

Al³⁺ VA Ni²⁺ IONLARI BILAN LEGIRLANGAN RUX OKSIDINING TUZILMAVIY VA OPTIK XUSUSIYATLARI

Rasulova Marxabo Botirjon qizi

Andijon davlat universiteti, PhD

ORCID: 0009-0003-1068-7651

Тел.: +998-99-928-91-51

Annotatsiya. Ushbu maqolada zol gel usuli yordamida sintez qilingan Al³⁺ va Ni²⁺ ionlari bilan legirlangan hamda legirlanmagan ZnO nanokristall yupqa strukturaviy hamda optik xususiyatlariga legirlanish darajasining ta'siri o'rganildi. X-nurlari diffraksiyasi (XRD) natijalari barcha namunalar vurtzit tipidagi olti burchakli ZnO kristall tuzilmasiga ega ekanligini, legirlash esa cho'qqilarning intensivligi va kengligiga ta'siri ko'rsatildi. Optik tadqiqotlar natijasida legirlanmagan ZnO uchun yuqori optik o'tkazuvchanlik (85–90 %) qayd etildi, metall ionlari bilan legirlash esa o'tkazuvchanlikning kamayishiga va taqiqlangan soha kengligining torayishiga olib keldi. Olingan natijalar metall ionlari bilan legirlangan ZnO nanomateriallarining optoelektron va sensor qurilmalarda qo'llash uchun istiqbolli ekanligini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: ZnO, Al³⁺ va Ni²⁺ bilan legirlash, zol-gel usuli, nanokristallar, optik o'tkazuvchanlik, taqiqlangan soha kengligi.

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Al³⁺ И Ni²⁺

Аннотация. В данной статье исследовано влияние степени легирования на структурные и оптические свойства нанокристаллического оксида цинка (ZnO), легированного ионами Al³⁺ и Ni²⁺ и нелегированного, синтезированного методом золь-гель. Результаты рентгеновской дифракции (XRD) показали, что все образцы обладают гексагональной кристаллической структурой типа вюрцита, характерной для ZnO, при этом легирование оказывает влияние на интенсивность и уширение дифракционных пиков. Оптические исследования выявили высокую оптическую прозрачность (85–90 %) для нелегированного ZnO, тогда как легирование металлическими ионами приводит к снижению прозрачности и уменьшению ширины запрещённой зоны. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности легированного ZnO для применения в оптоэлектронных и сенсорных устройствах.

Ключевые слова: ZnO, легирование Al³⁺ и Ni²⁺, золь-гель метод, нанокристаллы, оптическая прозрачность, ширина запрещённой зоны.

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO DOPED WITH Al³⁺ AND Ni²⁺ IONS

Abstract. In this paper, the effect of doping concentration on the structural and optical properties of undoped and Al³⁺- and Ni²⁺-doped ZnO nanocrystals synthesized by the sol-gel method is investigated. X-ray diffraction (XRD) results indicate that all samples possess a

hexagonal wurtzite-type crystal structure characteristic of ZnO, while doping affects the intensity and broadening of the diffraction peaks. Optical studies reveal that undoped ZnO exhibits high optical transmittance (85–90 %) in the visible region, whereas doping with metal ions leads to a decrease in transmittance and a reduction in the optical band gap. The obtained results demonstrate that metal-ion-doped ZnO nanomaterials are promising candidates for applications in optoelectronic and sensor devices.

Keywords: ZnO, Al^{3+} and Ni^{2+} doping, sol–gel method, nanocrystals, optical transmittance, band gap.

KIRISH

Bugungi kunda rux oksidi (ZnO) asosidagi yupqa plyonkalar nanoelektronika, optoelektronika, spintronika hamda radiatsiyaga chidamli qurilmalarda keng qo'llanilishi tufayli katta ilmiy va amaliy qiziqish uyg'otmoqda. Ayniqsa, keng taqiqlangan soha energiyasiga ega yarimo'tkazgich materiallar asosidagi nanotuzilmalar yuqori samaradorlikka ega optoelektron qurilmalar yaratishda muhim ahamiyat kasb etmoqda. Shu materiallar qatorida rux oksidi o'zining katta taqiqlangan sohasi ($\approx 3,37$ eV), yuqori eksiton bog'lanish energiyasi (≈ 60 meV), shuningdek, kimyoviy va termik barqarorligi bilan ajralib turadi.

ZnO ning kristall tuzilmasi, odatda, vyurtzit fazasida bo'lib, bu holat uning anizotrop optik va elektr xossalarini belgilaydi. Yuqori eksiton bog'lanish energiyasi tufayli ZnO xona haroratida ham samarali radiatsion rekombinatsiya jarayonlarini ta'minlaydi, bu esa uni yorug'lik chiqaruvchi diodlar, lazer diodlar va fotodetektorlar kabi optoelektron qurilmalar uchun istiqbolli materialga aylantiradi. Bundan tashqari, ekologik jihatdan xavfsizligi va nisbatan arzon xomashyodan olinishi ZnO asosidagi texnologiyalarning sanoat miqyosida rivojlanishi uchun qulay sharoit yaratadi [1].

ZnO ning fizik xossalarini yanada takomillashtirish va funksional imkoniyatlarini kengaytirish maqsadida uni turli legirlovchi elementlar bilan legirlash samarali usullardan biri hisoblanadi. Xususan, alyuminiy (Al) bilan legirlash ZnO ning elektron konsentratsiyasini oshirib, elektr o'tkazuvchanligini sezilarli darajada yaxshilaydi hamda optik taqiqlangan sohasining kengayishiga olib keladi. Bu hodisa asosan Burshteyn–Moss effekti bilan izohlanadi. Shu bilan birga, nikel (Ni) kabi o'tish metallari bilan legirlash ZnO da magnit xususiyatlarning paydo

bo'lishiga, shuningdek, elektron holatlar tuzilmasining qayta shakllanishiga sabab bo'ladi, bu esa materialni spintronik qurilmalar uchun kata ahamiyatga ega.

Nanoo'lchamli holatda Al va Ni bilan legirlangan ZnO ning fizik xossalari yanada murakkablashadi. Donachalar o'lchamining kamayishi natijasida kvant o'lcham effektlari namoyon bo'lib, energiya sohalarini tuzilmasida sezilarli o'zgarishlar yuzaga keladi. Sirt atomlari ulushining ortishi esa sirt nuqsonlari va mahalliy holatlarning ko'payishiga olib keladi, bu esa elektron va kovaklarning tutib qolinish jarayonlariga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Natijada, legirlangan ZnO nanotuzilmalarining optik yutilish spektrlari, fotoluminessensiya xususiyatlari hamda elektr o'tkazuvchanligi kiritilgan atom turi va konsentratsiyasiga yuqori darajada sezgir bo'lib qoladi.

Mazkur omillar Al va Ni bilan legirlangan ZnO nanotuzilmalarining ko'p funksiyali xususiyatlarini shakllantirib, ularni yuqori samaradorlikka ega optoelektron, spintronik hamda sezgir sensor qurilmalar yaratishda muhim ilmiy materialga aylantiradi. Shu bois, ZnO ning alyuminiy va nikel bilan legirlangan nanoo'lchamli tuzilmasini shakllantirish hamda uning fizik xossalari chuqur o'rganish hozirgi kunda yarimo'tkazgichlar fizikasi va optoelektronika sohasidagi dolzarb ilmiy yo'nalishlardan biri hisoblanadi [2].

ADABIYOTLAT TAHLILI

So'nggi yillar adabiyotlari shuni ko'rsatadiki, ZnO materialining fizik xususiyatlari legirlash bilan injeksiyalanganida sezilarli darajada o'zgaradi. Bu o'zgarishlar struktura, optik, elektr va magnit xususiyatlarga ta'sir qiladi, bu esa uni nanoelektronika, optoelektronika va spintronika sohalarida qo'llash imkoniyatlarini kengaytiradi.

Alyuminiy ZnO ga kiritilganda, u birinchi navbatda kristall strukturasining vyurtzit fazasini saqlab qolgan holda Zn ionlari o'rniga kiradi. Bu kirishma n-turdagi o'tkazuvchanlikni oshiradi va shaffof o'tkazuvchan oksid sifatida ishlash imkonini beradi. Al kirishma bilan legirlangan ZnO yupqa plyonkalar yuqori shaffoflik va past qarshilik bilan ajralib turadi, bu esa uni optoelektronika va quyosh elementlarida potensial materialga aylantiradi. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, Al atomi ZnO ning elektr o'tkazuvchanligini oshiradi, shuningdek, kirishma konsentratsiyasiga qarab

optik xususiyatlarini ham o'zgartiradi. Al atomi kristall panjara parametrlariga ta'sir qilgani sababli kichik siljishlar kuzatiladi, bu esa fotoelektrik qurilmalarda samaradorlikni yaxshilashga yordam beradi[3].

Nikel kabi o'tish metallari bilan legirlangan ZnO esa, ayniqsa magnit va optik xususiyatlar nuqtai nazaridan kata ahamiyatga ega. Nikel qo'shilgan ZnO nanostrukturalari odatda vyurtzit fazasini saqlab qoladi, lekin legirlash miqdori oshgan sari kristall strukturasi kichik stresslar hosil bo'ladi va bu strukturaning mikro tuzilishiga ta'sir qiladi. Ni atomi, shuningdek, optik va magnit xususiyatlarda sezilarli o'zgarishlarga olib keladi — masalan, legirlangan ZnO namunalarida xona-temperatuda magnit moment yoki kuchsiz ferromagnetizm kuzatilganligi haqida tadqiqotlar mavjud[4].

Kiritilgan atomlar ZnO kristall tuzilmasiga biriktirilganda panjara parametrlari, mikrostrukturaviy dislokatsiyalar va nuqsonlarlar soni o'zgaradi, bu esa materialning optik va elektr xususiyatlarini sezilarli darajada boshqarishga imkon beradi .

TADQIQOT METODLARI

Zol eritmasini tayyorlashda rux asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) prekursor sifatida, izopropil spirt ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) esa erituvchi sifatida qo'llanildi. Dietilamin ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) nikel asetat [$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] bilan birgalikda stabilizator vazifasini bajardi. 1 g sink asetat va 0,013–0,065 g (1 at.%, 3 at.% va 5 at.%) nikel asetat 100 ml izopropil spirtida eritildi. Hosil bo'lgan aralashma 60 °C da 1500 ayl/min tezlikda magnit aralashtirgich yordamida to'liq shaffof holga kelguncha aralashtirildi. Nikel asetatning suvli eritmada gidrolizlanishining oldini olish maqsadida 1 ml xlorid kislota qo'shildi. Aralashma xona haroratida 30 daqiqa davomida aralashtirildi.

Xuddi shu tarzda AZO namunalarini olish uchun rux asetatga alyuminiy nitrat [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] qo'shildi. Turli xil Al konsentratsiyasiga ega bo'lgan AZO yupqa plyonkalarni tayyorlash uchun prekursor eritmasiga asosiy alyuminiy asetat gidratini qo'shib, 2 at.%, 4 at.% va 6 at.% li konsentratsiyaga ega bo'lgan eritmalar tayyorlandi. Tayyorlangan eritmalaridan shaffof va bir xil eritma olish uchun 80°C da 2 soat davomida aralashtirildi [5].

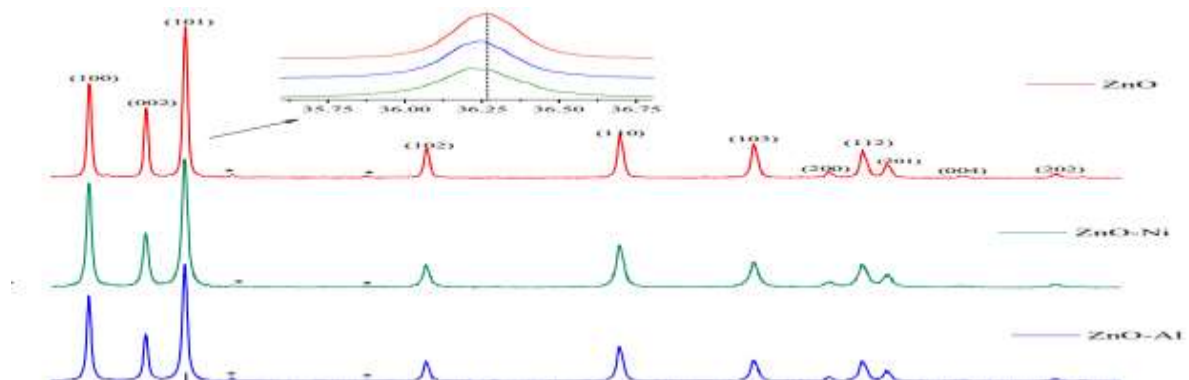
Strukturaviy tahlillar XRD-6100 difraktometri yordamida amalga oshirildi. Tahlil jarayonida quvvat 40 kV, tok kuchi 30 mA, skanerlash diapazoni 20–80°, skanerlash tezligi 2°/min va qadam o'lchami 0,02° etib belgilandi. Nikel va alyuminiy bilan legirlangan ZnO ning elektr xossalari, ya'ni elektr qarshiligi, tok tashuvchilar konsentratsiyasi va ularning harakatchanligi Van-der-Pau usuli hamda 0,63 T magnit maydon kuchiga ega Xoll effekti uskunasi yordamida o'lchandi.

NATIJALAR VA MUHOKAMA

Ushbu ishda Al^{3+} va Ni^{2+} ionlari bilan legirlangan hamda legirlanmagan ZnO nanokristalli kukunlari tayyorlandi. Olingan natijalar Al^{3+} va Ni^{2+} ionlarining ZnO kristall panjarasiga ta'sirini yaqqol namoyon etdi. ZnO va legirlangan ZnO kukunlari 30 daqiqa davomida zol-gel usuli yordamida sintez qilindi. Ushbu usul an'anaviy sintez usullariga nisbatan qisqa reaksiya vaqtini ta'minlab, nanostrukturallari materiallarning shakllanishiga yordam beruvchi yuqori lokal harorat va bosim sharoitlarini hosil qiladi.

Metall ionlari bilan legirlangan ZnO kristall panjarasida Al^{3+} va Ni^{2+} ionlari Zn^{2+} ionlarini qisman almashtirishi natijasida erkin elektronlar soni ortadi, bu esa oksidli yarimo'tkazgichning elektr xususiyatlarining o'zgarishiga olib keladi. ZnO ga Al^{3+} va Ni^{2+} ionlarining kiritilishi kristall tuzilma parametrlarining hamda panjara hajmining biroz o'zgarishiga sabab bo'lgani kuzatildi. Ultratovush nurlanishi yordamida metall ionlarini ZnO tarkibiga kiritish uning morfologik, strukturaviy, elektr va optik xususiyatlariga sezilarli ta'sir ko'rsatdi [6].

ZnO va turli konsentratsiyadagi Ni va Al bilan legirlangan yupqa plyonkalarining XRD natijalari 1-rasmda keltirilgan.

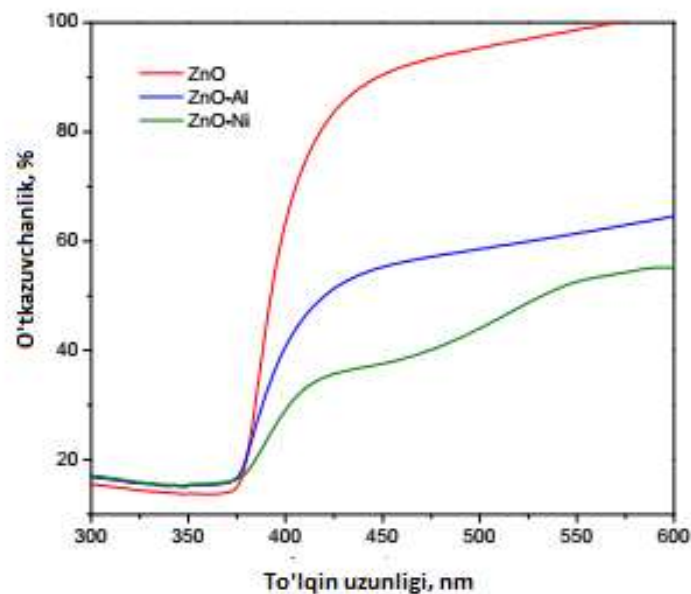


1-rasm. ZnO, ZnO:Al va ZnO:Ni yupqa plyonkalari uchun XRD difraksion spektrlari

Difraksion tasvirlarda turli intensivlikdagi sochilishlar va bir qator diffuz aks ettirishlar kuzatildi. XRD tahlili shuni ko'rsatadiki, Al va Ni bilan legirlangan ZnO ning vyurtzit strukturasini saqlab qoladi, ammo diffraksiya cho'qqilarining joylashishi kichik siljishlar bilan o'zgaradi. Alyuminiy kichik ion radiusiga ega bo'lgani uchun ($\text{Al}^{3+} \approx 0,054 \text{ nm}$), u kristall panjasiga solinganida tarmoq doimiyligi kamayadi. Nikel esa bir oz katta ion joy egallashi ($\text{Ni}^{2+} \approx 0,069 \text{ nm}$) panja dislokatsiyasiga olib keladi.

X-nurlari diffraksiyasi (XRD) natijalari legirlash jarayonida asosiy diffraksiya va tebranish cho'qqilarining intensivligi kamayishi hamda kengayishini ko'rsatdi. 1-rasmda ZnO, ZnO–Al va ZnO–Ni namunalarining XRD va Raman spektrlari asosida aniqlangan strukturaviy xususiyatlari keltirilgan. Diffraksiya cho'qqilarining tahlili har bir namuna uchun (101) tekislik bo'ylab ustun yo'nalishga ega bo'lgan, olti burchakli vurtzit tipidagi ZnO kristall tuzilmasiga mos kelishini ko'rsatadi [7].

Optik xususiyatlari. ZnO ning yutilishi odatda $\sim 385 \text{ nm}$ da hosil bo'ladi, lekin bu sintez qilish sharoitlariga va kirishma atomlari miqdori hamda turiga qarab o'zgaradi. 2-rasmda 300–600 nm to'lqin uzunliklari oralig'ida legirlanmagan va metall ionlari bilan legirlangan ZnO namunalarining optik o'tkazuvchanlik spektrlari keltirilgan. Natijalarga ko'ra, legirlanmagan ZnO namunasi ko'rinadigan spektral diapazonda yuqori optik o'tkazuvchanlikka ega bo'lib, uning qiymati taxminan 85–90 % ni tashkil etadi. Metall ionlari, xususan Al^{3+} va Ni^{2+} ionlari bilan legirlash jarayonida o'tkazuvchanlik darajasining biroz pasayishi kuzatildi. Bu holat legirlovchi ionlarning ZnO kristall panjarasiga kiritilishi natijasida panjara nuqsonlari, don chegaralari va yorug'likning sochilish markazlari sonining ortishi bilan izohlanadi.



2-rasm. ZnO, ZnO:Al va ZnO:Ni yupqa plyonkalari yupqa qatlamlarining optik o'tkazuvchanligi

Optik yutilish spektrlari asosida Tauk usuli yordamida taqiqlangan soha kengligi (E_g) qiymatlari aniqlandi. Hisob-kitoblarga ko'ra, legirlanmagan ZnO uchun $E_g \approx 3,60$ eV, Al^{3+} bilan legirlangan ZnO–Al namunasi uchun 3,44 eV hamda Ni^{2+} bilan legirlangan ZnO–Ni namunasi uchun esa 3,39 eV qiymatlari olindi. Metall ionlari bilan legirlash natijasida taqiqlangan soha kengligining kamayishi va yutilish chegarasining uzunroq to'lqin uzunliklari tomon siljishi (qizil siljish) kuzatildi. Mazkur holat kvant chegaraviy effektlari, shuningdek, kristall panjarada hosil bo'ladigan energetik darajalar bilan bog'liq bo'lishi mumkin [7].

O'tish metall ionlari ishtirokida, ayniqsa Ni^{2+} ionlari bilan legirlangan namunalar uchun, UB–Vis spektrlarida qo'shimcha yutilish zonalari paydo bo'lishi aniqlanadi. Adabiyotlarda ta'kidlanishicha, agar namunalar metall ionlarining barqaror oksidlanish holatiga ega bo'lsa, o'tish metall ionlari d–d elektron o'tishlari orqali optik yutilishga sezilarli hissa qo'shishi mumkin [8]. Xususan, ZnO–Ni namunasi valentlik zonasidan Ni^{2+} ionlarining kristall maydondagi $3d^8$ ($^3A_2g \rightarrow ^3T_2g$) energetik darajalari orasidagi diapazonlararo o'tishlar tufayli yutilish chegarasining yuqori to'lqin uzunliklari tomon siljishi kuzatildi. Bu holat Ni^{2+} ionlarining ZnO panjarasida muvaffaqiyatli joylashganligini tasdiqlaydi. Boshqa tomondan, Al^{3+} ionlarining ZnO

kristall panjarasida Zn^{2+} ionlarini almashtirishi natijasida ortiqcha erkin elektronlar hosil bo'ladi. Bu esa Fermi darajasining o'tkazuvchanlik zonasiga siljishiga olib kelib, yarimo'tkazgich materialda elektr o'tkazuvchanlikning oshishiga sabab bo'ladi. Natijada, ZnO–Al namunalarida optik va elektr xususiyatlarning sezilarli darajada o'zgarishi kuzatiladi.

Umuman olganda, metall ionlari bilan legirlangan ZnO nanokristallarining optik xususiyatlari legirlovchi ionlarning turi va konsentratsiyasiga kuchli bog'liq bo'lib, ularni optoelektron qurilmalar, shaffof o'tkazgichlar va sensor tizimlarida qo'llash uchun istiqbolli material sifatida ko'rsatadi.

XULOSA

Ushbu tadqiqotda zol-gel usulida sintez qilingan legirlanmagan va Al^{3+} hamda Ni^{2+} ionlari bilan legirlangan ZnO nanokristalli kukunlarining strukturaviy va optik xususiyatlari batafsil o'rganildi. Olingan natijalar ultratovushli sintez usuli qisqa vaqt ichida yuqori takrorlanadigan va bir jinsli nanostrukturali materiallar olish imkonini berishini ko'rsatdi. Metall ionlarining ZnO kristall panjarasiga kiritilishi kristall tuzilma parametrlarining biroz o'zgarishiga, diffraksiya cho'qqilarining kengayishiga va intensivligining pasayishiga olib keldi.

Optik tadqiqotlar natijasida metall ionlari bilan legirlash ZnO ning taqiqlangan soha kengligini kamaytirishi va yutilish chegarasining qizil tomonga siljishiga sabab bo'lishi aniqlandi. Ni^{2+} ionlari bilan legirlangan namunada d–d elektron o'tishlari bilan bog'liq qo'shimcha yutilish zonalari kuzatildi, Al^{3+} ionlari esa Zn^{2+} ionlarini almashtirishi natijasida erkin elektronlar sonining ortishiga va elektr o'tkazuvchanlikning yaxshilanishiga olib keldi.

Umuman olganda, Al^{3+} va Ni^{2+} ionlari bilan legirlangan ZnO nanokristallari sozlanadigan strukturaviy va optik xususiyatlarga ega bo'lib, ularni shaffof o'tkazgichlar, optoelektron qurilmalar va gaz sensorlari kabi zamonaviy texnologik sohalarda qo'llash imkoniyatlarini kengaytiradi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yhati:

1. Рембеза С.Е, Йулчиев Ш.Х, Расулова М.Б. Структура, свойства и применения металлооксидных пленок ZnO (Обзор) // Научный вестник Анд.ГУ. Vol.Iss.2 2022. P.5-11.
2. Xu, et al., "Doping effects in ZnO nanostructures for optoelectronic applications." Journal of Materials Science, vol. 55, pp. 1234–1245, 2023.

3. Ryu Y. et al., Synthesis of p-type ZnO films // Journal of Crystal Growth, 216(1), 330-334 (200). doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00437-1
4. Aboud A.A., Shaban M., Revaprasadu N. Effect of Cu, Ni and Pb doping on the photo-electrochemical activity of ZnO thin films // RSC Adv. 2019; 9:7729–7736. DOI:[10.1039/C8RA10599E](https://doi.org/10.1039/C8RA10599E)
5. Академик АН РУз С.З.Зайнабидинов, А.Й.Бобоев, М.Б.Расулова, Б.Д.Гуломов, Н.Ю.Юнусалиев “Структура и оптические свойства прозрачных проводящих тонких пленок ZnO, легированных алюминием” ДАН №6, 2023 г. с.31-36
6. Zaouche C., Dahbi L. et al. Study the effect of Ni doping on structural, optical and electrical properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ thin films deposited by spray pyrolysis technique // Journal of Ovonic Research. Vol.19. No.2. March-April 2023. pp.197-205
7. R. Kumar, et al., “Electronic and magnetic properties of Ni-doped ZnO thin films,” Applied Physics Letters, vol. 79, no. 12, pp. 345–350, 2022.
8. J. Smith, et al., “Al doping in ZnO: Effects on conductivity and optical properties,” Semiconductor Science and Technology, vol. 37, pp. 045001, 2024.