы жүзеге асырылады.

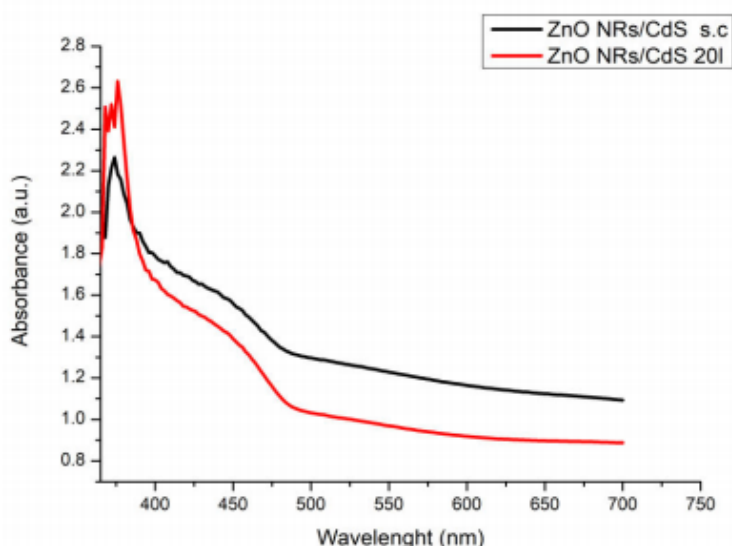


3.18-сурет – LbL әдісімен зарядталған бетке әр түрлі зарядталған иондарды қабаттап тұндыру процесінің жалпы схемасы

1D ZnO массивіне CdS 10 қабатын тұндыру кезінде орындалған разцтарда жинақталатын фототок тығыздығы мәндерінің ең жақсы көрсеткіштеріне байланысты, қабаттық тұндыру әдісі негізінде CdS нанобөлшектері мен мырыш оксидінің төмен өлшемді пластиналарын безендіру 10 цикл кезінде өтті. 3.19-суреттен пластиналардың бүйір және шеткі беттеріндегі CdS нано объектілерінен тұратын жұқа қабатты жабынның пайда болуы көрінеді. Біздің ойымызша, кадмий сульфидінің осындай жұқа қабатының пайда болуы Фотоиндукцияланған зарядтардың сапалы берілуін ынталандырады.



3.19-сурет – LbL әдісімен кадмий сульфидінің 10 қабатын жағу кезінде 2D ZnO/CdS композициялық материалының микрографиялық суреті



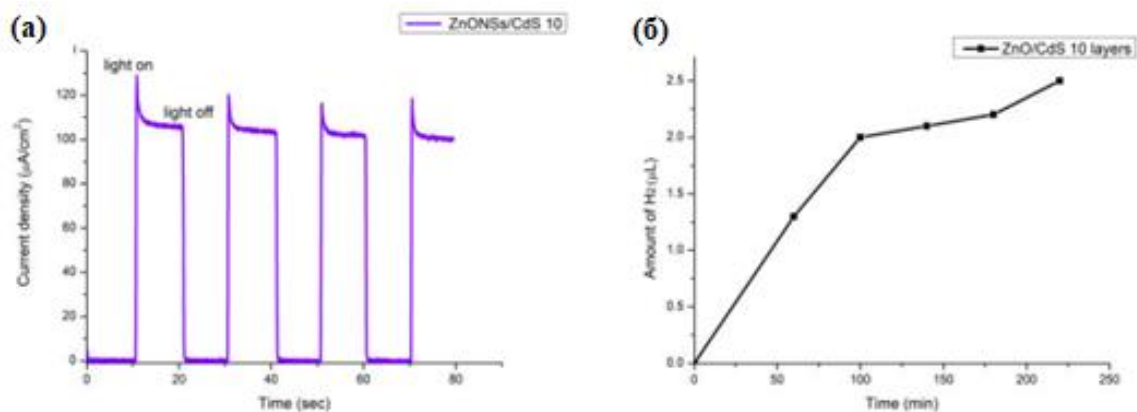
3.20-сурет – Spin-coating (қара қисық) әдісімен кадмий сульфидін тұндыру кезінде және CdS LbL әдісімен (қызыл қисық) тұндыру кезінде 1D ZnO/CdS композициялық материалының оптикалық сіңіру спектрі

3.20-суретте келтірілген оптикалық абсорбция спектрі ZnO массивіне 20 қабатын қолданған кезде көрінетін аймақта жатқан жарыққа жауап беруге қабілетті материал пайда болатындығын көрсетеді.

LbL әдісі арқылы жасалған ZnO NRs/CdS spin-coating техникасымен кадмий сульфидінің бір қабатын қолдану арқылы алынған ZnO NRs/CdS оптикалық сіңіру спектрлерін салыстыру кезінде қабатты құрастыру кезінде сіңіру қарқындылығы төмендегені байқалады, бұл LbL әдісімен төменгі өлшемді пленканың өсуін көрсетеді.

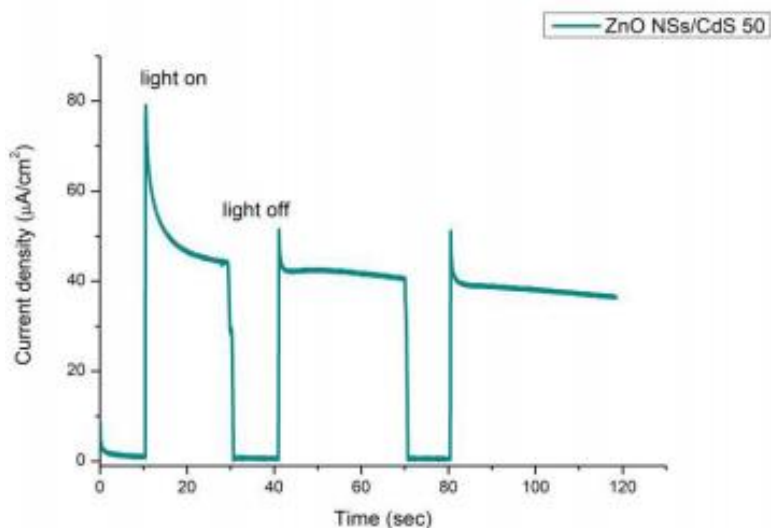
Иерархиялық безендірілген 2D ZnO құрылымдарын сәулелендіру кезінде LbL әдісімен CdS он қабатымен өтетін PEC процестерінде РЕГЕСТРЛЕНГЕН фототок мәні  $105 \text{ мкА/см}^2$ -ден асады (3.21 а-сурет). Шығарылған сутектің мөлшерін өлшеу волюметриялық әдіспен жүргізілді (волюметриялық қондырғы 2.9-суретте көрсетілген).

3.21 б-суретте микро литрдегі сутегі мөлшерінің фотанодтың жарық беру уақытына (ZnO/CdS 10 layers, ауданы 0.5 см<sup>2</sup>) 60 Вт жарық көзіне тәуелділік графигі көрсетілген. Кестеден көріп отырғанымыздай, PEC жүйесін жарықтандырудың 60 минутында 1.3 мкл бөлінді. 100 минуттық суды бөлу процесі аяқталғаннан кейін сутегі генерациясының жылдамдығы төмендейді, бұл анод материалының фотокоррозиясымен байланысты болуы мүмкін.



3.21-сурет – а) ФОТОАНОДТЫ 2D ZnO/CdS жарықпен үзік-үзік сәулелендіру кезінде PEC ұяшық арқылы өтетін ток тығыздығының уақытқа тәуелділік диаграммасы, б) ZnO/CdS 10 қабат негізіндегі ұяшықпен суды ыдырату кезінде сутектің фотокаталитикалық бөлінуі

ZnO массивтерін жабатын кадмий сульфидінің қабаттарының саны көбейген кезде PEC ұяшықтары едәуір төмен, бұл 40 мКА/см<sup>2</sup>-ден аспайды (3.22-сурет).



3.22-сурет – 2D ZnO/CdS-тен 50 циклден фотоанодты жарықпен үзік-үзік сәулелену кезінде PEC арқылы өтетін ток тығыздығының уақытқа тәуелділік диаграммасы

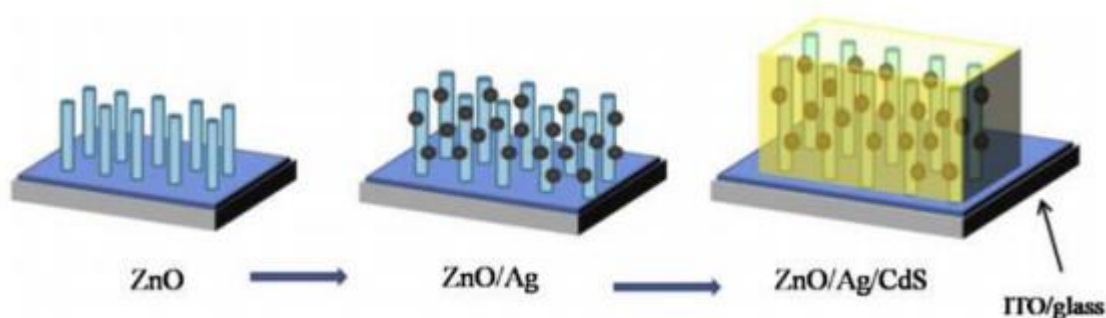


Фотокоррозия-бұл күрделі процесс, оның ішінде  $Cd^{2+}$  - нің еруі және пленканың беткі еруі нәтижесінде күкірттің агрегациясы, бұл шұңқырлардың пайда болуына әкеледі [77].

**Бөлім бойынша қорытындылар:** 1D және 2D ZnO/CdS гетерокомпозиттік материалдар екі түрлі әдіспен қалыптастырылған. Алынған үлгілердің морфологиясы, оптикалық қасиеттері зерттеліп, фазалық талдау жүргізілді. Электрохимиялық тұндыру кезінде және spin-coating және LbL әдістемесі бойынша талап етілетін морфологиясы бар ZnO-ның 1D және 2D құрылымдарында CdS қабаттарын алудың технологиялық режимдері анықталған. ZnO/CdS композициялық материалы үшін  $\eta = 0.0945 - 0.1512$  мәндері алынды.

### 3.3 ZnO/Ag/CdS композициялық материалдарының каталитикалық қасиеттерін фотоиндукцияланған судың ыдырауы кезінде зерттеу

Жоғарыда айтылғандай, RedOx реакцияларында қолданылатын Фотокаталитикалық материалдарға күн сәулесінің әсерінен суды бөлу процесінің реакциялары, сәйкесінше су молекуласының тотығу және тотықсыздану потенциалдарына өткізгіштік аймақтар мен валенттік аймақтардың энергетикалық деңгейлерінің сәйкестігіне бағытталған талаптар қойылады. Осыған сүйене отырып, мырыш оксиді, кадмий сульфиді және Ag негізіндегі көп өтпелі фотоэлектродтардың пайда болуы иерархияға сәйкес жүруі керек – ZnO кең зоналы жартылай өткізгіш, содан кейін ультрафиолет толқындарын сіңіреді — күміс нанобөлшектері көрінетін спектрдің сәуле қабылдайтын бөліктері— көрінетін сәулені сіңіретін және электролитпен жанасатын жұқа қабатты CdS жабындары. PEC клеткаларының ФОТОАНОДТАРЫН өндіруде құрылымның иерархиясы ZnO, Ag, CdS құрылымдарын дәйекті синтездеу арқылы, 3.23-суретте көрсетілген схемаға сәйкес қол жеткізілді.

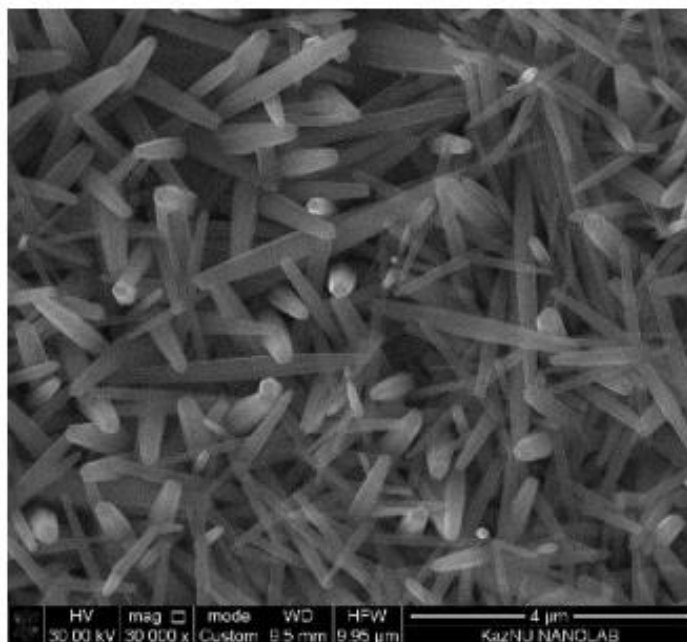


3.23-сурет – ZnO/Ag /CdS композициялық материалының түзілу сызбасы

Күміс нанобөлшектерді ZnO құрылымының массивтеріне қолдану фотокоррозияға жақсы қарсылықпен фотокаталитикалық белсенділіктің жоғарылауына әкелуі керек [69], жартылай өткізгіш бетіндегі Ag нанобөлшектері электронды қабықшалар ретінде әрекет етеді, олар фотогендік

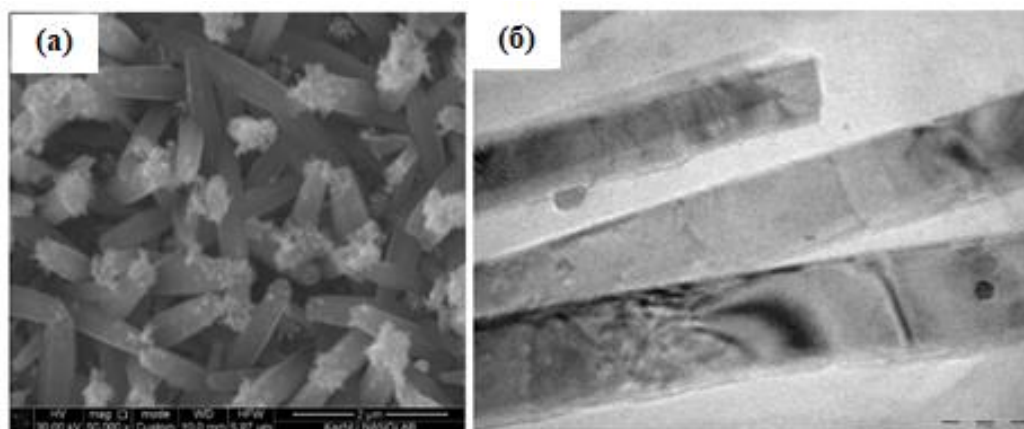
электрондардың жиналуына мүмкіндік береді, электрондар мен тесіктердің бөлінуін арттырады және фотокаталитикалық белсенділікті жақсартады. Сондықтан, беттік плазмалық резонанстың айқын қасиеттері бар мырыш оксиді құрылымын күміс нанобөлшектермен безендіру фотоанодтың белсенді қабаттарының күн сәулесіне реакциясының ауқымын кеңейту үшін жүргізілді.

ZnO-ның 2D құрылымдарын күміс нанобөлшектермен безендіру үшін беткі морфологиясы 3.24-суретте көрсетілген үлгілер таңдалды. Нанопласттардың микрографиялық түсірілімінде ZnO-дің төмен өлшемді құрылымдары жеткілікті тегіс қырлары бар, сканерлеуші электронды микроскоптың рұқсатымен көрінетін қосындылар немесе кеуекті түзілімдер жоқ. ZnO кеңірдекті жартылай өткізгіш материал массивіне күмістің нанобөлшектерін жағу әдістемесі біздің алдыңғы жұмысымызда егжей-тегжейлі зерттелген [65]. ZnO-ның 2D құрылымын күміс нанобөлшектермен безендіруден кейін, беттерде (1100), (1010), (0110) және (0001) төмен өлшемді пластиналар күмістің нанобөлшектерін құрады, олардың бағалау мөлшері бірліктерден ондаған нанометрге дейін (3.10-сурет). Күміс нанобөлшектердің пластиналар массивінің бүкіл бетіне таралуы біркелкі екенін көруге болады [85].



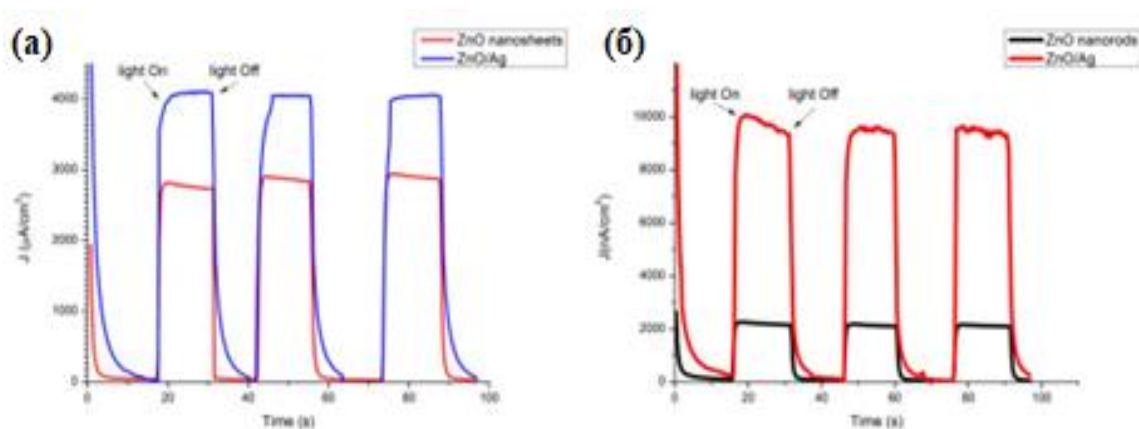
3.24-сурет – Күміс нанобөлшектерді тұндырғанға дейін төмен өлшемді ZnO құрылымдарының беткі морфологиясының микрографиялық бейнесі

1D ZnO/Ag композиттік материалдарын қалыптастыру үшін бетінің морфологиясы 3.22-суретте көрсетілген төмен өлшемді шыбықтар таңдалды. Күміс нанобөлшектерін мырыш оксидінің төмен өлшемді шыбықтарының бетіне тұндырғаннан кейін, мырыш оксидінің төмен өлшемді шыбықтарының бүйір және соңғы беттерінде қоспалар қабаты пайда болды (3.25-сурет).



3.25-сурет. 1D ZnO/Ag композициялық материал бетінің морфологиясының: а) СЭМ және б) ТЭМ бейнелері

Күміс бөлшектерінің таралуы біркелкі емес екенін көруге болады. Кейбір жерлерде, жер бетіндегі сағаттарда (0001) Ag түзілімдерінің жинақталуы байқалады, ал басқаларында олардың толық болмауы байқалады. ZnO шыбықтарының бетіне құйылған күміс бөлшектерінің орташа мөлшері шамамен 20-50 нм құрады (3.25 б-сурет). 2D ZnO/Ag 1D ZnO/Ag композициялық материалдарының синтезінің нәтижелерін салыстыру айтарлықтай айырмашылықты анықтады. Бұл 2D және 1D құрылымдардың беттерін поляризациялаудың әртүрлі деңгейіне байланысты болуы мүмкін.



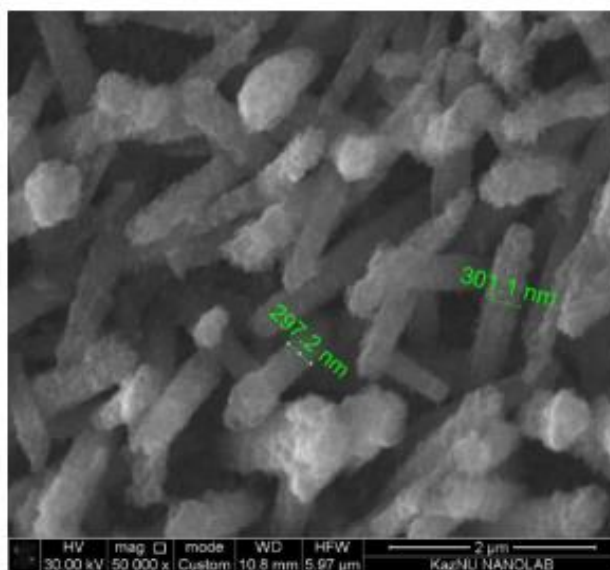
3.26-сурет – Қисықтар JT: а) ZnO NSs (қызыл), ZnO NSs/Ag композитті (көк); б) ZnO NRs (қара) және ZnO NRs/Ag ығысу кернеуі болмаған кезде өлшенген композициялық (қызыл) фотоэлектродтар

ZnO нанокұрылымының фотокөшірмесін және ZnO/Ag нанокөпозиттерін зерттеу үшін дайындалған фотоанодтан, Ag/AgCl анықтамалық электродынан, платина катодынан және электролит ретінде 0.1 M KCl бар су ерітіндісінен тұратын үш электродты электрохимиялық жасуша қолданылды. ZnO құрылымдарының фото ағынының тығыздығын және ZnO / Ag нанокөпозиттерін салыстыру үшін 60 Вт ксенон шамы қолданылды. 3.26 а-суретте ZnO NSs негізіндегі фототок тығыздығының уақыт пен жарыққа



тәуелділік графигі көрсетілген. Қызыл қисық ZnO NSs жалаңаш құрылымдарын жарықтандыру арқылы өлшенген ток тығыздығын білдіреді.

Көк сызық - ZnO/Ag композиттерін жарықтандырғаннан кейін алынған J-T қисығы. Мырыш оксидінің бетіне күмістің плазмалық бөлшектерін біріктіргеннен кейін үлгінің фотосезімталдығының 1,4 есе артуы байқалады. ZnO нанопластарымен салыстырмалы ток тығыздығын көрсеткен ZnO наноқұрылымдарының 1D жағдайында (таза түрінде) күміс нанобөлшектермен безендірілгеннен кейін ток тығыздығының 5 есе артуы байқалды (3.26 б-сурет). Екі ұяшықтың 1D және 2D құрылымдары негізінде жасалған электродтар арқылы өтетін ток тығыздығының мәндеріндегі айырмашылық әр түрлі беткі аймаққа және жарықтың шашырау қасиеттеріне байланысты. Тағы бір мүмкін түсіндірме-наноластикалық массивтер құлаған сәулеленудің жарық толқынының ұзындығына жақын заттардың мөлшеріне ие және жарықтың күшті шашырауына ықпал ете алады, осылайша ток тығыздығын арттырады [106]. Екінші жағынан, полярлық беттері бар нанопластар нано-ұстағыштармен салыстырғанда теріс жалпақ потенциалға ие, полярлы және полярлы емес беттер электролит молекулаларымен реакция жылдамдығына әсер ететін әртүрлі беттік күйлер мен атомдық күйлерді тудырады [105].

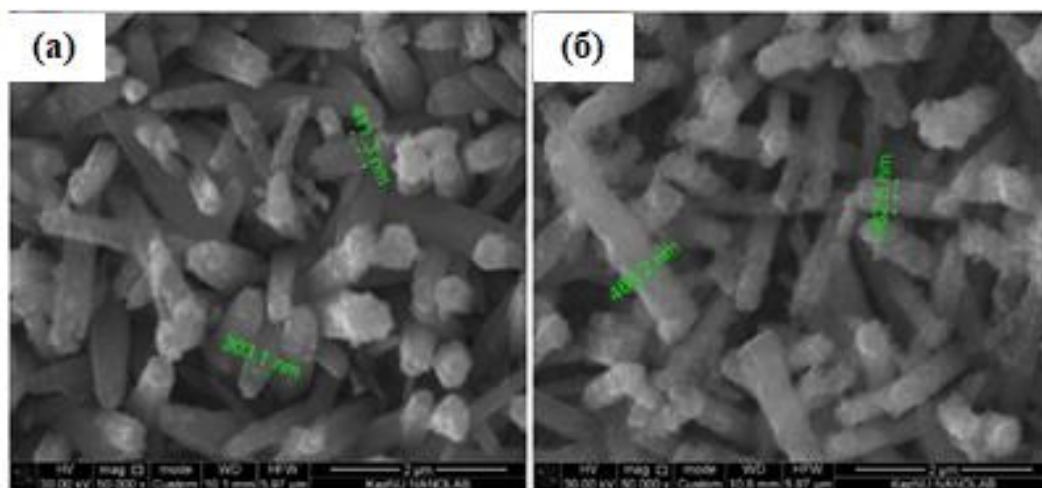


3.27-сурет – 1D ZnO/Ag/CdS композитінің беткі морфологиясының микрографиялық бейнесі, қабаттық абсорпция әдісімен CdS 10 қабатын салу кезінде пайда болған

Мырыш оксидінің күміс бөлшектері мен кадмий сульфидінің бір өлшемді наномассивтерін безендіру арқылы алынған үлгілердің беткі морфологиясы 3.27 және 3.28 суреттерде көрсетілген. Кадмий сульфидінің нано қабаттарын қолдану үшін таңдалған 2D және 1D ZnO безендіру әдісін қолданған кезде тиімді көрсеткіштерге байланысты қабатты тұндыру әдісі таңдалды.

3.27-суретте LbL қабатты құрастырудың 10 циклын жүргізу кезінде 1D ZnO/Ag/CdS бетінің морфологиясы көрсетілген.

Күміс бөлшектері мен кадмий сульфидінің он қабатын тұндыру core-shell түрінде мырыш оксиді шыбықтарының декорациялық жабынының пайда болуына әкелді. Бұл жағдайда өзектердің алтыбұрышты пішінін визуалды анықтау жоғалмайды. Осыған сүйене отырып, өлшемі ондаған нанометрде болатын бөлшектерден тұратын салыстырмалы түрде жұқа орау қабаты туралы болжауға болады. Бөлшектердің негізгі кластерлері ZnO шыбықтарының шыңдарында шоғырланғанын көруге болады, мұны нано-ұшақтардың жазықтығында полярлы плазмалық бөлшектердің үлкен жинақталуымен түсіндіруге болады.



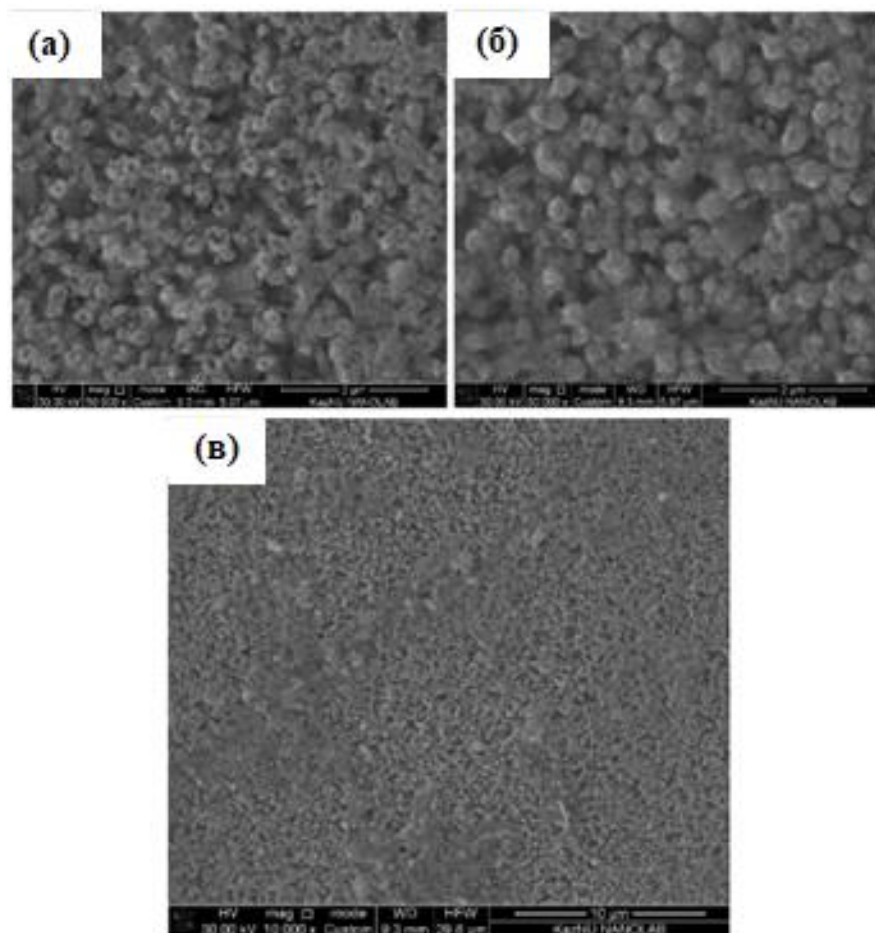
3.28-сурет – Композициялық материалдың беткі морфологиясының микрографиялық суреттері: а) 1D ZnO NR/Ag /CdS 20 қабат; б) ZnO/Ag/CdS 30 қабат

Алынған 1D Композиттердің диаметрінің орташа мөлшері 297,2 нм аралығында, ал үлкен шыбықтардың диаметрі 300 нм-ден асады. CdS жіңішке жартылай өткізгіштерін 20-ға дейін қолдану циклдерінің көбеюі қалың пленканың пайда болуына әкеледі, соның салдарынан 1D құрылымдарының алтыбұрыштығын визуалды қабылдау 3.28 а-суретте байқалады. Алынған 1D композиттерінің орташа диаметрі 303.1 нм аралығында, ал үлкейтілген нысандардың диаметрі 411,3 нм-ге жетеді.

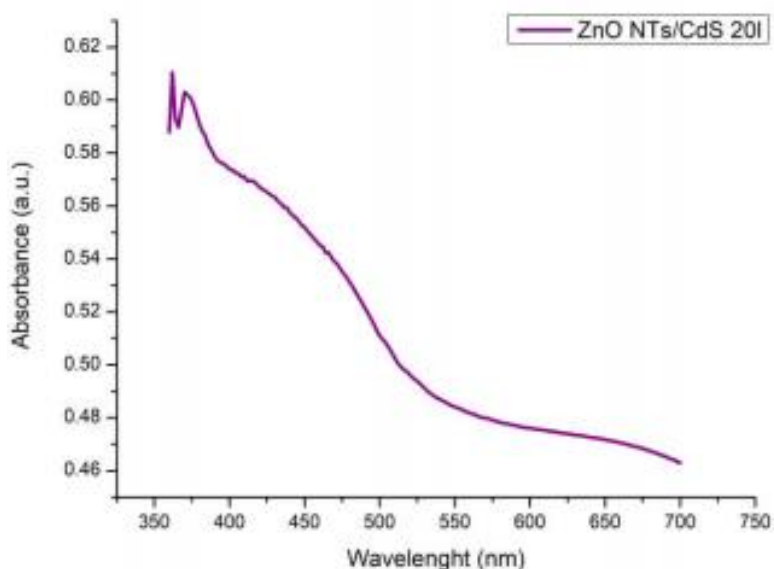
Қабатты жауын-шашынның 30 циклын өткізу кезінде ZnO/Ag/CdS нанокөміртегінің 1D құрылымының орташа мөлшері 400 нм жетті [85].

ZnO/Ag нанотүтікшелер массивіне CdS жабындарын қабатты құрастырудың он циклын жүргізу кезінде материал пайда болады. СЭМ-суретте көрсетілген ZnO NTs сенсбилизацияланған ZnO NTs бейнесі ішкі және сыртқы жағынан әр түтік құрылымы ZnO NRs-де кадмий сульфидінің тұнбасы кезінде пайда болған жабынға ұқсас күміс бөлшектерімен және тар жартылай өткізгішпен біркелкі жабылғанын көрсетеді.

Үлгінің массиві құбырлы құрылымдардан тұратындығы айқын, бұл ZnO матрицалық формасының тұндырылған SDS материалымен жалғасуын көрсетуі мүмкін. Циклдар саны 20-ға дейін өскен кезде, тұндырылған материал ZnO нанотүтікшелері арасындағы кеңістікті едәуір толтырады, бұл пленканың тығыздалуына әкеледі (3.29 б, в-сурет).



3.29-сурет – 1D ZnO/Ag/CdS 10 қабат (а), 1D ZnO/Ag/CdS 20 қабат (б және в) композициялық материалдардың микрографиялық СЭМ суреттері

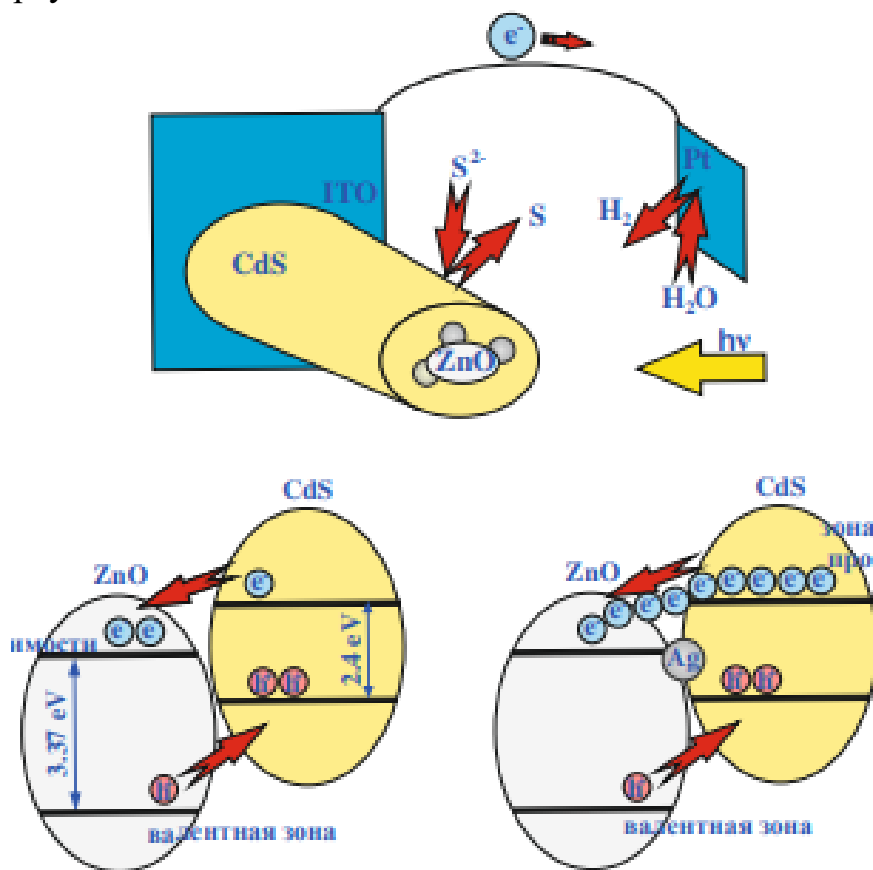


3.30-сурет – 20 қабатты құрастыру циклінде алынған ZnO NTs/CdS композициялық материалымен оптикалық сіңіру спектрі

ZnO NTs негізіндегі фотоанодтың спектрлік сезімталдығының кеңеюі массивті CdS нанобөлшектерімен безендіргеннен кейін 3.30-суретте

көрсетілген оптикалық сіңіру спектрімен расталады. Гетероқұрылымдық жартылай өткізгіштің оптикалық абсорбция спектрі ZnO NTs/CdS<sub>20</sub>слоев екі тән сіңіру шегіне ие. УК аймағында орналасқан алғашқы сіңіру шегі (370 нм) мырыш оксидімен тікелей байланысты, ал екінші шегі көрінетін аймақта (470-490 нм) кадмий сульфидінің оптикалық қасиеттерінің көрінісі болып табылады.

Фотогендік электрондарды II типті жолақты тегістеу және тапсырыс берілген нанотүтікшелер массивтерінің басым архитектурасы арқылы тез алуға және тиімді беруге болады, бұл H<sub>2</sub> өндірісі үшін судың қалпына келуіне әкеледі. CdS валенттік аймағында жиналған Фото индукцияланған тесіктер судың тотығу реакциясын жүргізуге ықпал етеді. Сонымен қатар, Ag плазмалық нанобөлшектері қосымша деп аталатын ыстық электрондарды шығара алады, содан кейін оларды жақын орналасқан CdS өткізгіштік аймағына енгізеді, бұл тасымалдаушылардың тығыздығын арттырады және фото-индукцияланған электрондарды CdS-тен ZnO-ға тасымалдауды тездетеді. Осылайша, ZnO/Ag/CdS фотоанодында синергетикалық әсер байқалады, бұл фото индукцияланған электрондарды тиімді тасымалдауды және пайдалануды қамтамасыз етті, бұл фотоэлектрохимиялық процестерінің сипаттамаларын едәуір жақсартуға әкелді.

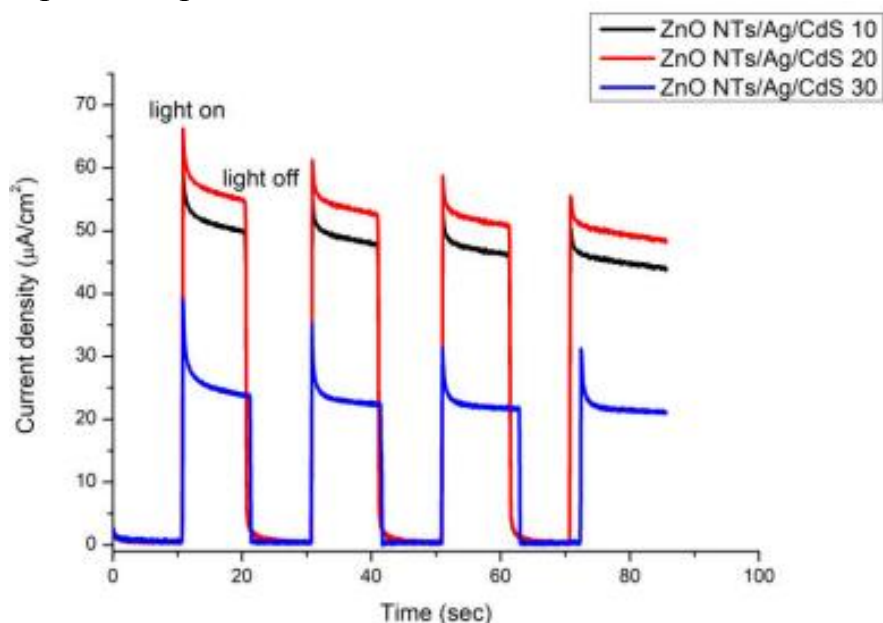


3.31-сурет – Фотоиндукцияланған электрохимиялық реакция кезінде ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS композиттеріндегі заряд тасымалдағыштар көлігінің схемалық бейнесі

3.31-суретте көрсетілген схемалық сурет ZnO/CdS және ZnO/Ag/CdS фотоанод материалындағы фото индукцияланған электрондар мен оң

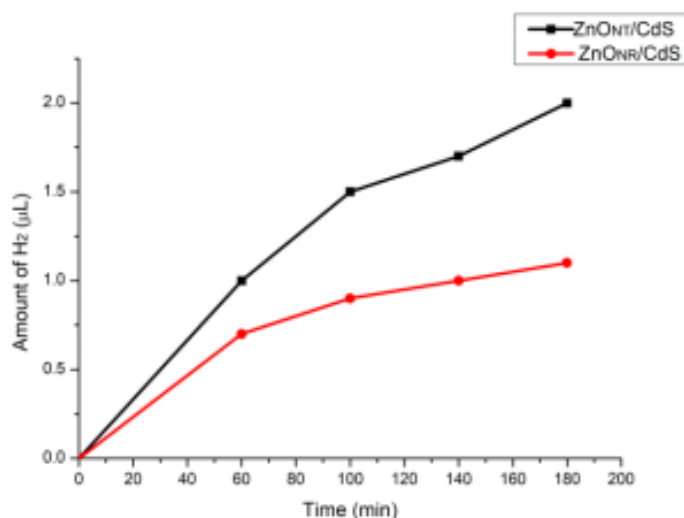
зарядтардың тасымалдануын көрсетеді. Сонымен қатар, мұндай архитектура фототүсірілімді ауысулар мен су молекуласының тотығуы жағдайында тұрақты болады, өйткені фотоэлектрлік экситондар зарядтың фазалық шекараларға ауысуымен тез бұзылады, бұл фотобелсенді материал молекулаларының өзін-өзі емдеу деңгейін төмендетеді.

Сіңіру көрінетін фракциясының жарық тар кең зоналы жартылайөткізгіш CdS тудырады, оның қозуы фото индукцияланғандарды генерациялаумен тасушылардың заряды әсерінен пайда болады.



3.32-сурет – ZnO NTs/Ag/CdS композициялық материалының электрохимиялық қасиеттерін өлшеу кезінде алынған амперохромды диаграмма

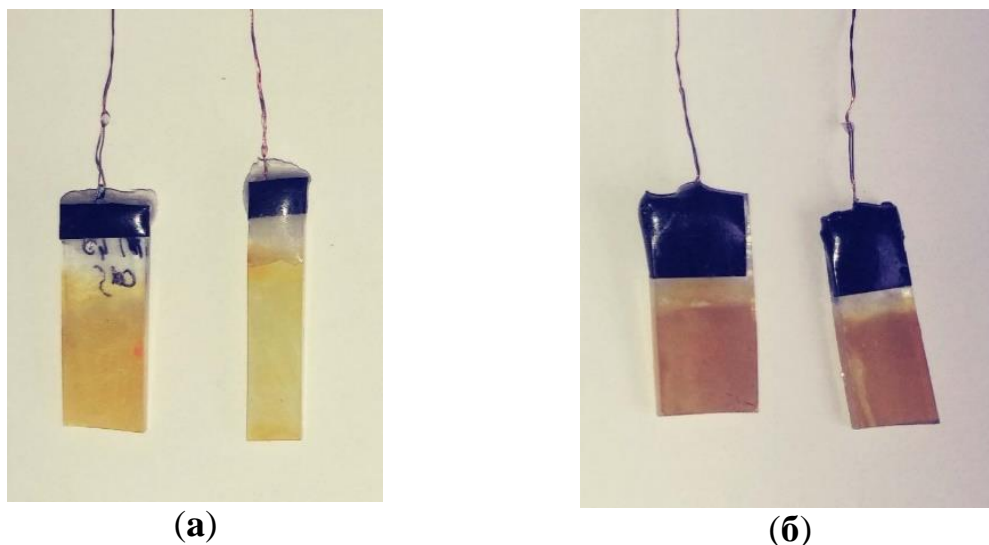
ZnO NTs/Ag/CdS10 қабаттарынан жасуша арқылы өтетін фотоэлектрлік токтың тығыздығы  $50\text{--}60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ -ге жетеді, бұл ZnO NTs/Ag/CdS30 қабаттарын қолданған кезде ток тығыздығынан екі есе көп (3.32-сурет).



3.33-сурет – 1D ZnO/Ag/CdS 10 қабаттарына негізделген ұяшықпен судың ыдырауы кезінде сутектің фотокаталитикалық шығарылуы



ZnO құбырлы нысандарының негізінде үш компонентті нанкомпозитті 200 минуттық сәулелендіру кезінде бөлінген сутектің мөлшері 2 мкл-ге тең, бұл ZnO NRs негізіндегі фотоанодты пайдалану кезінде бөлінген судан 1.8 есе көп (3.33-сурет).



3.34-сурет – Фотоэлектрохимиялық реакциясына дейін және одан кейін алынған анодтардың фотографиялық бейнесі: а) 1D ZnO/CdS; б) 1D ZnO/Ag/CdS.

Екі компонентті ZnO/CdS фотоанодын пайдалану кезінде сутегі Фото индукцияланған генерациясы үш компонентті ZnO/Ag/CdS фотоанодымен салыстырғанда екі есе жылдам протеинге ие болса да, соңғысын қолдану фотодеградацияға төзімділіктің артықшылығы бар (3.34-сурет). Көріп отырғаныңыздай, ZnO/Ag/CdS фотоаноды визуалды өзгерістерге ұшыраған жоқ (3.34 б-сурет). 200 минуттық реакциядан кейін ZnO/CdS негізіндегі фотоанод бозғылт түске ие болды (3.34 а-сурет).

#### **Бөлім бойынша қорытындылар:**

Үш сатылы синтез ZnO/Ag/CdS композициялық фотокаталитикалық материалдарын құрады, олардың морфологиясы мен оптикалық материалдары зерттелді. Электрохимиялық тұндыру мен Spin-coating және LbL әдістемесін пайдалану кезінде ZnO-ның 1D және 2D құрылымдарында CdS қабаттарының оңтайлы геометриялық өлшемдерін алудың технологиялық режимдері анықталған. ZnO/Ag/CdS наноккомпозиттерін қалыптастыру кезінде судың ыдырауы кезінде фотоанодтың белсенді қабаттарының фотокоррозиялық бұзылуы төмендейді.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста мырыш оксидінің төмен өлшемді пленкаларын, сондай - ақ ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS екі және үш компонентті нанокөмізгіттік материалдарын зерттеу жүргізілді. ZnO нанокұрылымдарының жоғары сапалы массивтерін электрмен отырғызу арқылы өндірудің қарапайым және тиімді әдістері жасалды. Декорациялық жабындардың фототок тығыздығының шамасына және фотоанодты материалдың фотокоррозиялық төзімділігіне әсері зерттелді. Жұмыс нәтижелері таңдалған материалдар мен Көмізгіттердің оң қасиеттерін көрсетеді, сонымен қатар оптикалық қосқыштар, күн батареялары және оптикалық талшықтар сияқты әртүрлі оптикалық-электронды қосымшаларда қолданылады.

Зерттеу нәтижелері бойынша келесі жалпы оптикалық қорытындылар жасалды:

1. Наноөлшемді шыбықтардың, пластиналар мен түтіктердің өткізгіш әйнекке электрохимиялық жауын-шашынның оңтайлы шарттары анықталды. Жоғары кристалды құрылымы бар және бақыланатын морфологиясы бар тапсырыс берілген микро және нано ұстағыштар мен ZnO пластиналарының массивтерінің электрохимиялық қалыптасуы каталитикалық және тұқым қабаттарының қатысуынсыз жүретіні көрсетілген. 1D және 2D ZnO құрылымдарының спектрлік сипаттамалары (жұтылу спектрлері және фотолюминесценция спектрлері) алынды. Фотолюминесценция спектрлері ZnO-ның 2D құрылымдарында ақаулардың саны басым болатындығын көрсетеді. ZnO пленкаларының геометриялық пропорцияларының фотоэлектрохимиялық жасушаның фототоқына әсері анықталды.

2. Күміс нанобөлшектерді 1D және 2D ZnO массивтеріне тұндыру кезінде алынған үлгілердің морфологиясы зерттелді және плазмалық нанобөлшектердің матрицалық құрылымдарға таралуының қатаң тәуелділігі көрсетілді. ZnO массивтерін Ag нанобөлшектерімен орташа мөлшері 20 нм жабу оптикалық сіңіру спектрінің қызыл аймаққа ауысуына және 550 нм ішінде сіңіру шегінің пайда болуына әкелетіні анықталды. Спектрлік сезімталдықтың мұндай кеңеюі материалдың жарыққа әсер ету қарқындылығының артуымен расталады.

3. Кадмий сульфидінің нанобөлшектерін кең зоналы ZnO материалын тұндыру кезінде судың фотоиндуцияланған ыдырауының тиімділігі артады. Бұл ретте 10 қабатты жағу кезінде LbL қабатты құрастыру әдісімен қалыптастырылған ZnO/CdS нанокөмізгіттерін сәулелендіру кезінде ең жақсы нәтижелер алынды. CdS және ZnO қабаттары арасында күміс нанобөлшектерді енгізу кезінде алынған көмізгіттердің фотокоррозиялық тұрақтылығын жақсартуға қол жеткізілді.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Yoshikawa A., Matsunami H., Nanishi Y. Development and applications of wide bandgap semiconductors //Wide Bandgap Semiconductors. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. – С. 1-24.
2. Tolbert L. M. et al. Wide bandgap semiconductors for utility applications //semiconductors. – 2003. – Т. 1. – С. 3.
3. Ozpineci B., Chinthavali M. S., Tolbert L. M. Enhancing power electronic devices with wide bandgap semiconductors //Frontiers In Electronics: (With CD-ROM). – 2006. – С. 545-556.
4. Jain H., Rajawat S., Agrawal P. Comparison of wide band gap semiconductors for power electronics applications //2008 International conference on recent advances in microwave theory and applications. – IEEE, 2008. – С. 878-881.
5. E.O. Jonson. RCA Rev., 26, 163 (1965).
6. А.Е. Отблеск, В.Е. Челноков. Матер. 11 Зимней школы ФТИ (Л., ЛИЯФ, 1979) с. 161.
7. "Wide Bandgap Semiconductors: Pursuing the Promise (DOE/EE-0910)" (pdf). DOE Advanced Manufacturing Office. April 2013. Retrieved 3 September 2014.
8. Tolbert L. M. et al. Power electronics for distributed energy systems and transmission and distribution applications //ORNL/TM-2005/230, UT-Battelle, LLC, Oak Ridge National Laboratory. – 2005. – Т. 8.
9. ^ Gallagher, Sean (9 June 2016). "A reprieve for Moore's Law: milspec chip writes computing's next chapter". Ars Technica
10. Kim K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes //nature. – 2009. – Т. 457. – №. 7230. – С. 706-710.
11. Kirschman R. K. (ed.). High temperature electronics. – New York, NY : IEEE press, 1999. – С. p. 42.
12. Che Y. et al. Review of carbon nanotube nanoelectronics and macroelectronics //Semiconductor Science and Technology. – 2014. – Т. 29. – №. 7. – С. 073001.
13. Casady J. B., Johnson R. W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review //Solid-State Electronics. – 1996. – Т. 39. – №. 10. – С. 1409-1422.
14. Mohammad S. N., Salvador A. A., Morkoc H. Emerging gallium nitride based devices //Proceedings of the IEEE. – 1995. – Т. 83. – №. 10. – С. 1306-1355.
15. Rajan S., Jena D. Gallium nitride electronics //Semiconductor Science and Technology. – 2013. – Т. 28. – №. 7. – С. 070301.
16. Aperathitis E., Kambalafka V., Modreanu M. Properties of n-type ZnN thin films as channel for transparent thin film transistors //Thin Solid Films. – 2009. – Т. 518. – №. 4. – С. 1036-1039.
17. Delahoy A. E., Guo S. Transparent conducting oxides for photovoltaics //Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. – 2011. – С. 716-796.



18. Woods-Robinson R. et al. Wide band gap chalcogenide semiconductors //Chemical reviews. – 2020. – T. 120. – №. 9. – C. 4007-4055.
19. Takahashi K., Yoshikawa A., Sandhu A. Wide bandgap semiconductors //Fundamental properties and. – 2007.
20. Zhang K. H. L. et al. P-type transparent conducting oxides //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – T. 28. – №. 38. – C. 383002.
21. Wager, J. F.; Keszler, D. A.; Presley, R. E. Transparent Electronics; 2010.
22. Moroko H. Extended and point defects, doping, and magnetism //Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. – 2008. – C. 817-1229.
23. Grundmann M. et al. Cuprous iodide–ap-type transparent semiconductor: History and novel applications //physica status solidi (a). – 2013. – T. 210. – №. 9. – C. 1671-1703.
24. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides & nitrides: properties, characteristics, processing and applications. – William Andrew, 1996.
25. Allen M. J., Tung V. C., Kaner R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene //Chemical reviews. – 2010. – T. 110. – №. 1. – C. 132-145.
26. Ruda H. E. (ed.). Widegap II–VI compounds for opto-electronic applications. – Springer Science & Business Media, 2013. – T. 1.
27. AHMED S. A. Prospects for photovoltaic conversion of solar energy //Alternative Energy Sources. – 2014. – C. 355.
28. Ozpineci B., Tolbert L. Smaller, faster, tougher //Ieee Spectrum. – 2011. – T. 48. – №. 10. – C. 45-66.
29. Kirschman R. K. (ed.). High temperature electronics. – New York, NY : IEEE press, 1999. – C. p. 42.
30. MIKE C. Heterostructuring for high speed, power and light [J]. Semiconductor Today, 2009, 4(2): 73-78.
31. CHOW T P. High-voltage SiC and GaN power devices[J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83(1): 112-122.
32. Nomura K. et al. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors //nature. – 2004. – T. 432. – №. 7016. – C. 488-492.
33. Roccaforte F. et al. Surface and interface issues in wide band gap semiconductor electronics //Applied Surface Science. – 2010. – T. 256. – №. 19. – C. 5727-5735.
34. Roccaforte F. et al. Emerging trends in wide band gap semiconductors (SiC and GaN) technology for power devices //Microelectronic Engineering. – 2018. – T. 187. – C. 66-77.
35. Roccaforte F. et al. Challenges for energy efficient wide band gap semiconductor power devices //physica status solidi (a). – 2014. – T. 211. – №. 9. – C. 2063-2071.
36. Allebrand B., Nee H. On the possibility to use SiC JFETs in power electronic circuits //European Conference on Power Electronics and Applications. – 2001.

37. Bhatnagar M., McLarty P. K., Baliga B. J. Silicon-carbide high-voltage (400 V) Schottky barrier diodes //IEEE Electron Device Letters. – 1992. – T. 13. – №. 10. – C. 501-503.
38. Henry H. G. et al. S-band operation of SiC power MESFET with 20 W (4.4 W/mm) output power and 60% PAE //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2004. – T. 51. – №. 6. – C. 839-845.
39. A. Torres, "Advantages of silicon carbide (SiC) RF transistors for driving antenna impedances," Antenna measurement techniques association, Oct. 21.26, Denver, 2001
40. Skowronski M., Ha S. Degradation of hexagonal silicon-carbide-based bipolar devices //Journal of applied physics. – 2006. – T. 99. – №. 1. – C. 1.
41. Jignas Cherry, Mark R. Nichols, Robert Smith, "Assessment of DoD Applications For SiC Devices", Anteon Corporation Engineering Technology Centre
42. Ricardo Borges.<http://www.nitronex.com>
43. Mark Rosker , Christopher Bozada, Harry Dietrich, et al. The DARPA Wide Band Gap Semiconductors for RF Applications (WBGs-RF) Program: Phase II Results [C]. CS MANTECH Conference, 2009.
44. Fatin S. O. et al. Comparison of photocatalytic activity and cyclic voltammetry of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles toward degradation of methylene blue //International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – T. 7. – №. 10. – C. 9074-9084.
45. Klingshirn C. ZnO: From basics towards applications //physica status solidi (b). – 2007. – T. 244. – №. 9. – C. 3027-3073.
46. Özgür Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices //Journal of applied physics. – 2005. – T. 98. – №. 4. – C. 11.
47. Raizada P., Sudhaik A., Singh P. Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review //Materials Science for Energy Technologies. – 2019. – T. 2. – №. 3. – C. 509-525.
48. Gao P. X. et al. Conversion of zinc oxide nanobelts into superlattice-structured nanohelices //Science. – 2005. – T. 309. – №. 5741. – C. 1700-1704.
49. Kumar S. G., Rao K. S. R. K. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications //Rsc Advances. – 2015. – T. 5. – №. 5. – C. 3306-3351.
50. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor //Reports on progress in physics. – 2009. – T. 72. – №. 12. – C. 126501.
51. Sharma V. et al. DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells //Toxicology letters. – 2009. – T. 185. – №. 3. – C. 211-218.
52. Gupta T. K. Application of zinc oxide varistors //Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – T. 73. – №. 7. – C. 1817-1840.
53. Nanto H., Minami T., Takata S. Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity //Journal of Applied Physics. – 1986. – T. 60. – №. 2. – C. 482-484.

54. Becheri A. et al. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers //Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – T. 10. – №. 4. – C. 679-689.
55. Xie Y. et al. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni* //Applied and environmental microbiology. – 2011. – T. 77. – №. 7. – C. 2325-2331.
56. Shanmugam N. R., Muthukumar S., Prasad S. A review on ZnO-based electrical biosensors for cardiac biomarker detection //Future science OA. – 2017. – T. 3. – №. 4. – C. FSO196.
57. Lin Y. G. et al. Visible-light-driven photocatalytic carbon-doped porous ZnO nanoarchitectures for solar water-splitting //Nanoscale. – 2012. – T. 4. – №. 20. – C. 6515-6519.
58. Thomas D. G., Hopfield J. J., Power M. Excitons and the absorption edge of cadmium sulfide //Physical Review. – 1960. – T. 119. – №. 2. – C. 570.
59. Tell B., Damen T. C., Porto S. P. S. Raman effect in cadmium sulfide //Physical Review. – 1966. – T. 144. – №. 2. – C. 771.
60. Böer K. W. Cadmium sulfide enhances solar cell efficiency //Energy conversion and Management. – 2011. – T. 52. – №. 1. – C. 426-430.
61. Lee S. et al. Effect of annealing treatment on CdS/CIGS thin film solar cells depending on different CdS deposition temperatures //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2015. – T. 141. – C. 299-308.
62. Cortes A. et al. Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films //Solar energy materials and solar cells. – 2004. – T. 82. – №. 1-2. – C. 21-34.
63. Batlogg B. et al. Optical absorption, resistivity, and phase transformation in CdS at high pressure //Physical Review B. – 1983. – T. 27. – №. 6. – C. 3920.
64. Pal U. et al. Optical characterization of vacuum evaporated cadmium sulfide films //Thin solid films. – 1997. – T. 305. – №. 1-2. – C. 345-350.
65. Abdullin K. A. et al. Composite materials based on nanostructured zinc oxide //Semiconductors. – 2014. – T. 48. – №. 4. – C. 471-475.
66. Madelung, O. Semiconductors: Data Handbook; Ix - VIy Compounds. In Semiconductors: Data Handbook 3rd Ed.; 2004; pp 220–235.
67. Bicknell R. N., Giles N. C., Schetzina J. F. Growth of high mobility n-type CdTe by photoassisted molecular beam epitaxy //Applied physics letters. – 1986. – T. 49. – №. 17. – C. 1095-1097.
68. Broser, I.; Broser, R.; Birkicht, E. Optical and Electrical Properties of Heavily IndiumDoped CdS around the Semiconductor-Metal Phase Transition. J. Cryst. Growth 1990, 101, 497–501.
69. Ren C. et al. Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance //Journal of hazardous materials. – 2010. – T. 182. – №. 1-3. – C. 123-129.
70. Nassau K. Diamond films and coatings //Noyes, Park Ridge. – 1993. – C. 35.
71. R.L Bell NEA devices Clarendon Oxford, 1973
72. Rashid, M. H. Power Electronics Handbook; 2007.

73. Dye, N.; Granberg, H. Radio Frequency Transistors: Principles and Practical Applications, 2nd ed.; Elsevier: Woburn, MA, 2001.
74. Perrenoud, J. C. Low Temperature Grown CdTe Thin Film Solar Cells for the Application on Flexible Substrates, ETH Zurich, 2012.
75. Azimi, H.; Hou, Y.; Brabec, C. J. Towards Low-Cost, Environmentally Friendly Printed Chalcopyrite and Kesterite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 1829–1849.
76. P.S., S. Introduction to Organic Electronic Materials; 2014
77. Fermin D. J., Ponomarev E. A., Peter L. M. A kinetic study of CdS photocorrosion by intensity modulated photocurrent and photoelectrochemical impedance spectroscopy // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1999. – Т. 473. – №. 1-2. – С. 192-203.
78. Туркин А. Н. Нитрид галлия как один из перспективных материалов в современной оптоэлектронике // *Компоненты и технологии*. 2011.
79. Шуберт Ф. Е. Светодиоды. М.: ФизМатЛит. 2008.
80. Кищинский А. А. Твердотельные СВЧусилители на нитриде галлия — состояние и перспективы развития // *Материалы 19 Крымской конференции «СВЧ техника и телекоммуникационные технологии»*. 2009.].
81. Туркин А. Обзор развития технологии полупроводниковых гетероструктур на основе нитрида галлия (GaN) // *Полупроводниковая светотехника*. – 2011. – Т. 6. – №. 14. – С. 6-9
82. Щукин Е. А., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия/ Е. А. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
83. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – 3-е изд., стереотипное, испр. перепеч. с изд. 1989 г. – М.: ООО ТИД «Альянс». 2004. – 464 с.
84. Ворох А.С., Ремпель А.А. Атомная структура наночастиц сульфида кадмия// *Физика твердого тела*. - 2007. – Т. – 49. - №1. – 143-148 с.
85. Bakranov N. et al. The study of photoelectrochemical water splitting by ZnO nanostructures and ZnO/Ag nanocomposites // 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). – IEEE, 2017. – С. 03NNSA38-1-03NNSA38-4.
86. Mackenzie J.D. Sol-Gel researches– achievements since 1981 and prospects for the future // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2003. Vol. 26, N 1-3, P. 23-27.
87. Bagaev E. A. et al. Changes in optical properties of CdS nanoclusters in langmuir-blodgett films on passivation in ammonia // *Semiconductors*. – 2008. – Т. 42. – №. 6. – С. 702-709.
88. Пак В. Н., Левкин А. Н. Оптические свойства наночастиц сульфидов цинка и кадмия в силикагеле // *Известия Российского государственного педагогического университета им. АИ Герцена*. – 2008. – №. 64.
89. Zhang Y. et al. Surface photovoltage characterization of a ZnO nanowire array/CdS quantum dot heterogeneous film and its application for photovoltaic devices // *Nanotechnology*. – 2009. – Т. 20. – №. 15. – С. 155707.

90. Bagaev E. A. et al. Photoluminescence from cadmium sulfide nanoclusters formed in the matrix of a Langmuir-Blodgett film // *Semiconductors*. – 2003. – Т. 37. – №. 11. – С. 1321-1325.
91. Бирюков А. А. и др. Одностадийный синтез дисперсий и нанокомпозитов CdS/полиакрилат с участием оптического облучения. – 2010.
92. Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Latyshev A.N. et al. The Nature of the Luminescence-Flesh Photostimulation Spectra in CdS Quantum Dots // *J. Opt. Technol.* -2013 -V. 80 -№ 7.- Р. -415–420 с.
93. Капинус Е. И. Флуоресцентные свойства наноразмерных сульфидов // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85. – №. 4. – С. 748-752.
94. Nayak J. et al. CdS–ZnO composite nanorods: synthesis, characterization and application for photocatalytic degradation of 3, 4-dihydroxy benzoic acid // *Applied Surface Science*. – 2008. – Т. 254. – №. 22. – С. 7215-7218.
95. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии. М.:Изд-во МГУ, 2007. -61 с.
96. Kaur I., Pandya D. K., Chopra K. L. Growth kinetics and polymorphism of chemically deposited CdS films // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1980. – Т. 127. – №. 4. – С. 943.
97. Смагин В. П., Бирюков А. А. Исследование люминесценции европия (III) в органических матрицах различного состава // *Известия Алтайского государственного университета*. – 2011. – №. 3-2.
98. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Бабкина О.В. Методика синтеза и оптические свойства нанокомпозитов CdS/полиметилметакрилат// *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2006 Т.49. № 12 С. 81-85.
99. Серова В. Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров / В. Н. Серова.- Казань, КГТУ, 2010 – 256 с.
100. Смагин, В. П. Физико-химические свойства полиметилметакрилата, модифицированного солями редкоземельных элементов: автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.04 / В. П. Смагин. – Томск, 1991. – 44 с.
101. [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi ... me\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi...me_top.cgi) (база данных Spectral Database for Organic Compounds SDBS)
102. И.В. Колесник, Н.А. Саполетова. Инфракрасная методическая разработка. М.: МГУ, 2011.- 88 с.
103. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей : в 3 т. Т. 2 : Органические вещества / под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. – 7 изд., пер. и доп.. – Л. : Химия, 1976. – 624 с.
104. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. Т. 3: Органические вещества / под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. – 7 изд., пер. и доп. – Л.: Химия, 1976. – 592 с.
105. Hsu Y. K., Lin Y. G., Chen Y. C. Polarity-dependent photoelectrochemical activity in ZnO nanostructures for solar water splitting // *Electrochemistry communications*. – 2011. – Т. 13. – №. 12. – С. 1383-1386.
106. Moniruddin M. et al. Bioinspired study of energy and electron transfer in photovoltaic system // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2017. – Т. 12. – №. 1. – С. 285-296.

107. Хайрутдинов, Р. Ф. Химия полупроводниковых наночастиц / Р. Ф. Хайрутдинов // Успехи химии. – 1998. – №. 2. – С. 125–129.
108. Смагин В.П., Исаева А.А., Еремина Н.С., Бирюков А.А. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат: Cd(Mn,Pb)S // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. В. 6. С. 924-929.
109. Губин, С. П. Металлические кластеры в полимерных матрицах / С. П. Губин // Успехи химии – 1983 – №8 – С. 1350.
110. Шик А. Я. и др. Физика низкоразмерных систем // Шик АЯ, Бакуева ЛГ, Мусихин СФ, Рыков СА-СПб.: Наука. – 2001.
111. Ирхина (Харнutowa) Е.П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов: автореф. дис. канд. хим. наук. - Барнаул, 2000 - 18 с.
112. Ляхова Ю. В., Смагин В. П. Синтез и фотолюминесценция квантовых точек CdS: Ln<sup>3+</sup> в матрице (поли) метилметакрилата. – 2018.
113. Литвин Б.Н. Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. Москва, 1984 175 с.
114. Crosby G.A., Whan R.E., Alire R.M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state // J.Chem. Phys. 1961. V.34. №3. P.743-748.
115. Yun S. J., Dey S., Nam K. S. Zinc sulfide and terbium-doped zinc sulfide films grown by traveling wave reactor atomic layer epitaxy // Journal of the Korean Physical Society. – 1998. – Т. 33. – №. Suppl. – С. S454-S457.
116. Prasun Mukherjee, Chad M. Shade, Adrienne M. Yingling et. al. Lanthanide Sensitization in II–VI Semiconductor Materials: A Case Study with Terbium(III) and Europium(III) in Zinc Sulfide Nanoparticles J. Phys. Chem. A. 2011. 115 (16). P. 4031–4041.
117. Mukherjee P. et al. A postsynthetic modification of II–VI semiconductor nanoparticles to create Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> luminophores // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Т. 117. – №. 27. – С. 14451-14460.
118. Селищев А.В., Павлицук В.В. Спектрально-люминесцентные характеристики наночастиц сульфида цинка, допированных Eu<sup>2+</sup> // Теоретическая и экспериментальная химия. 2015. Т. 51. № 6. С. 358 – 365.
119. Zhanguo Liang, Jun Mu, Lei Han and Hongquan Yu Microbe-Assisted Synthesis and Luminescence Properties of Monodispersed Tb<sup>3+</sup> -Doped ZnS Nanocrystals // Journal of Nanomaterials Volume 2015, Article ID 519303 (<http://dx.doi.org/10.1155/2015/519303> )
120. Bai S., Shen X. Graphene–inorganic nanocomposites // Rsc Advances. – 2012. – Т. 2. – №. 1. – С. 64-98.
121. Huang X. et al. Graphene-based composites // Chemical Society Reviews. – 2012. – Т. 41. – №. 2. – С. 666-686.
122. M. Khan, M.N. Tahir, S.F. Adil, H.U. Khan, M.R.H. Siddiqui, A.A. Alwarthan, W. Tremel, Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 18753–18808.

123. K. Lu, G.X. Zhao, X.K. Wang, A brief review of graphene-based material synthesis and its application in environmental pollution management, *Chin. Sci. Bull.* 57 (2012) 1223–1234.
124. B. Li, H. Cao, ZnO@ graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3346–3349.
125. H. Chang, Z. Sun, K.Y.F. Ho, X. Tao, F. Yan, W.M. Kwok, Z. Zheng, A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure, *Nanoscale* 3 (2011) 258–264.
126. Y. Feng, N. Feng, Y. Wei, G. Zhang, An in situ gelatin-assisted hydrothermal synthesis of ZnO–reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic performance under ultraviolet and visible light, *RSC Adv.* 4 (2014) 7933–7943.
127. P. Sahatiya, S. Badhulika, One-step in situ synthesis of single aligned graphene–ZnO nanofiber for UV sensing, *RSC Adv.* 5 (2015) 82481–82487.
128. B. Li, T. Liu, Y. Wang, Z. Wang, ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 114–121.
129. R. Atchudan, T.N.J.I. Edison, S. Perumal, M. Shanmugam, Y.R. Lee, Direct solvothermal synthesis of zinc oxide nanoparticle decorated graphene oxide nanocomposite for efficient photodegradation of azo-dyes, *J. Photochem. Photobio. A* 337 (2017) 100–111.
130. Raizada P., Sudhaik A., Singh P. Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review // *Materials Science for Energy Technologies.* – 2019. – T. 2. – №. 3. – C. 509-525.
131. Tak Y. et al. Fabrication of ZnO/CdS core/shell nanowire arrays for efficient solar energy conversion // *Journal of Materials Chemistry.* – 2009. – T. 19. – №. 33. – C. 5945-5951.
132. Kudaibergenov S. et al. Layer-by-layer thin films and coatings containing metal nanoparticles in catalysis // *Thin Films Processes-Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets; Thirumalai, J., Ed.* – 2017. – C. 147-164.
133. Bian J. C. et al. Mechanisms in photoluminescence enhancement of ZnO nanorod arrays by the localized surface plasmons of Ag nanoparticles // *Applied surface science.* – 2012. – T. 258. – №. 22. – C. 8548-8551.
134. Akhmanov S. A. et al. Coherent properties of X-ray sources and coherence effects in X-ray optics. I-Spatial coherence of synchrotron radiation. II-Dynamic scattering of partially coherent X-ray radiation in crystals // *Moskovskii Universitet Vestnik Serii Fizika Astronomiia.* – 1980. – T. 21. – C. 31-44.
135. Machulin V. F., Datsenko L. I., Klad'ko V. P. Diagnostics of structure and composition of binary crystals from dynamical X-ray scattering in the region of anomalous dispersion // *Crystallography Reports.* – 2004. – T. 49. – №. 1. – C. S72-S79.
136. Olekhovich N. M., Karpei A. L. Dynamical effects of X-ray scattering in laue geometry for Si crystals with structure defects // *physica status solidi (a).* – 1984. – T. 82. – №. 2. – C. 365-371.

137. Datsenko L. I., Gureev A. N., Starchik M. I. Dynamical Scattering of X-Rays in Gallium Arsenide Crystals Containing Dislocation Loops // *physica status solidi (a)*. – 1975. – T. 32. – №. 2. – C. 549-556.
138. Dyshekov A. A. A nonstandard dynamical theory of x-ray scattering in crystals // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2010. – T. 4. – №. 6. – C. 956-964.
139. Pauporté T. et al. Well-aligned ZnO nanowire arrays prepared by seed-layer-free electrodeposition and their Cassie–Wenzel transition after hydrophobization // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – T. 114. – №. 1. – C. 194-202.
140. Xue B. et al. Electrodeposition from ZnO nano-rods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence // *Applied Surface Science*. – 2011. – T. 257. – №. 24. – C. 10317-10321.
141. Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *Journal of physics: condensed matter*. – 2004. – T. 16. – №. 25. – C. R829.
142. Gupta R. B. et al. Improvement in the luminous efficiency of MEH-PPV based light emitting diodes using zinc oxide nanorods grown by the electrochemical deposition technique on ITO substrates // *Physica Scripta*. – 2011. – T. 84. – №. 1. – C. 015705.
143. Khajavi M. R. et al. New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions // *Electrochimica Acta*. – 2012. – T. 69. – C. 181-189.
144. Tena-Zaera R. et al. Role of chloride ions on electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays from O<sub>2</sub> reduction // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – T. 111. – №. 45. – C. 16706-16711.
145. Öztürk S. et al. Fabrication of ZnO nanowires and nanorods // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. – 2012. – T. 44. – №. 6. – C. 1062-1065.
146. Sugunan A. et al. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: role of hexamine // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2006. – T. 39. – №. 1. – C. 49-56.
147. Geng J., Jia X. D., Zhu J. J. Sonochemical selective synthesis of ZnO/CdS core/shell nanostructures and their optical properties // *CrystEngComm*. – 2011. – T. 13. – №. 1. – C. 193-198.
148. Bakranov N. et al. Decoration of wide bandgap semiconducting materials for enhancing photoelectrochemical efficiency of PEC systems // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2018. – T. 987. – №. 1. – C. 012028.