АҢДАТПА

«8D07112 – Наноматериалдар и нанотехнологиялар» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (Ph.D.) дәрежесіне ізденіс

ЖУМАДИЛОВ РАХЫМЖАН ЕРБОЛСЫНҰЛЫ

ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚҰРЫЛҒЫЛАРДЫ ЖАСАУ ҮШІН КӨМІРТЕКТІ НАНОҚАБЫРҒАЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Жұмыс көміртекті наноқабырғалардың (КНҚ) қасиеттерін комплексті зерттеуге және олардың негізінде электронды құрылғыларды жасауға арналған.

Зерттеу өзектілігі. КНҚ тігінен бағытталған және біріктірілген графен парақтары болып табылады. Графеннің тігінен бағытталған шағын парақтарының шеттеріндегі бос байланыстардың, жоғары электр және жылу өткізгіштіктің, нано және / немесе микро кеуекті құрылымның, үлкен беттік ауданының арқасында КНҚ қысым датчиктерін, конденсаторларды, температура датчиктерін, газ сенсораларын, электрохимиялық құрылғыларды, фотодиодтарды және т. б. жасау үшін қолданылады.

Бүгінгі таңда КНҚ негізінде әртүрлі газға сезімтал құрылғылар жасалды. Мысалы, бөлме температурасында аммиак (NH_3) және азот диоксиді (NO_2) сияқты улы газдарды анықтау үшін резистивті өзгерісі бар КНҚ/SiO_2/Si негізіндегі газ сенсорлары жасалды. КНҚ/SiC/Si негізіндегі газ сенсорлары O_2 және H_2 газдарын анықтау үшін жақсы сипаттамалар (сезімталдық - 82 мкА/ppm/см^2; жауап беру уақыты - 500 мс) көрсетілді. Бұл ерекше нәтижелер КНҚ-ның ерекше құрылымдық сипатына, атап айтқанда олардың тігінен бағытталған көп қабырғалы графен нанопарақтарының шеттерінде электрондардың жылдам тасымалдануына ықпал ету қабілетіне байланысты болды, бірақ ол сенсорлық құрылғылар баяу әсер ету реакциясына ие. Сонымен қатар, осы жетістіктерге қарамастан, әдебиетте көмірқышқыл газын (CO_2) анықтау үшін КНҚ қолдану туралы ақпарат жоқ. Осылайша, жақсартылған сипаттамалары бар КНҚ негізіндегі газ сенсорларын жасау үшін қосымша зерттеулер қажет.

КНҚ перспективалы даму әлеуетін көрсете отырып, фотоэлектрлік детекторлар саласында қолдануды тапты және фотодетекторлар жасалды, атап айтқанда, Шоттки ауысымына негізделге КНҚ/Si, КНҚ/Au/Si, КНҚ/PDMS және т. б. жұмыстары көрсетілді. КНҚ/DLC/Si негізіндегі фотодетекторлардың сезімталдылығы КНҚ/Si мен салыстырғанда 1,4 есе артқаны көрсетілген (сезімталдық -2×10^3 а/Вт; анықтау қабілеті – $7{,}2\times10^{10}$ Джонс). Дамудың осы кезеңінде оптоэлектронды құрылғылар ғарыштық техникада кеңінен қолданылады, оларда әртүрлі иондаушы сәулеленулер кездеседі. Сондықтан жаңа радиацияға төзімді функционалды материалдар мен оптоэлектрондық құрылғыларға қажеттілік артып келеді. Қазіргі уақытта құрылғылардың геометриясына байланысты CNFET-тің сыртқы артықшылықтары ретінде көміртекті нанотүтікшелерге негізделген радиацияға төзімді өрістік транзисторлар (CNFET) жасалды. Сондай-ақ, 10 DPA жинақталған дозасы бар ауыр иондармен сәулелену арқылы Q-көміртегінің радиацияға төзімділігі туралы эксперименттік зерттеулер бар. Осылайша, КНҚ-ның практикалық қолданудың кең спектрін және наноқұрылымды радиацияға төзімді электронды материалдарға сұраныстың артуын ескере отырып, әртүрлі иондаушы сәулеленудің КНҚ және олардың негізіндегі оптоэлектрондық құрылғылардың қасиеттеріне әсерін жүйелі түрде түсіну қажет.

Үлкен беттік ауданына, жоғары белсенді графен қырларына және катализаторсыз өндірісіне байланысты КНҚ электрохимиялық сенсорлар үшін электродтық материалдар ретінде кеңінен қолданылды. Соңғы жылдары лактат, парацетамол, глюкоза, сутегі пероксиді, аскорбин қышқылы және несеп қышқылы сияқты әртүрлі аналиттерді анықтау үшін КНҚ электрохимиялық қасиеттері егжей-тегжейлі зерттелді. КНҚ электрохимиялық

қасиеттерін жақсарту үшін Pt нанобөлшектерімен, марганец оксидімен және т.б. модификациаланған электрохимиялық сенсорлар жасалды. Алынған нанокомпозиттік электрод жоғары сезімталдықты (698,6 мкА $мМ^{-1}$ $см^{-2}$) көрсете отырып, H^2O^2 анықтау үшін тамаша электрохимиялық белсенділік көрсетті. Дегенмен, сенсорлардың тиімділігі композициялық құрылымды, қымбат асыл металды Pt және арнайы ферменттерді қолдануға негізделген, бұл сенсорды өндіру технологиясын қиындатады. Бүгінгі таңда материалдың электрохимиялық қасиеттерін жақсартудың қарапайым әдістерінің бірі азотты легирлеу болып табылады. Азот қосылған графен көптеген басқа электрокатализаторларға қарағанда жоғары электрокаталитикалық белсенділікті көрсетеді. Электрохимиялық жүйелерде метал/ферментсіз электрод ретінде азотпен легирленген КНҚ қолдану бойынша зерттеулер жүргізілген жоқ, бұл осы бағыттың өзектілігін растайды.

Осылайша, жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, жоғары сезімтал газ және электрохимиялық сенсорларды жасау үшін КНҚ қасиеттерін комплексті зерттеу, иондаушы сәулеленудің КНҚ және олардың негізіндегі фотодиодтардың қасиеттеріне әсерін зерттеу өзекті тақырып болып табылады.

Зерттеу мақсаты. КНҚ қасиеттерін комплексті зерттеу және олардың негізінде газ сенсорларын, өздігінен бейімделетін фотодиодтарды және электрохимиялық сенсорларды құру.

Зерттеу объектісі: КНҚ және олардың негізінде жасалған электрондық құрылғылар, газ сенсорлары, өздігінен бейімделетін фотодиодтар және электрохимиялық сенсорлар.

Зерттеу пәні. КНҚ-ның электрохимиялық қасиеттерін, олардың газ сезімталдығы мен фотосезімталдығын, сонымен қатар олардың негізінде жасалған құрылғылардың сипаттамасын зерттеу.

Мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1. КНҚ негізінде газ сенсорларын құру және әртүрлі CO_2 газ концентрациясы мен құрылғы температурасы үшін газ сезімталдық қасиеттерін зерттеу;
2. иондаушы сәулеленудің КНҚ қасиеттеріне әсерін комплексті зерттеу және өздігінен бейімделетін фотодиодтарды жасау;
3. Сутегі пероксидін (H_2O_2) анықтау үшін азотпен легирленген УНС негізіндегі электрохимиялық сенсорды әзірлеу және жасау;

Зерттеу әдістері. Индуктивті байланысты (ICP-PECVD) және радикалды инжекциялық (RI- PECVD) газ фазасынан плазма-химиялық тұндыру әдісімен КНҚ синтезі. Жұмыс мақсатына жету және қойылған міндеттерді орындау үшін КНҚ қасиеттерін зерттеудің келесі әдістері қолданылды: КНҚ морфологиялық сипаттамаларын талдау әдістері сканерлеуші электрондық микроскоп (SU8200 FE SEM Hitachi High-Technologies Corporation, SEM, ZEISS Crossbeam 540), трансмиссиялық электронды микроскоп (TEM, JEOL JEM - 1400 Plus), оптикалық микроскоп (DM 6000), , құрылымдық әдістерді сипаттау: рентгендік фотоэлектронды спектрометр (XPS) (NEXSA, Thermo Scientific) және Раман спектроскопиясы (inVia Reflex Raman микроскопы, Ntegra Spectra, толқын ұзындығы 473 нм лазерлік Renishaw, LabRAM Horiba Evolution & Omega Scope толқын ұзындығы 514 нм), оптикалық қасиеттерді зерттеу әдісі - UV - Vis спектрофотометр (Lambda1050, PerkinElmer Ltd), электрлік қасиеттерді зерттеу әдістері - Ван дер Пау Холл эффектісін өлшеу жүйесі (HMS-5500, Ecopia) және ультракүлгін фотоэлектронды спектрометр негізінде электронды қасиеттерді талдау (UPS, NEXSA, Thermo Scientific), (Keithley 2400) өлшеу құралы көмегімен сенсорлық пленка тогын үздіксіз тіркейтін газды өлшеу жүйесін пайдаланатын газды сезімталдылығын зерттеу әдісі, күн симуляторы (Ossila Solar Simulator) көмегімен фотосезімтал сипаттамалар (I-V) әдісі (B1500A, Keysight) және сыртқы кванттық тиімділікті өлшеуге арналған жүйелер (ORIEL IQE200, Newport), электронды (ILU-10) және протонды (UKP 2-1) сәулелендіруді қолданатын сәулелендіру әдісі, стандартты үш электродты қондырғыға негізделген КНҚ электрохимиялық қасиеттерін потенциостат (Elins, MetrOhm DropSens i 400) қолдану арқылы зерттеу әдісі.

Қорғауға шығарылатын ережелер:

– ICP-PECVD әдісімен синтезделген биіктігі 150 нм және қалыңдығы 28 нм лабиринт тәрізді морфологиясы бар көміртекті наноқабырғалар көмірқышқыл газы сенсорларының сезімталдығын 1.03% және CO_2 400 ppm концентрациясы мен 100 °C температурада 57 с жауап беру уақытын қамтамасыз етеді.

– ICP- PECVD әдісімен синтезделген биіктігі 200 нм және қалыңдығы 40 нм болатын лабиринт тәрізді морфологиясы бар көміртекті наноқабырғалар мен монокристалды CdZnTe негізделген құрылым, энергиясы 1,5 МэВ және жалпы дозасы 10^{12} п/см^2 бар протонды сәулелену кезінде сезімталдығы 0.11 А/Вт және меншікті анықтау қабілеті 5.2 ×10^{10} Джонс болатын өздігінен бейімделетін фотодиодты жасауға мүмкіндік береді.

– RI-PECVD әдісімен синтезделген биіктігі 640 нм және қалыңдығы 25 нм ағын жылдамдығы параметрлерінде (N_2: 20 см^3/мин) азотпен легирленген КНҚ негізінде 1 мкм-ден 250 мкм-ге дейінгі H_2O_2 концентрацияларында сызықтық жауаптың кең диапазоны, анықтаудың төмен шегі 14 мкМ және жоғары сезімталдық 679,6 мкА мМ$^{-1}$ см$^{-2}$ көрсететін сутегі пероксидінің тиімді электрохимиялық сенсорларын жасауға болады.

Диссертациялық жұмысты орындау барысында алынған және белгіленген зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. Кварцтағы Au микроэлектродтарының бетіне КНҚ тікелей синтездеу әдісімен (КНҚ-1) және шыныдағы Au микроэлектродтарының бетіне КНҚ пленкаларын тасымалдау әдісімен (КНҚ-2) екі түрлі газ сенсорлары жасалды. КНҚ ICP-PECVD әдісімен синтезделді. КНҚ-1-дегі КНҚ пленкасының морфологиясы жапырақшалы құрылымға ие, ал КНҚ-2-дегі пленка лабиринт тәрізді құрылымға ие. Жарықтың комбинациялық шашырау спектрлерін талдау КНҚ-2 құрылғысының КНҚ пленкасындағы D және G, сондай-ақ D' және G шыңдарының қарқындылық қатынасы (тиісінше 0,88 және 0,47) КНҚ-1 құрылғысының КНҚ пленкасынан (тиісінше 0,51 және 0,27) үлкен екенін көрсетті. Бұл КНҚ-1-дегі КНҚ пленкасының ақаулардың тығыздығы төмен екенін көрсетеді. Газ сенсорларын жасау әдісіне байланысты тиісінше КНҚ-1 және КНҚ-2 құрылғыларында sp2 гибридизация компоненті 65,1% және 66,0% өзгеретіні анықталды. КНҚ-2 сезімталдығы 1,18% және жауап беру уақыты 57 с, ал КНҚ-1-де бұл көрсеткіштер сәйкесінше 0,44% және 92 с болды. КНҚ-2 графен парақтарының тығыздығы мен КНҚ пленкасындағы ақаулардың (бос байланыстардың) арқасында өз көлемінде көбірек CO_2 молекулаларын адсорбциялауға қабілетті екендігі анықталды. Сонымен қатар, газ сенсорларының сезімталдығы CO_2 газ концентрациясының жоғарылауымен сызықтық түрде артады. Жасалған газ сенсорлары тұрақтылықтың қолайлы деңгейін және қайталанудың тамаша көрсеткіштерін көрсетті. Нәтижелер CO_2 газын анықтау үшін КНҚ қолданылуын және оның көмегімен тиімді және оңай жасалатын газ сенсорларын жасау мүмкіндігін көрсетеді.

2. Материалдардың сипаттамаларын анықтаудың әртүрлі заманауи әдістерін қолдана отырып, электрондар мен протондардың иондаушы сәулеленуінің КНҚ қасиеттеріне әсерін зерттеу бойынша тәжірибелік жұмыстар жүргізілді. Кварцтық субстраттардағы КНҚ қабықшалары 5 МэВ электрондарымен және 1,8 МэВ протондарымен сәйкесінше 7 × 10^{13} э/см^2 және 10^{12} п/см^2 жинақталған дозаларымен сәулеленді. Сәулелену түріне (электрон немесе протон) байланысты КНҚ морфологиясы мен құрылымдық қасиеттері өзгеретіні анықталды. Атап айтқанда, электронды және протонды сәулеленуден кейін қабырға тығыздығы төмендейді және sp2 гибридизация компоненті сәйкесінше 66,4%-дан 68,6%-ға және 70,4%-ға дейін артады. Морфологиялық және құрылымдық өзгерістер, өз кезегінде, материалдың электрондық, оптикалық және электрлік сипаттамаларының өзгеруіне, атап айтқанда, жұмыс функциясының 4,76 эВ және 4,28 эВ өзгеруіне, оптикалық өткізгіштігінің жақсаруына, беттік кедергісінің ұлғаюына және пленкалардың меншікті өткізгіштігінің төмендеуіне әкеледі.

Биіктігі 200 нм және қалыңдығы 40 нм ICP-PECVD әдісімен синтезделген лабиринт тәрізді морфологиясы бар КНҚ және CdZnTe көмегімен 730 нм толқын ұзындығында

сезімталдығы 0.11 А/Вт және меншікті анықтау қабілеті 5.2 ×10^{10} Джонс болатын өздігінен бейімделетін фотодиод әзірленді. КНҚ/CdZnTe фотодиод құрылымы протон сәулеленуінен кейін (1,5 МэВ, 10^{12} п/$см^2$) сезімталдық пен анықтау қабілеті жақсарды, бұл оптикалық өткізгіштіктің жақсаруына байланысты. Фотодиодтың негізгі параметрлерінің (R, D* және LDR) керемет тұрақтылығына протон сәулеленуінің әсерінен КНҚ/CdZnTe фотодиодтық құрылым интерфейсінің бірегей өзіндік бейімдеу механизмі арқылы қол жеткізіледі, ол сезімталдықтың жоғарылау синергиясына және -1,5 В электр шуының төмендеуіне негізделген. Нәтижесінде ұсынылған өздігінен бейімделетін КНҚ/CdZnTe фотодиодтары күрделі радиациялық жағдайларда, мысалы, ғарышта немесе радиоактивті ластанған аймақтарда сенімді жұмыс істей алады.

3. RI-PECVD әдісімен синтезделген биіктігі 640 нм және қалыңдығы 25 нм ағын жылдамдығы параметрлерінде (N_2: 20 $см^3$/мин) азотпен легирленген КНҚ негізінде 1 мкм-ден 250 мкм-ге дейінгі H_2O_2 концентрацияларында сызықтық жауаптың кең диапазоны, анықтаудың төмен шегі 14 мкМ және жоғары сезімталдық 679,6 мкА $мМ^{-1}$ $см^{-2}$ көрсететін сутегі пероксидінің электрохимиялық сенсорларын жасалды. Газ ағын жылдамдығы 20 $см^3$/мин және 10 $см^3$/мин кезінде синтезделген КНҚ-ның G және D (IG/ID) шыңдарының есептік қатынасы сәйкесінше, 0,75 және 0,66 екендігі анықталды, бұл азот газының жоғары ағынында синтезделген КНҚ аз ақаулы екенін көрсетеді. КНҚ құрамында азот мөлшерінің жоғарылауымен ток реакциясы жоғарылайтыны анықталды. КНҚ құрамындағы N графитті байланыстың жоғары мөлшері H_2O_2 адсорбциясына ықпал етеді және электронды тасымалдау кинетикасын күшейтеді, нәтижесінде қалпына келтіру тогы артады.

Жұмыстың жаңалығы. Жұмыстың жаңалығы мен өзіндік ерекшелігі-бұл бірінші рет:

– КНҚ негізінде дайындалған сенсорлардың сезімталдығы мен жауап беру/қалпына келтіру уақыты 10–500 ppm CO_2 газ концентрациясында және 27 °C–100 °C құрылғы температурасында зерттелді. КНҚ лабиринттік морфологиясы мен ақауларына (бос байланыстар) байланысты өз көлемінде көбірек CO_2 молекулаларын адсорбциялауға қабілетті екендігі көрсетілген.

– Электрондық және протондық сәулеленудің КНҚ морфологиялық, құрылымдық, электрлік және оптикалық қасиеттеріне әсері зерттелді. Радиациялық әсердің нәтижесінде КНҚ/CdZnTe фотодиод құрылымында КНҚ буферлік қабат ретінде пайдалану және оның оптикалық өткізгіштіктің жақсаруына байланысты сезімталдық пен анықтау қабілетінің жақсаруына әкелетіні көрсетілген.

– Сутегі пероксидін (H_2O_2) анықтауға арналған КНҚ негізіндегі құрылғылардың электрохимиялық қасиеттеріне азот құрамының әсері зерттелді. КНҚ құрамында N графиттік байланыстың жоғары болуы H_2O_2 адсорбциясына ықпал ететіні және қалпына келтіру тоғының жоғарылауына әкелетін электрондар алмасу кинетикасын күшейтетіні көрсетілген.

Жұмыстың ғылыми-практикалық маңыздылығы.

Биіктігі 150 нм және қалыңдығы 28 нм, ICP-PECVD әдісімен синтезделген лабиринттік морфологиясы бар КНҚ негізінде көмірқышқыл газының сенсоры жасалды.

Лабиринт тәрізді морфологиясы бар, биіктігі 200 нм және қалыңдығы 40 нм ICP-PECVD әдісімен синтезделген КНҚ қолдану арқылы, энергиясы 1,5 МэВ және жалпы дозасы 10^{12} п/$см^2$ протонды сәулеленуден кейін толқын ұзындығы 730 нм кезінде сезімталдығы 0.11 А/Вт және 5.2 ×10^{10} Джонс меншікті анықтау қабілетіне ие өздігінен бейімделетін фотодиод әзірленді.

Азот ағынының жылдамдығында (N_2: 10,15,20 $см^3$/мин) RI-PECVD әдісімен синтезделген азот қосылған КНҚ негізінде сутегі пероксидінің электрохимиялық сенсорлары әзірленді.

Алынған нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі талдаудың дәл және заманауи әдістерін, сондай-ақ ғылыми әдісті қолдана отырып расталады. Дұрыстығы мен қайталанудың мүмкіндігін қамтамасыз ету үшін барлық эксперименттер бірнеше параллель

жағдайларда жүргізілді, ал нәтижелер жоғары импакт-факторы бар журналдарда, және Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті (ҚР ҰӘҚ ҒЖБССҚК) ұсынған басылымдарда, сондай-ақ ұлттық және халықаралық деңгейдегі ғылыми конференцияларының еңбектерінде жарияланымдармен және Қазақстан Республикасының пайдалы моделіне берілген патентпен расталды.

Жарияланымдар. Зерттеу нәтижелері бойынша Web of Knowledge (Web of Science, АҚШ) және Scopus (Elsevier, Нидерланды) халықаралық ақпараттық ресурсына кіретін импакт-факторы бар журналдарда 4 мақала, ҚР ҰӘҚ ҒЖБССҚК ұсынған журналдарда 1 мақала, ҚР пайдалы моделіне берілген 1 патент және Халықаралық ғылыми конференциялар материалдарындағы 6 жұмыс жарияланды.

Жұмысты апробациялау. Алынған нәтижелер келесі халықаралық конференцияларда баяндалды және талқыланды: the 10th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2022) Astana, Kazakhstan, August 4-6, 2022; Third Annual Meeting of Kazakh Physical Society, Kurchatov, Kazakhstan, 07-11, June 2023, " Фараби Әлемі" студенттер мен жас ғалымдардың Халықаралық конференциясы, Алматы, Қазақстан, 06-08 сәуір 2023ж; 20th International Congress on Plasma Physics, Gyeongju, Korea from November 27 to December 2, 2022; 25th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC25), Kyoto, Japan, May 21-26, 2023. Сондай-ақ, эксперименттік нәтижелер ҚР ҰҒА академигі, ф.-м.ғ. д., профессор Т.С. Рамазановтың жетекшілігімен өткен плазма физикасы мектебінің апталық ғылыми семинарларында және ғылыми кеңесшілер PhD С.А. Оразбаев (Әл Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан), PhD, Е. Еранұлы (Қазақстан-Британ техникалық университеті, Қазақстан) және проф. М. Хори (Нагоя Университеті, Жапония) және әріптестер: проф. Хироки Кондо (Нагоя Университеті, Жапония), проф. А.Н. Жұмабеков, В. Брус (Назарбаев Университеті, Қазақстан) және М.Т. Габдуллин (Қазақстан-Британ техникалық университеті, Қазақстан).

Автордың жеке үлесі. Ұсынылған зерттеу нәтижелері, атап айтқанда, КНҚ негізіндегі көмірқышқыл газының сенсорын жасау, әртүрлі CO_2 газ концентрациясы мен температурасындағы құрылғылардың сезімталдығын зерттеу, электронды және протондық сәулеленудің КНҚ қасиеттеріне әсерін зерттеу және тұрақты сипаттамалары бар фотодиодты алу, азот құрамының КНҚ негізіндегі құрылғылардың электрохимиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу автормен жүргізілді. Міндеттер қою және алынған эксперимент нәтижелерін талқылау ғылыми кеңесшілермен бірлесіп жүргізілді. Р.Е. Жумадилов барлық тәжірибелік-эксперименттік жұмыстарға қатысып, осы ғылыми жұмыстардың барлығын дайындауға үлкен үлес қосты.

Тақырыптың ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Жұмыс қолданбалы ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарларына сәйкес орындалды: ҚР БҒМ ҒК AP08856684 «Плазмалық ортада көміртекті наноқабырғалардың синтезі, олардың қасиеттерін зерттеу және практикалық қолдану» 2020-2022 жж.; ҚР БҒМ ҒК AP19676443 «Көміртекті наноқабырғалар негізінде био-фото- және газға сезімтал сенсорларды құру» 2023-2025 жж.; ҚР БҒМ ҒК BR21882187 «Энергияны түрлендіру және сақтау үшін химиялық және электрохимиялық құрылғыларға арналған жаңа наноматериалдар мен технологияларды әзірлеу» 2023-2025 жж.