

**Кемелбекова Айнагуль Ержановна, PhD**  
Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ КЕАҚ  
Қазақстан, Алматы қ.  
E-mail: [a.kemelbekova@mail.ru](mailto:a.kemelbekova@mail.ru)  
ORCID 0000-0003-4813-8490

## ZNO:EU ЖҰҚА ҮЛБІРШЕКТЕРІНІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

**Kemelbekova Ainagul Erzhanovna, PhD**  
Satbayev University, Almaty, Kazakhstan  
E-mail: [a.kemelbekova@mail.ru](mailto:a.kemelbekova@mail.ru)  
ORCID 0000-0003-4813-8490

## RESEARCH STRUCTURAL FEATURES OF EUROPIUM DOPED ZINC OXIDE FILMS

**Annotation:** *This article deals with the structural properties of europium doped zinc oxide films prepared by different technologies. were studied samples from the magnetron sputtering method, chemical vapor deposition and hydrothermal deposition.*

**Key words:** *Zinc oxide, chemical vapor deposition, hydrothermal deposition, magnetron sputtering.*

**Андатпа:** *Мақалада әртүрлі технологиялық әдіспен алынған ZnO:Eu жұқа үлбіршектерінің құрылымдық қасиеттері қарастырылды. Магнетронды тозаңдату, газдық фазадан химиялық отырғызу және гидротермальды отырғызу әдістерінің негізінде алынған үлгілер талданды.*

**Кілтгі сөздер:** *Цинк оксиді, газдық фазадан химиялық отырғызу әдісі, гидротермальды отырғызу, магнетронды тозаңдату.*

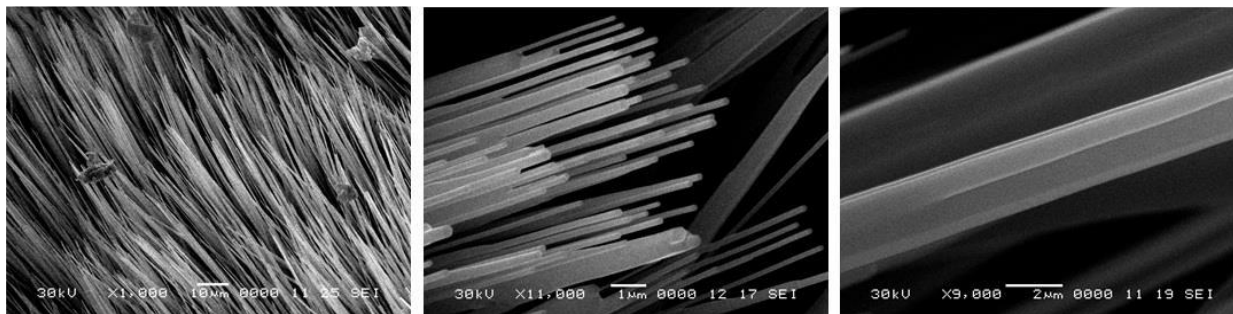
Қазіргі кезде қоғамның және технологияның қарқынды дамуына байланысты энергияға сұраныс арта түсуде, ал керісінше дәстүрлі энергия көзінің қорының мөлшері жылдан жылға азайып, сарқылып барады. Осыған байланысты, ғалымдардың басты мақсаты: арзан әрі қол жетімді энергия көздерін арттыру болып табылады. Қоршаған ортаның ластануында өте үлкен өзекті мәселе болғандықтан, ғалымдар қоршаған ортаға, экологияға әрі адамзатқа зияны тимейтін физикалық, электрлік қасиеттері жоғары энергия көздерін анықтауға тырысады. Осы қойылған талаптарға сәйкес келетін ерекше физикалық қасиеттері бар жаңа наноматериалдарды алу және олардың қолдану аясын кеңейту мақсатында әртүрлі технологиялық әдістермен алынған сирек кездесетін жерлік металл европиймен легирлен цинк оксиді үлбіршектерін қарастыруға болады. Зерттеу объектісі болып табылатын европий қосылған цинк оксиді (Eu: ZnO) үлбіршектері кең ауқымды ерекше қасиеттерге ие және келешекте сан алуан құралдар жасауға қажетті материал болып табылады. Яғни, аталып отырған материал электроника, фотовальтаика, медицина салаларында, күн элементтерін жасауда қолданысқа ие болып келе жатыр. Мысалы күн элементтерін жасауда таптырмас материал болып табылады, кремний наноталшықтарының беткі қабатына ZnO:Eu үлбірігін қалыптастырсақ барлық сипаттамалары артады.

Цинк оксиді ZnO гексоганальды вюрцит кристалдық құрылымға ие болатын II-VI топбының жартылай өткізгіш материал болып табылады [1]. Цинк оксиді ZnO басқа материалдарға қарағанда, жер қыртысында кеңінен таралған. Осы материалды өндіруде

материалдық шығыны төмен, әрі химиялық құрамы тұрақты, жақын инфрақызыл аймақта жоғары мөлдірлік қасиеттерді көрсетеді. Оның тыйым салынған зонасының ені 3,37 эВ-қа тең, эффективтілігі жоғары ультракүлгін люминесценцияға ие және бөлме температурасында экситондарының байланыс энергиясы (60 мэВ) өте жоғары болады. ZnO қолдану аясы өте кең, өзінің ерекше қасиеттеріне байланысты варисторлар, пьезоэлектрлік қондырғыларда, газ сенсорларының құраушысы ретінде, фотокатализаторларда, күн батареяларында, пьезоэлектрлік наногенераторларда, люминесцентті материалдарда, жарық диодтарында, лазерлерде, химиялық және биологиялық датчиктерде, және композитті материалдарды жасауда кең қолданыс тапқан. Сонымен қатар, бұл материал антисептикалық қасиеттерге де ие болатын қауіпсіз биоматериал болып табылады. ZnO электронды-оптикалық қасиеттерінің жоғары болуы себебінен комплексті фотонды қондырғылар жасауда қолданылады [2].

ZnO және ZnO:Eu жұқа үлбіршектерін әртүрлі әдістермен алуға болады. Олардың арасында электрлік отырғызу, газдық фазадан химиялық отырғызу әдісі (CVD), металлоорганикалық байланыстарды қолдану арқылы газдық фазадан отырғызу (MOCVD), қабаттық атомаралық отырғызу әдістері (ALD), плазмохимиялық CVD, импульсты лазерлі отырғызу, молекула шоқтық эпитаксия (MBE) және термиялық қышқылдану золь-гель әдістерін пайдаланып үлгілер қатарын алуға болады.

Үлгілердің беттік құрылымын зерттеудің әртүрлі әдістері кеңінен қолданылады. Сол әдістердің ішінде сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) және атомды күштік микроскоптары (АКМ) көмегімен зерттеулер жүргізіу кеңінен қолданылады. Мысал ретінде, қосымша катализаторсыз газдық фазадан химиялық отырғызу (CVD) әдісімен алынған ZnO:Eu үлбіршектерінің беткі құрылымының СЭМ бейнесі 1-суретте көрсетілген [3].

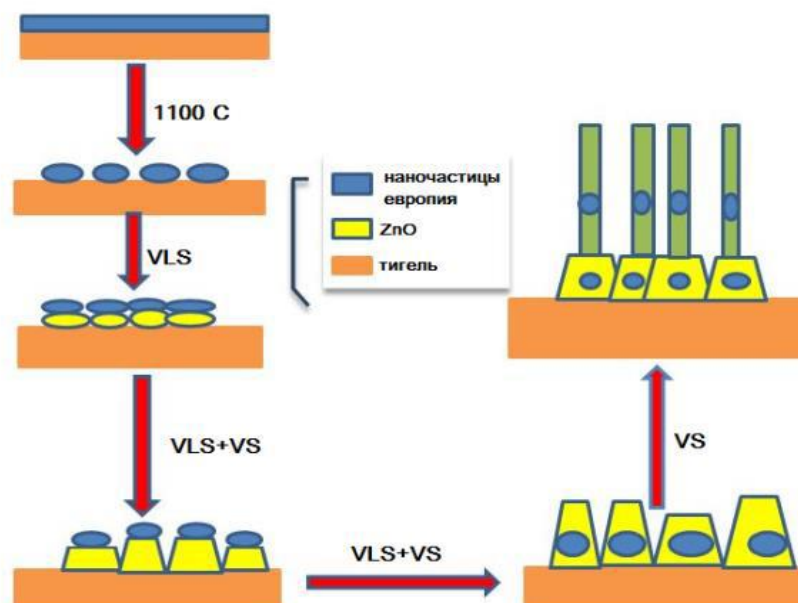


Сурет 1- Газдық фазадан химиялық отырғызу (CVD) әдісімен алынған ZnO:Eu үлбіршектерінің беткі құрылымының СЭМ бейнесі

Нанокұрылымдар алундты тигельдің қабырғасында өсірілген. Синтез 10 минут аралығында жүргізіліп, нәтижесінде вертикаль бағытталған, диаметрі 50-400 нм-ге жететін және ұзындығы бірнеше микрон болатын наноталшықтар қалыптастырылды. Наноталшықтардың с-осындағы ориентациялық бағыты  $\pm [0001]$ . Наноталшықтың құрамындағы легирлеуші қоспаның концентрациясы 0,8 % массаның атомдық үлесіне тең болып табылады. Легирленген үлгілердің кристаллды құрылымы, легирленбеген ZnO үлгілермен салыстырылды.

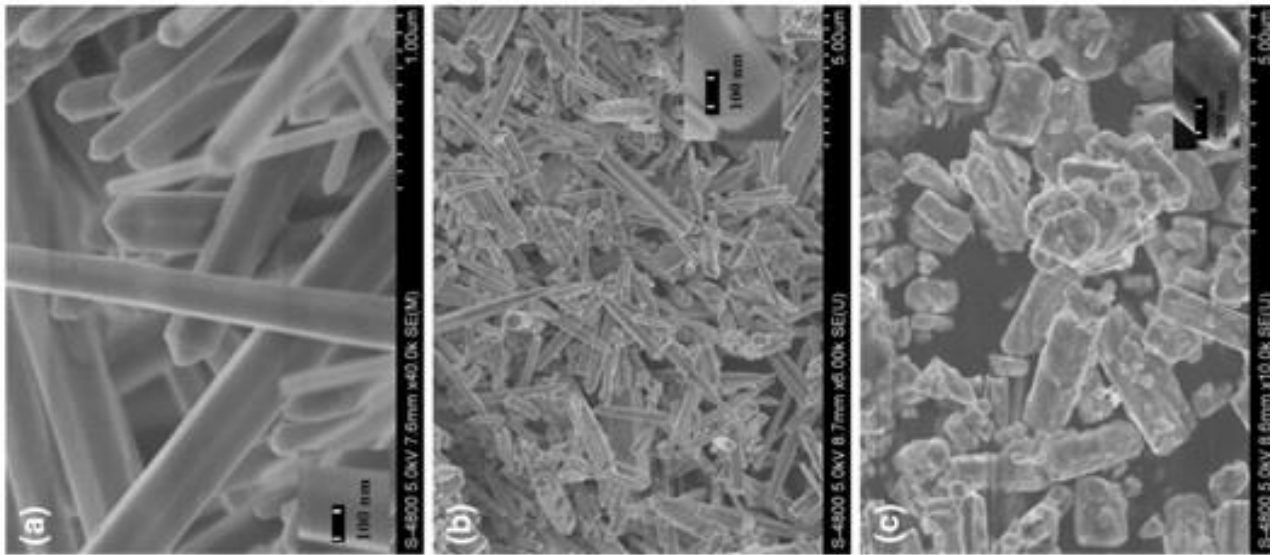
Өзара қалыптасқан тетраподтар қоспасыз VS («бу-кристалл») механизмімен өсірілді. Әдетте, параллельді ориентациялық бағытқа ие наноталшықтар мен наностерженьдерді VLS механизмімен өсіру барысында катализаторлар пайдаланылады. Көрсетілген тәжірибеде легирлеуші европий иондары біртекті наноталшықтар массивін қалыптастыруға септігін тигізеді. Бу-кристалл және үшсатылы бу-сұйық-кристалл

механизмдері өзара бәсекелестікке ие болып табылады. Европий оксиді синтез барысында екі түрлі қызмет атқарады. Біріншіден, Zn буын жұтуының негізінде үлгілердің өсу түрдісін жылдамдатады. Екіншіден, тигельдің беткі қабатында европий тамшылары ретінде қалыптасып, үлгілердің әрі қарай өсуіне әсерін тигізеді. Соның негізінде, вертикаль бағытталған цинк оксидінің кристаллдық торына европийдің сәтті енуін қадағалайды. Өсудің бастапқы жағдайында, Zn буы европийдің нанобөлшектерімен сұйық қоспаға айналады. Бу қаныққаннан кейін, европийдің нанобөлшектері оттегімен әрекеттесіп, тигельде жұқа қабат болып отырады. Өсудің бірінші бөлігі бу-сұйық-кристалл механизмімен жүзеге асады. Ары қарай, ZnO наноталшықтары қалыптасуына бу-кристалл механизмі септігін тигізеді.



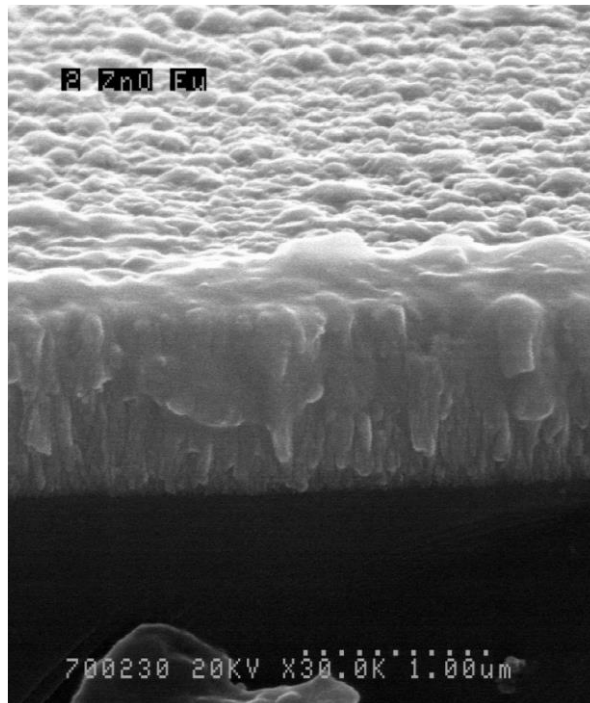
Сурет 2- Үшатылы механизммен ZnO:Eu наноталшықтарының қалыптасуының схематикалық бейнесі [4]

Келесі, 3-суретте гидротермиялық әдіспен синтезделген, 5% және 15% Eu легирленген ZnO үлгілерінің СЭМ суреттері көрсетілген. 3 а суреттен байқалғандай, легирленбеген ZnO үлгілері субмикронды стерженьдерден тобы болып табылады және олардың диаметрі 200нм. Стерженьдердің соңы бірдей конус сияқты көрінеді. Суретте көрсетілгендей, 5% және 15% Eu легирленген үлгілердің сәйкесінше диаметрі шамамен 300 нм (3б сур.) және 600 нм (3с сур.) құрайды. Жоғарыда көрсетілген нәтижелерден, кристалит мөлшері мен олардың кристалдарының өсуіне Eu-мен легирлеу айтарлықтай әсер етеді. Кристалды жазықтықтың химиялық потенциалы бүкіл кристалды фрагментте атомға сіңіргіштердің орташа санын анықтайды [29]. Әртүрлі кристалды жазықтықтағы  $\text{Eu}^{3+}$  әртүрлі тығыздығы кристалды фазалардың химиялық потенциалындағы айырмашылықты тудырады. Кристалдық фрагменттердің әртүрлі химиялық потенциалы әр түрлі өсу қарқынына ие болып табылады. Диаметрі бойынша өсу қарқыны жоғарғы жағынан қарағанда тезірек болады, Eu легирлеу мөлшерін арттырған сайын, жоғарғы жағынан өсу үрдісі де артуы мүмкін.



3-сурет Гидротермиялық әдіспен синтезделген, 5% және 15% Eu легирленген ZnO үлгілерінің СЭМ суреттері [5]

Келесі, 4-суретте реактивті магнетронды тозданду әдісімен алынған ZnO:Eu үлбіршектерінің СЭМ бейнесі көрсетілген. Суреттен байқалғандай, Eu легирленген үлгілердің беткі қабаты біркелкі құрылымға ие және дәндердің өлшемдері 0,1 мкм – 0,15 мкм құрайды. Осылайша магнетронды әдіспен кремний төсенішінде жоғары сапалы, кеуексіз жартылай өткізгіш цинк оксиді қабаттары алынды. Алынған үлгілер тығыз құрылымға ие және нано-микросталиттерінің өлшемі шамамен 100–300 нм құрайды.



Сурет 4- Магнетронды тозданду әдісімен алынған ZnO:Eu үлбіршектерінің СЭМ бейнесі [6]

Осы зерттелген нәтижелердің көрсетуі бойынша европий қосылған цинк оксиді (ZnO:Eu) үлбіршектері болашағы зор, өткізгіштігі жоғары наноматериалдар дайындауда кеңінен қолдану мүмкіндігі жоғары деген қорытынды жасалды.

#### ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Zeman M. Thin-film silicon PV technology //Journal of Electrical Engineering.- 2010.- Vol. 61. - P. 271-279.
2. Faÿ S, Kroll U, Bucher C, Vallat-Sauvain E, Shah A. Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: Temperature-induced morphological changes // Solar Energy Materials & Solar Cells.- 2005.- Vol.86.-P.385-97.
3. S.A. Al Rifai and B.A. Kulnitskiy, Microstructural and optical properties of europium-doped zinc oxide nanowires // Journal of Physics and Chemistry of Solids,(2013) Vol. 74, I.12 , pp. 1733-1738
4. S. A. Al Rifai, S. V. Ryabtsev, M. S. Smirnov, E. P. Domashevskaya, and O. N. Ivanov, Synthesis of europium-doped zinc oxide micro- and nanowires // Russian Journal of Physical Chemistry A, (2014),Vol. 88, No. 1, pp. 108–111
5. Xin, M. Effect of Eu doping on the structure, morphology and luminescence properties of ZnO submicron rod for white LED applications //Journal of Theoretical and Applied Physics, September 2018, Volume 12, Issue 3, p.177–182 <https://doi.org/10.1007/s40094-018-0304-1>
6. В.В. Малютина-Бронская, В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова Электрические свойства пленок оксида цинка легированных редкоземельными элементами// Доклады БГУИР №6(60),2011