МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГООБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОТЗЫВ

РУКОВОДИТЕЛЯ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Бакалаврская работа на тему Анализ способов управления зонной структурой порошков оксида цинка

Выполнена студентом (ой) В.А. Веховым
(инициалы, фамилия)

Факультет ИТЭ Кафедра НиМЭ Группа 22ПД1

Направление подготовки, профиль 11.03.04 Электроника и наноэлектроника, «Микроэлектроника и твердотельная электроника»

Квалификация бакалавр

Руководитель Якушова Н.Д. (фамилия, имя, отчество) доцент, каф. НиМЭ (должность и место работы)

Качества выпускника, выявленные в ходе выполнения бакалаврской работы

В ходе выполнения ВКР Вехов В.А. показал хорошие навыки поиска актуальной научно-технической литературы и обработки результатов измерений. Продемонстрировал хорошие знания в области микро- и наноэлектроники. Проявлял высокий уровень самостоятельности при подготовке разделов ВКР. Автором самостоятельно был проведен поиск и анализ литературы по теме исследования, который включал ведущие мировые и российские издания.Им были изучены основные способы модификации и исследования зонной структуры полупроводниковых материалов. На основе аналитического обзора автором описана методика пробоподготовки порошков оксида цинка для исследования их оптических свойств. Проведен анализ оптических свойств материалов, а также определение оптической ширины запрещенной зоны. Автором также проанализированы РЭМ-изображения порошков оксида цинка.

Заключение

Выполненная выпускником ВКР соответствует техническому заданию. Степень соответствия подготовленности выпускника соответствует требованиям к результатам освоения программы бакалавриата ФГОС ВО по направлению подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника. На основании вышеизложенного считаю, что ВКР заслуживает оценки «хорошо», а ее автор, Вехов В.А., присвоения квалификации «бакалавр» по направлению подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника

«_____» июня 2026 г.

Руководитель (подпись) Н.Д. Якушова (инициалы, фамилия)

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет информационных технологий и электроники
наименование факультета

Кафедра *Нано – и микроэлектроника*
наименование кафедры

Направление подготовки 11.03.04. Электроника и наноэлектроника
код и наименование

Профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»
наименование профиля

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

ПензГУ 02. 11.03.04. 003 ПЗ
обозначение, присваиваемое кафедрой

на тему
Анализ способов управления зонной структурой порошков оксида цинка
тема бакалаврской работы

Студент группы 22ПД1 _____ Вехов В.А.
номер группы подпись, дата фамилия, иниц.

Руководитель к/н, доцент ПензГУ _____ Якушова Н.Д.
должность наименование организации подпись, дата фамилия, иниц.

Нормоконтролер ст. преподаватель _____ Рыжова Т.Н.
должность подпись, дата фамилия, иниц.

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 10.06.26 № 10
Заведующий кафедрой _____ Пронин И.А.
подпись, дата фамилия, иниц.

Работа защищена с оценкой удовл. (протокол ГЭК от 19.06.26 №8)
Секретарь ГЭК _____ Вольсков А.А.
подпись, дата фамилия, иниц.

ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что оксид цинка в настоящее время зарекомендовал себя как наиболее перспективный материал для различных практических применений. Многообразие методов синтеза, возможность управления свойствами на макро- и микроуровне является несомненным преимуществом при разработке приборов на его основе. Уже сейчас он нашел применение в областях науки и техники, связанных с созданием лазеров, газовых датчиков, мемристоров, варисторов и т.д.

Исследование зонной структуры материалов позволяет создавать приборы с контролируемыми параметрами, которые можно гибко настраивать за счет оптимизации и изменения методов и условий синтеза. Кроме того, разработка простых методик синтеза также является важным направлением, позволяющим упростить промышленное производство и снизить себестоимость получаемого прибора.

Часто в современных публикациях рассматриваются материалы, выполненные в виде покрытий, нанесенных на подложку. Однако, не теряет актуальности исследование порошковых материалов, которые могут применяться для создания варисторов, фотодетекторов и т.д.

Исходя из цели работы основными задачами являются:

- анализ существующих способов синтеза и модификации зонной структуры материалов на основе оксида цинка;

- изучение современных методов нанодиагностики, позволяющих определять параметры зонной структуры материалов;

- разработка методики пробоподготовки порошков оксида цинка для исследования зонной структуры;

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит 83 страницы машинописного текста, включает 31 рисунок, 4 формулы, список используемых источников из 43 наименования и 4 приложения.

ОКСИД ЦИНКА, МЕТОД ТАУЦА, СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ, ЗОННАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКАЯ ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ, МОДИФИКАЦИЯ.

Объект исследования: порошки оксида цинка, полученные методом механического высокоэнергетического размола.

Предмет исследования: способы управления зонной структурой порошков оксида цинка, включая высокоэнергетический механический размол.

Цель работы: исследование оптических свойств и оптической ширины запрещенной зоны порошков оксида цинка, полученных при различном времени механического высокоэнергетического размола.

Актуальность представленной работы заключается в возможности управления зонной структурой оксида цинка за счет целенаправленного изменения свойств за счет механического размола. Особое внимание уделяется анализу существующих способов синтеза и модификации оксида цинка с целью управления зонной структурой, поскольку этот параметр является ключевым при разработке устройств электронной техники. Проведенный анализ спектров пропускания и оптической ширины запрещенной зоны направлен на исследование возможности практического применения порошков оксида цинка, полученных в результате механического высокоэнергетического размола.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... **Ошибка! Закладка не определена.**
1 Литературный обзор основных способов модификации зонной структуры оксида цинка ..... **Ошибка! Закладка не определена.**
1.1 Методы синтеза и модификации оксида цинка для практических применений ..... **Ошибка! Закладка не определена.**
1.2 Способы исследования зонной структуры наноматериалов на примере оксида цинка. 31
2 Измерение оптической ширины запрещённой зоны порошков оксида цинка 43
2.1 Особенности определения оптической ширины запрещенной зоны узкозонных и широкозонных полупроводников 43
2.2 Применение метода Тауца для расчета оптической ширины запрещенной зоны порошков 47
2.3 Анализ результатов исследования порошков оксида цинка методом растровой электронной микроскопии 52
2.4 Способ анализа валентной зоны порошка ZnO с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 50
3 Организация рабочего процесса и обеспечение безопасности персонала при работе с химическими веществами и утилизации лабораторных отходов 55
3.1 Нормативно-правовая база и классификация опасности ..... **Ошибка! Закладка не определена.**
3.2 Организация помещений, вентиляции и хранения реактивов 56
3.3 Обеспечение безопасности персонала и работа с особо опасными веществами 57
3.4 Утилизация лабораторных отходов и их нейтрализация 58
3.5 Документация, ответственность и действия при авариях 59
Заключение 61
Список использованых источников 59

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Задание на выпускную квалифакационную работу..... 67
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Заявление для проверки ВКР на оригинальность..... 71
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Протокол проверки ВКР на оригинальность..... 73
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Презентация к ВКР 76

ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что оксид цинка в настоящее время зарекомендовал себя как наиболее перспективный материал для различных практических применений. Многообразие методов синтеза, возможность управления свойствами на макро- и микроуровне является несомненным преимуществом при разработке приборов на его основе. Уже сейчас он нашел применение в областях науки и техники, связанных с созданием лазеров, газовых датчиков, мемристоров, варисторов и т.д.

Исследование зонной структуры материалов позволяет создавать приборы с контролируемыми параметрами, которые можно гибко настраивать за счет оптимизации и изменения методов и условий синтеза. Кроме того, разработка простых методик синтеза также является важным направлением, позволяющим упростить промышленное производство и снизить себестоимость получаемого прибора.

Часто в современных публикациях рассматриваются материалы, выполненные в виде покрытий, нанесенных на подложку. Однако, не теряет актуальности исследование порошковых материалов, которые могут применяться для создания варисторов, фотодетекторов и т.д.

Исходя из цели работы основными задачами являются:

- анализ существующих способов синтеза и модификации зонной структуры материалов на основе оксида цинка;

- изучение современных методов нанодиагностики, позволяющих определять параметры зонной структуры материалов;

- разработка методики пробоподготовки порошков оксида цинка для исследования зонной структуры;

1 Литературный обзор основных способов модификации зонной структуры оксида цинка

1.1 Методы синтеза и модификации оксида цинка для практических применений

Оксид цинка является полупроводником с шириной запрещённой зоны более 3 эВ, который используется в качестве материала для прозрачных электродов, оптоэлектронных преобразователей, люминесцентных устройств, катализаторов и газовых сенсоров [1]. Нелегированный оксид цинка представляет собой полупроводник *n*-типа. Основными точечными дефектами в этом материале являются междоузельные атомы цинка и кислородные вакансии, которые отвечают за отклонения от стехиометрии: Zn^{1+} [2].

В настоящее время синтезу порошков и наночастиц на основе оксида цинка посвящено большое число работ, в которых отображены разные методы, применяемые для этого. Из анализа научной литературы удалось установить, что, пожалуй, самыми распространенными методами получения порошков оксида цинка являются сольвотермальный и гидротермальный синтез, химическое осаждение и механохимический метод.

Механосинтез зарекомендовал себя как весьма эффективный метод получения порошков. В некоторых работах его относят к категории твердофазных способов. Механохимическая обработка включает механическую активацию реакций замещения в твердом состоянии при низких температурах в шаровой мельнице [3].

В работе [4] рассматриваются подходы к изготовлению наночастиц ZnO, включая физические, химические, биохимические и «зеленые» методы синтеза. На рисунке 1 приведены основные стратегии синтеза наночастиц на основе оксида цинка по данным статьи [4].

2, Измерение оптической ширины запрещённой зоны порошков оксида цинка

2.1 Особенности определения оптической ширины запрещенной зоны узкозонных и широкозонных полупроводников

Одним из важных параметров, определяющих свойства материалов электронной техники является ширина запрещенной зоны E_g. С точки зрения зонной теории твердого тела она представляет собой количественную меру энергетического интервала между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, в котором отсутствуют разрешенные состояния для электронов.

В собственных полупроводниках при температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста. Ширина запрещенной зоны влияет на ключевые свойства приборов и устройств на основе полупроводника. Так, известно, что от нее зависит собственная концентрация носителей заряда.

При создании *p-n* переходов этот параметр повлияет на напряжение переключения и токи утечки. Широкозонные полупроводники позволяют создавать диоды и транзисторы с рекордно низкими обратными токами утечки и высоким напряжением пробоя, работающие без дополнительного охлаждения. Также от ширины запрещенной зоны может зависеть температурная стабильность устройств. Известно, что тепловые процессы ионизации подавлены в широкозонных материалах, параметры приборов, например, коэффициент передачи тока слабо зависят от температуры вплоть до очень высоких значений.

Таким образом, для инженерных целей применяются узкозонные полупроводники, такие как InSb и др, с шириной запрещенной зоны <1эВ, например, для термоэлектрических генераторов и ИК-фотодетекторов.

					ПГУ 2 11.03.04. 003 ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			
Разраб.		Вехов В.А.			Измерение оптической ширины запрещённой зоны порошков оксида цинка	Лит.	Лист 43 / Листов 83
Провер.		Якушова Н.Д.					
Н. Контр.		Рыжова Т.Н.		17.06.26		группа 22ПД1	
Утверд.							

- применение метода Тауца для расчета оптической ширины запрещенной зоны.

Применение различных подходов к модификации ZnO демонстрирует возможность управления оптическими, структурными и электрическими характеристиками. В качестве основных подходов к модификации в рамках настоящей работы анализируются методы, основанные на введение примесей в качестве легирующих добавок в оксид цинка. Такого рода материалы с различной концентрацией легирующей примеси представляют большой интерес для использования в оптоэлектронных приборах.

1 Литературный обзор основных способов модификации зонной структуры оксида цинка

1.1 Методы синтеза и модификации оксида цинка для практических применений

Оксид цинка является полупроводником с шириной запрещённой зоны более 3 эВ, который используется в качестве материала для прозрачных электродов, оптоэлектронных преобразователей, люминесцентных устройств, катализаторов и газовых сенсоров [1]. Нелегированный оксид цинка представляет собой полупроводник *n*-типа. Основными точечными дефектами в этом материале являются междоузельные атомы цинка и кислородные вакансии, которые отвечают за отклонения от стехиометрии: Zn^{1+} [2].

В настоящее время синтезу порошков и наночастиц на основе оксида цинка посвящено большое число работ, в которых отображены разные методы, применяемые для этого. Из анализа научной литературы удалось установить, что, пожалуй, самыми распространенными методами получения порошков оксида цинка являются сольвотермальный и гидротермальный синтез, химическое осаждение и механохимический метод.

Механосинтез зарекомендовал себя как весьма эффективный метод получения порошков. В некоторых работах его относят к категории твердофазных способов. Механохимическая обработка включает механическую активацию реакций замещения в твердом состоянии при низких температурах в шаровой мельнице [3].

В работе [4] рассматриваются подходы к изготовлению наночастиц ZnO, включая физические, химические, биохимические и «зеленые» методы синтеза. На рисунке 1 приведены основные стратегии синтеза наночастиц на основе оксида цинка по данным статьи [4].

Рисунок 1 – Методы синтеза наночастиц оксида цинка

Отметим, что некоторые перечисленные методы для наночастиц вполне могут применяться и для производства порошков.

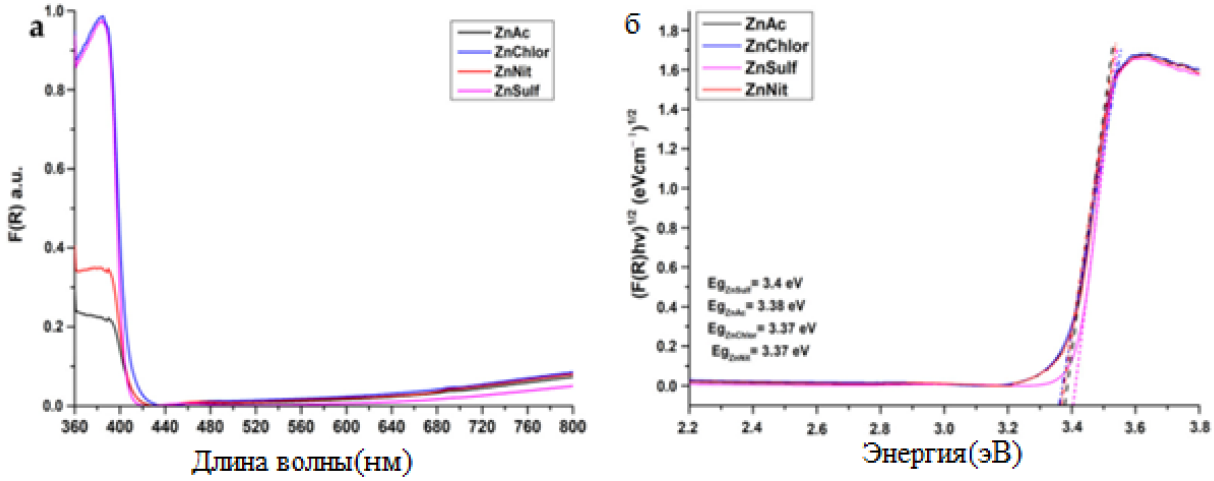
Авторами в работе [5] изучено влияние пористости однокомпонентных порошков ZnO на их структурные, фотолюминесцентные, адсорбционные и фотокаталитические свойства. В качестве исходных веществ был использован нитрат цинка и поливинилпирролидон – нетоксичный органический полимер, используемый для стабилизации различных наночастиц в жидкостях. Исследование оптической ширины запрещенной зоны проводилось по методу Тауца. Значения Eg составляют 3,18 и 3,26 эВ для порошков оксида цинка для разных типов порошков. Авторы указывают, что эти значения меньше значений ширины запрещенной зоны кристаллов ZnO, что может быть связано с некоторыми дефектами в структуре порошков. Результаты, полученные авторами, касаются в том числе зонной структуры. Они наблюдали некоторые изменения электронной структуры наноматериала и относительно высокое соотношение

поверхностных и объемных структурных дефектов по сравнению с объемным ZnO. Также ими были изучены фотокаталитические и адсорбционные процессы и установлено, что фотокаталитическое разложение красителя происходит быстрее, чем его адсорбция на поверхности нанопористого ZnO.

Для создания газовых сенсоров наибольший интерес представляет нанокристаллический оксид цинка с размером частиц менее 50 нм [6]. Такие материалы обладают высоким удельным сопротивлением, поскольку их большая площадь поверхности благоприятствует хемосорбции акцепторных молекул кислорода. Легирование оксида цинка трёхвалентными катионами (как правило элементами 13-й группы), которые способны встраиваться в кристаллическую решётку ZnO и действовать как донорные примеси, позволяет повысить электропроводность материала [7]. Эффективные ионные радиусы Ga^{3+} и In^{3+} наиболее близки к таковому для Zn^{2+} [8]. Взаимодействие оксида с газообразными веществами определяется кислотными центрами на поверхности оксида. Среди таких центров — координационно-ненасыщенные ионы, хемосорбированные молекулы кислорода и воды, продукты их диссоциации, а также дефекты [9]. Электрические свойства оксида цинка, легированного галлием или индием, были предметом обширных исследований [10]. Известно, что оксид цинка обладает крайне широким спектром практического применения. Одной из наиболее известных и перспективных областей является газовая сенсорика. В России одной из наиболее известных научных лабораторий по данной тематике является коллектив авторов, опубликовавший в том числе работу [11]. Ими были получены нанокристаллические образцы оксида цинка, легированные галлием. Для исследования в том числе применялся метод электронного парамагнитного резонанса. Авторы по результатам исследования привели спектры для разного содержания галлия в образцах. Ими было установлено, наблюдается немонотонный вид зависимости концентрации донорных состояний от различной концентрации модификатора. При концентрации выше 1 ат%, согласно статье, происходит переход донорных состояний в

непарамагнитное состояние. И такое изменение определяет электрические свойства оксида цинка, легированного галлием.

В работе [12] полупроводниковые фотокатализаторы, в частности наночастицы ZnO, были синтезированы методом осаждения с использованием четырех различных исходных веществ (ацетат цинка/нитрат цинка/сульфат цинка/хлорид цинка) и сравнены по их оптическим, структурным, фотокаталитическим и противораковым свойствам. На рисунке 2 приведены результаты исследования полученных авторами материалов.



а) Коэффициент отражения F(R) в зависимости от длины волны для наночастиц ZnO, полученных из всех четырех исходных веществ (дигидрат ацетата цинка (ZnAc), гексагидрат нитрата цинка (ZnNit), хлорид цинка (ZnChlor), гептагидрат сульфата цинка (ZnSulf)); б) Ширина запрещенной зоны тех же образцов

Рисунок 2 – Результаты исследования оптических свойств и зонной структуры

Как указывают авторы [**Ошибка! Закладка не определена.**], энергия запрещенной зоны является критическим параметром и должна учитываться в фотокаталитических исследованиях. Все исследованные авторами порошки показали полосы поглощения с краем поглощения ниже 385 нм, характерным для кристаллической фазы вюрцита ZnO, и высокой интенсивности.

Указанные полосы соответствуют электронному переходу O 2p → Zn 3d из валентной зоны (ВЗ) в зону проводимости (ЗП).Для измерения отражательной способности порошков ZnO применялся метод Кубелки-Мунка. Значимых различий между значениями Eg среди исследованных порошков нет, что согласуется с данными соответствующей литературы, а именно Eg ≈3,37 эВ.

Важным этапом при исследовании порошковых материалов является оценка морфологии их поверхности. На рисунке 3 приведены результаты, полученные авторами [12], исследования поверхности порошков.

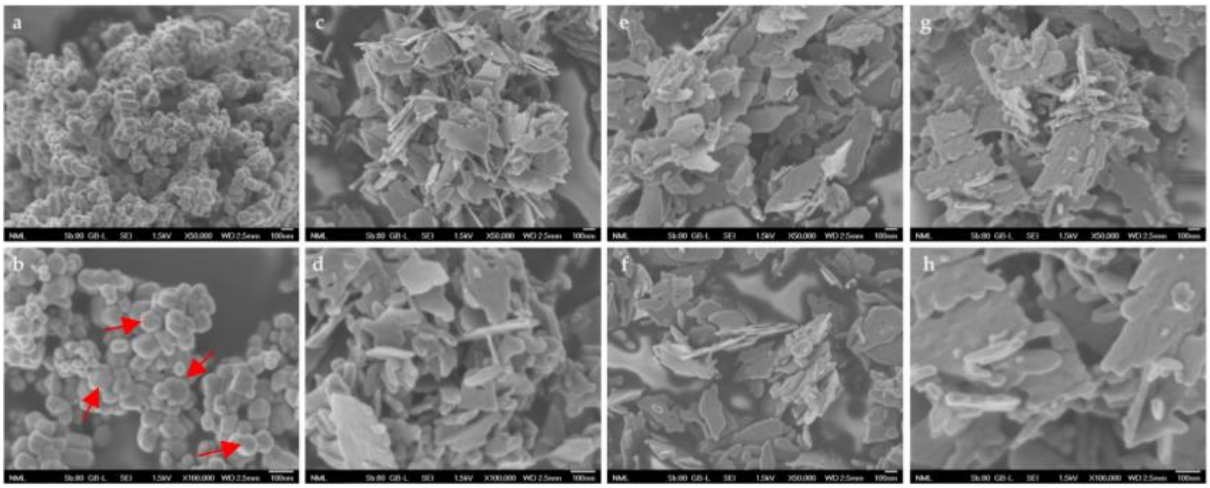
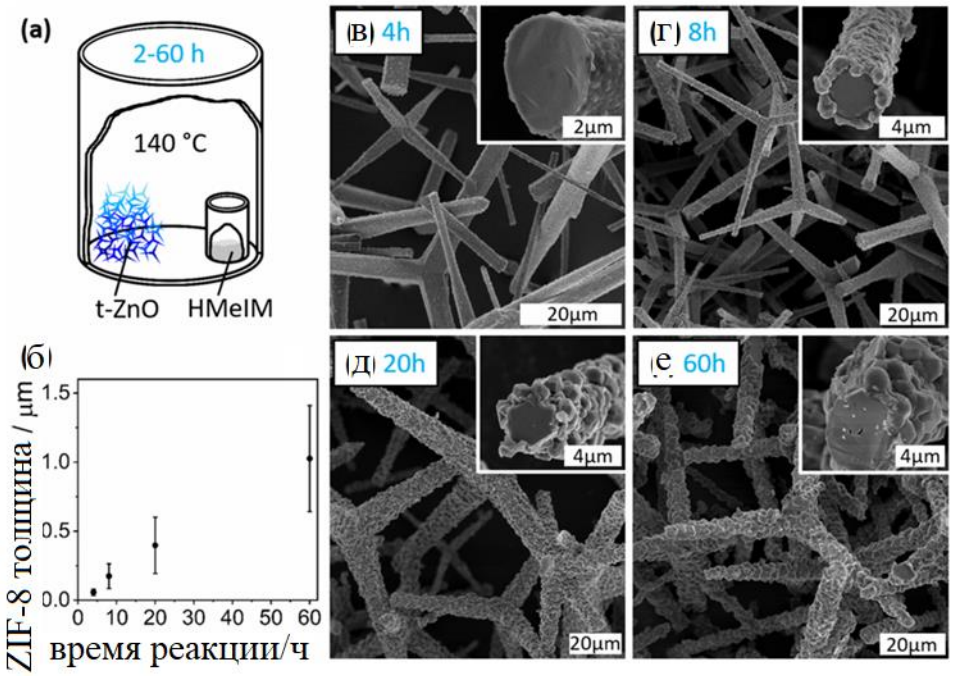


Рисунок 3 – Изображения порошков, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией

Таким образом, авторами было установлено, что использование различных исходных веществ для синтеза материалов оказывает значительное влияние на конечные свойства и эффективность полученных порошков ZnO. Было рассмотрено использование ZnO в качестве терапевтического агента, нацеленного на раковые и нормальные клетки. Наблюдалась также клеточно-зависимая противораковая эффективность исследуемых наночастиц ZnO, которая также объясняется различиями в прекурсорах и методе синтеза. Наночастицы оксида цинка, полученные из ацетата цинка в качестве исходного вещества, оказались наиболее биоактивными [12**Ошибка! Закладка не определена.**].

Одним из наиболее актуальных современных направлений материаловедения является создание металлорганических каркасов. Например, ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework-8), материал, который состоит из ионов цинка Zn2+, координированных с лигандами 2-метилимидазола. На основе таких структур часто создают эффективные газовые сенсоры, катализаторы, суперконденсаторы и т.д. В работе [13] авторами был создан газовый сенсор на монокристаллических тетраподальных микрочастицах ZnO (t-ZnO), покрытых тонким слоем ZIF-8 ($[Zn(C_4H_5N_2)_2]$) путем реакции превращения ZnO для получения композитов со структурой ядро-оболочка. Многочисленные области применения водорода в энергетическом секторе требуют сенсорных материалов, способных эффективно обнаруживать H_2 в малых количествах и в газовых смесях. Авторы предлагают синтез таких композитов с использованием метилимидазола. На рисунке 4 приведены основные этапы проведенного авторами [13] синтеза и изображения полученных структур.



а) схема синтеза композитов; б) график зависимости толщины слоя

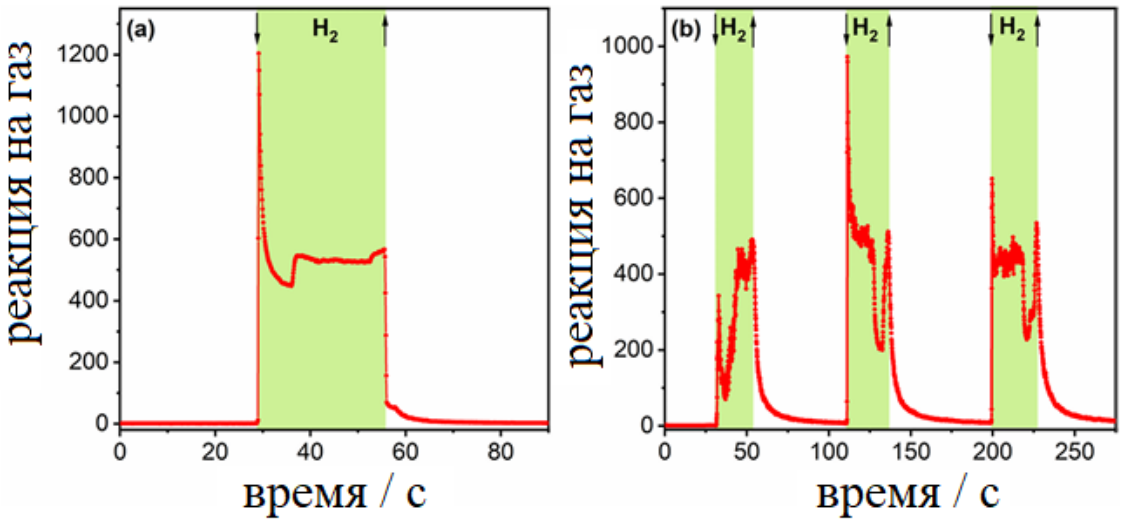
ZIF-8 в зависимости от времени реакции;

в) – е) – РЭМ-изображения полученных композитов

Рисунок 4 – Формирование нанокомпозитов t-ZnO@ZIF-8

Авторами также были проведены измерения с использованием метода Брунауэра-Эммета-Теллера. Этот метод часто используется для характеризации порошков оксида цинка и позволяет проводить измерения удельной площади поверхности материалов с развитой микроструктурой и пористостью. По результатам исследования авторов [13**Ошибка! Закладка не определена.**] удельная поверхность по БЭТ для образцов t-ZnO, t-ZnO@ZIF-8(4 ч) и ZIF-8, синтезированного в объёме, была определена с помощью изотерм адсорбции N_2. В то время как t-ZnO имеет удельную поверхность около 2,2 м²/г, t-ZnO@ZIF-8(4 ч) демонстрирует почти такую же низкую удельную поверхность (около 2,9 м²/г). Образец ZIF-8, синтезированный в объёме, имеет удельную поверхность около 1500 м²/г. Такое разительное отличие предполагает, что ZIF-8 в композите t-ZnO@ZIF-8(4 ч) не имеет текстурной пористости, а представляет собой плотный, беспиновый слой, который полностью покрывает поверхность ZnO. Поскольку слой ZIF-8 в композите t-ZnO@ZIF-8(4 ч) действует как идеальное молекулярное сито.

Авторы также указывают, что для изменения ширины области пространственного заряда, что приводит к изменению проводимости, необходимо ионизировать кислород на поверхности МОП-структуры. Одновременное формирование ZIF-8 оставляет некоторые дефекты на границе раздела с ZnO, которые позволяют модулировать сопротивление монокристаллического ZnO водородом в отсутствие атмосферного кислорода. Как уже упоминалось выше, авторы [11] разрабатывали данную наноструктуру для применения в газовой сенсорике. На рисунке 5 приведены результаты их исследования.



а) рабочая температура 100°C; б) рабочая температура 125°C

Рисунок 5 – Динамический газовый отклик устройства на основе наноструктур t-ZnO@ZIF-8(4 ч) для газовых смесей H_2 и CH_4 в воздухе в качестве газа-носителя при рабочей температуре 150 °C.

Авторы при исследовании подавали водород трижды для проверки повторяемости, и наблюдались сходные средние значения газового отклика (S ≅ 426, 492, 441 соответственно). Разброс во время измерений может быть связан с двумя возможными эффектами. Во-первых, измерялся один микростержень. Из-за его малого размера он имеет очень низкую теплоёмкость. В отсутствие целевого газа проводимость сенсора настолько низка, что требуется высокое напряжение для получения базового сигнала. Когда вводится водород, проводимость скачкообразно возрастает на несколько порядков, и внезапно начинает течь значительный ток. Из-за низкой теплоёмкости микростержень рабочей температуры, быстрое нагревание и охлаждение стержня может вызвать нерегулярный отклик сенсора. Во-вторых, ZnO является пьезоэлектрическим материалом. Механические вибрации от звука работающего оборудования могут приводить к электрическому шуму через плечо t-ZnO. Это может либо индуцировать пьезоэлектрические заряды, которые добавляются к сигналу тока, либо модулировать проводимость сенсора через пьезотронный эффект. Последний эффект более вероятен. Пики на графике динамического газового

отклика, а также пульсации могут быть отнесены к этим термическим процессам и ёмкостным эффектам на контактах. Время восстановления представляет собой время, необходимое сенсору для достижения 10% от значения отклика после прекращения воздействия газа. На рисунке 6 показаны разработанные авторами [13] схемы сборки композита t-ZnO@ZIF-8 в трех различных сценариев.

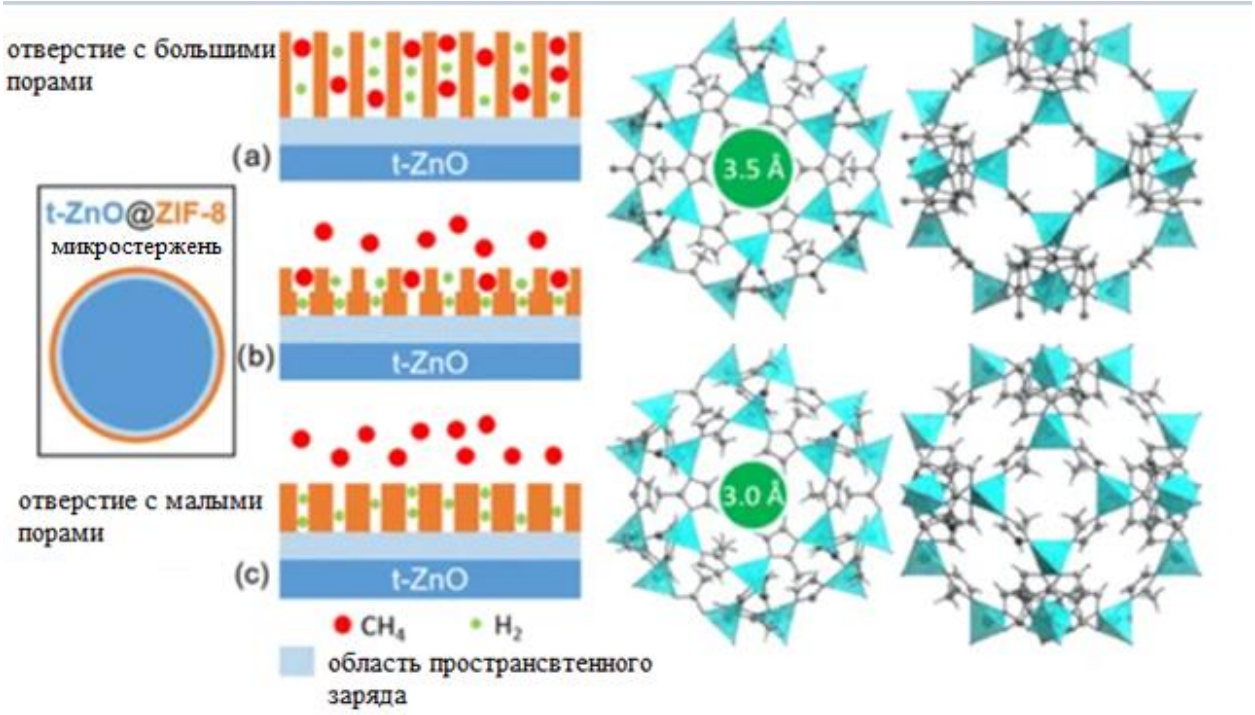


Рисунок 6 – Схемы сборки композита t-ZnO@ZIF-8

Согласно разработанной авторами [13] концепции, кристаллическая структура слоя ZIF-8 в микростержнях ZnO@ZIF-8 может варьироваться из-за гибкости каркаса. Возможны три сценария, в котором ZIF-8 имеет большие поры (рисунок 6, а) небольшие поры (рисунок 6, в) и смесь обоих (рисунок 6, б) [13**Ошибка! Закладка не определена.**].

В данной работе [14] нанокомпозит Au-ZnO был приготовлен простым методом фотохимического восстановления с последующим отжигом. На рисунке 7 приведена схематичная диаграмма синтеза наночастиц.

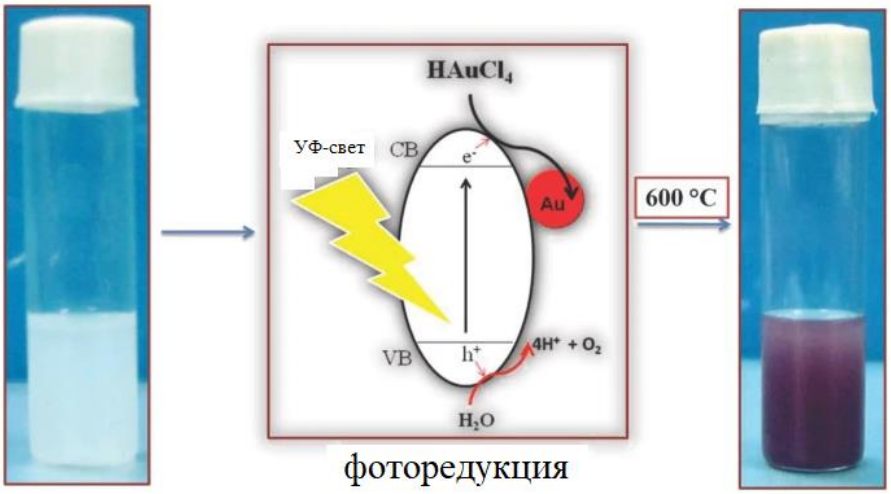


Рисунок 7 – Схема синтеза нанокомпозита Au-ZnO

Фотогенерированные электроны из ZnO под УФ-облучением реагировали с $HAuCl_4$ с образованием наночастиц Au на поверхности ZnO, как показано схематически на рисунке. На рисунке 8 показаны изображения полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии полученных авторами [14] нанокомпозитов ZnO и Au-ZnO.

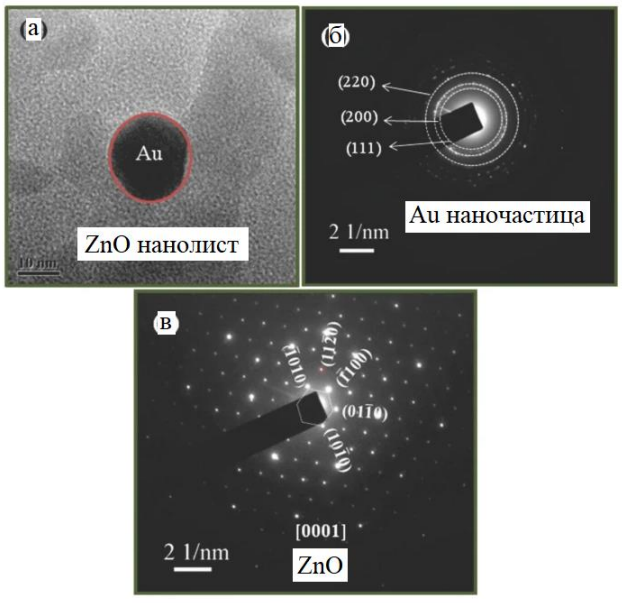


Рисунок 8 – Изображения структур, полченные методом просвечивающей электронной микроскопии.

а) типичная ПЭМ-микрофотография нанокомпозита Au-ZnO;

(б) наночастица золота;

в) дифракционная картина электронов нанолиста ZnO

Микрофотографии показывают формирование нанолистов ZnO. Наблюдается формирование сферических наночастиц Au на поверхности нанолистов ZnO. Сферическая наночастица Au хорошо прикреплена к нанолисту ZnO. Наблюдаемое распределение размеров наночастиц Au находится в диапазоне 10–50 нм. Рисунки 8 (б) и 8 (в) представляют собой картины электронной дифракции на выбранной области наночастиц Au и нанолиста ZnO соответственно. Авторы демонстрируют результаты для наночастиц Au, а именно кольца, соответствующие кристаллографическим плоскостям (111), (200) и (220), что выявляет их поликристаллическую природу. Изображение нанолиста ZnO показывает гексагональную точечную картину, которая может быть индексирована как плоскости (*T*100), (0110), (1010), (*T*010) и (1120).

Гидротермальный синтез. Порошки оксида цинка обычно получают методом термического разложения или совместного осаждения. Как метод приготовления высококачественных керамических порошков, гидротермальный синтетический путь имеет преимущества для получения высококристаллизованных порошков с узким распределением размеров зерен и высокой чистотой без обработки при высокой температуре. Авторами [15] представлена следующая процедура синтеза: $ZnCl_2$ и NaOH с молярным отношением 1:2 растворяются в деионизированной воде, а белый Zn(*O*H) растворяется в осадочные формы. После фильтрации и промывки деионизированной водой белый осадок рассеивается в деионизированной воде, а уровень *p*H регулируется до 5–8 с помощью H*Cl*. После нескольких часов перемешивания однородный соли, она заливается в автоклав, облицованный тефлоном. Чистый порошок оксида цинка образуется только после гидротермального нагрева при 100°*C* в течение примерно 10 часов, и время реакции очевидно сокращается при повышении температуры реакции от 100 до 220°*C*.

Как уже упоминалось ранее, механический размол является одним из довольно эффективных способов управления как свойствами поверхности, так и дефектностью, а, следовательно, зонной структурой материалов. В статье [16] порошки оксида цинка были синтезированы размолом в аттриторе

коммерческого реактива ZnO в диапазоне времени 0 до 5 ч с шагом 30 мин. Размол происходил при скорости вращения вала 400 об./мин, мелющие тела – шарики оксида циркония диаметром 3 мм. Авторы утверждают, что такие структуры можно использовать для химической фиксации углекислого газа. Было отмечено немонотонное уменьшение размеров наночастиц с 37 до 21 нм в течение 5 ч размола, и подобрано оптимальное время диспергирования, когда эффективность взаимодействия порошков с атмосферным CO_2 и образованием данной формы максимальна. Для выбранных параметров размола оно составило 3 часа.

Синтез оксида цинка может осуществляться путем химического осаждения гидратированных соединений цинка с их последующей термодеструкцией. В качестве цинкоксидного исходного вещества авторы [17] использовали 6-водный нитрат цинка, выбранный в связи с его хорошей растворимостью и низкой температурой разложения. В качестве осадителей применяли: гидроксид натрия, раствор аммиака, карбонат натрия и карбонат аммония. Синтез оксида цинка можно осуществлять следующими способами:

1) термическим разложением продуктов взаимодействия нитрата цинка с NH_4OH и с NaOH;

2) термическим разложением продуктов взаимодействия нитрата цинка с NH4OH и с NaOH в среде анионного и катионного ПАА;

3) термическим разложением продуктов взаимодействия нитрата цинка с $(NH_4)_2CO_3$ и с Na_2CO_3.

Один из, пожалуй, самых распространенных методов – это золь-гель. Этот процесс позволяет получать наноструктуры, в том числе оксид цинка (ZnO), путём последовательного образования золей и их перехода в гели с последующей обработкой. Этот метод широко используется для синтеза плёнок, нанокомпозитов и других структур на основе ZnO благодаря простоте реализации, возможности контроля свойств материала и гибкости в выборе исходных компонентов и условий синтеза.

Нанокристаллические материалы привлекают широкое внимание благодаря своим уникальным свойствам и огромному потенциалу применения в изготовлении наноустройств. Оксид цинка — недорогой полупроводник n-типа с широкой запрещённой зоной, обладающий оптической прозрачностью в видимом диапазоне. Он кристаллизуется в гексагональную структуру вюрцита (цинкит) с параметрами решётки c = 5,205 Å, a = 3,249 Å. Поведение полупроводника n-типа обусловлено ионизацией избыточных атомов цинка в междоузлиях и кислородными вакансиями.

Структура ZnO может быть описана как ряд чередующихся плоскостей, состоящих из тетраэдрически координированных ионов O^{2-} и Zn^{2+}, уложенных попеременно вдоль оси c, как показано на рисунке 9.

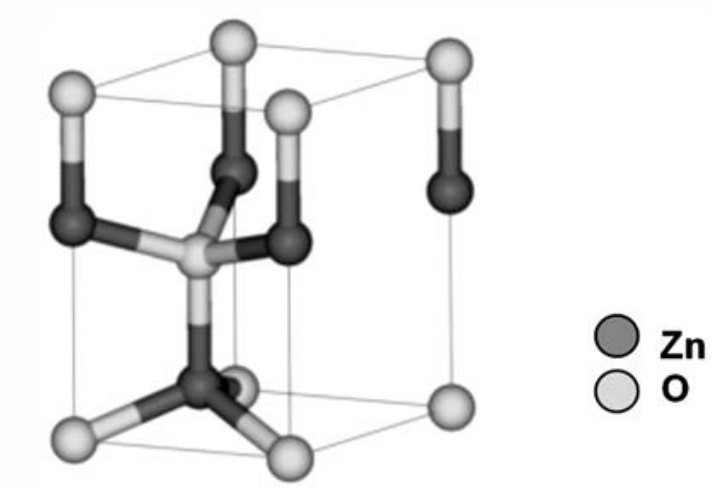
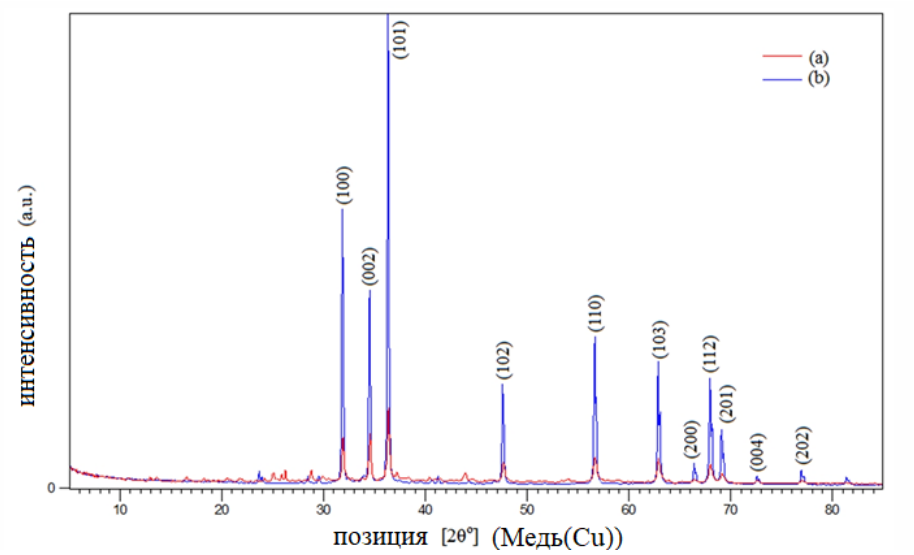


Рисунок 9 – Структурная модель вюрцита ZnO

Наночастицы ZnO были синтезированы авторами [18] золь-гель методом следующим образом. Нанопорошки оксида цинка (ZnO) были синтезированы золь-гель методом из этанольного раствора гептагидрата сульфата цинка в присутствии диэтиленгликолевого поверхностно-активного вещества. Авторами были проведены исследования размера, структуры и оптических свойств синтезированных и отожжённых наночастиц ZnO. На рисунке 10 показана дифрактограмма для полученных авторами порошков.



а) синтезированные образцы; б) образцы, отожженные при 500°C в течение 3 часов

Рисунок 10 – Дифрактограмма наночастиц ZnO

ПЭМ-анализ также был проведён авторами для подтверждения фактического размера частиц, характера их роста и распределения кристаллитов. На рисунке 11 показано ПЭМ-изображение свежесинтезированных наночастиц ZnO, приготовленных золь-гель методом, со средним диаметром около 28 нм.

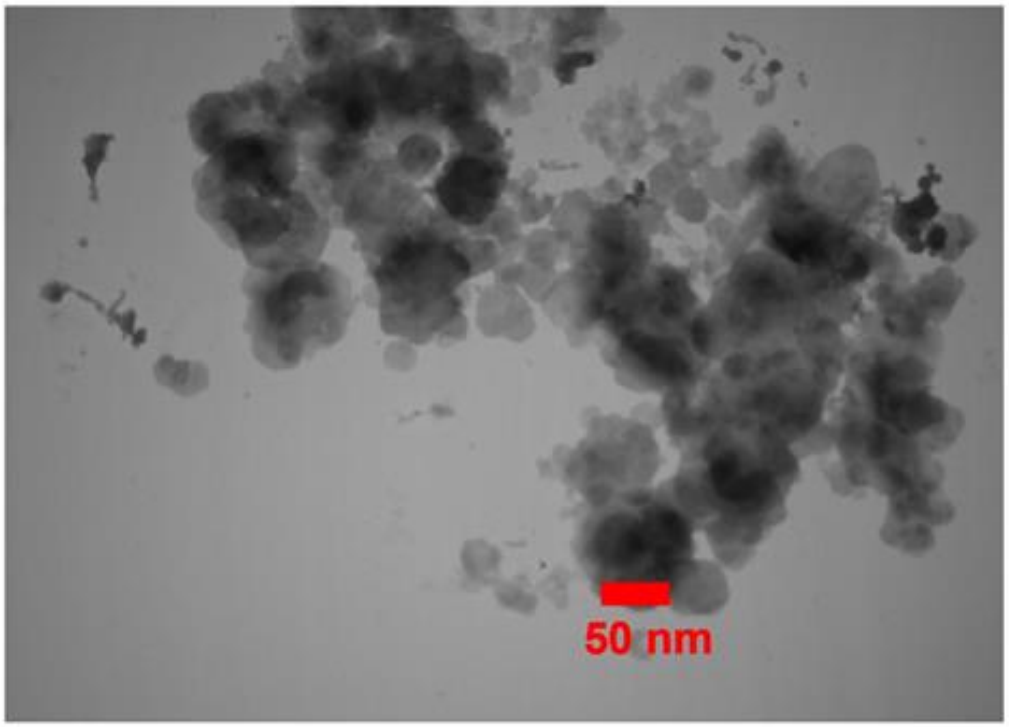


Рисунок 11 – ПЭМ-изображения предварительно подготовленной наночастицы ZnO

Результаты показывают, что эти наночастицы представляют собой гексагональную вюрцитную фазу ZnO со средним размером зёрен около 28 нм. С повышением температуры морфология частиц меняется на сферическую, и нанопорошки становятся менее агломерированными. Свежесинтезированные наночастицы ZnO, приготовленные золь-гель методом, имеют средний диаметр около 28 нм. Острые пики на ИК-Фурье спектрах, полученных авторами [18], подтвердили чистоту наночастиц ZnO, а пик поглощения в спектре UV-Vis показал широкую запрещенную зону с энергией 3,49 эВ.

Перфорированные наночешуйки ZnO с высокой степенью кристалличности и однородности были синтезированы авторами [19] методом гидротермального золь-геля без использования шаблона. На рисунке 12 показано ПЭМ-изображение синтезированного порошка.

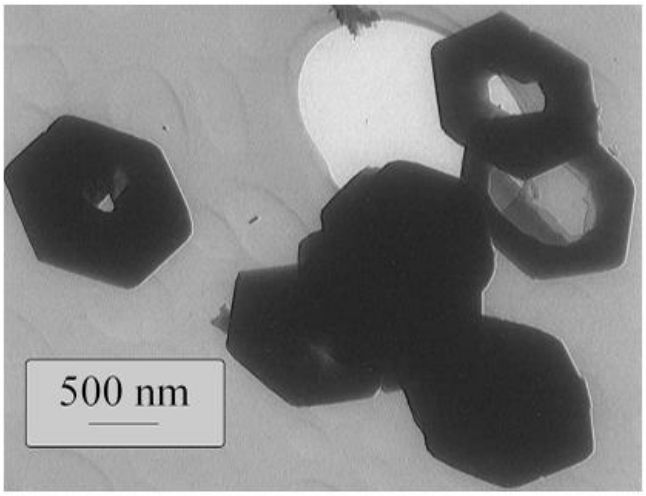


Рисунок 12 –ПЭМ-изображение синтезированного порошка ZnO

Наблюдаются гексагональные хлопьевидные частицы диаметром около 1 мкм, ориентированные в направлении <0001>. Эта особенность обусловлена присущей структурой вюрцита. Кроме того, толщина частиц составляла менее 50 нм; следовательно, эти частицы можно считать нанохлопьями, что аналогично результатам других исследователей. Эта неправильность связана с ростом кристаллов вдоль *c*-ориентации. Кристаллиты ZnO известны как полярные молекулы, так что их полярные грани способны адсорбировать ионы из раствора; напротив, адсорбция ионов вдоль оси *c* ограничена, и поэтому рост вдоль этой оси замедляется. На рисунке 13 показана схематическая иллюстрация предложенного механизма.

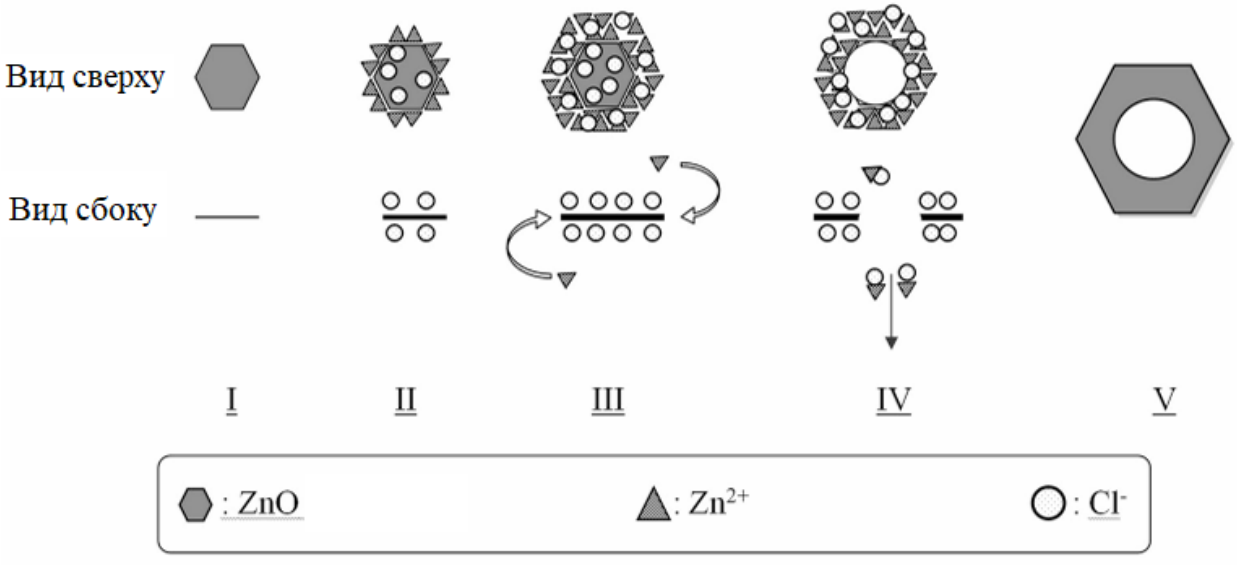


Рисунок 13 – Схематическая иллюстрация механизма образования структур

На ранних стадиях гомогенной нуклеации важную роль играют молекулы $Zn(OH)_2$. Увеличение времени и температуры в гидротермальном реакторе создаёт условия для нуклеации. Когда начальные кристаллиты ZnO появляются в растворе, ионы Zn^{2+} собираются вокруг них. Ионы Cl^- окружают ионы Zn^{2+}; следовательно, ионы Zn^{2+} собираются по краям, и добавление ионов Zn^{2+} на грань становится ограниченным. Превращение промежуточного продукта в оксидную форму требует достаточного времени и энергии. В этот период ионы Cl^-, которые накапливаются вблизи центра кристаллита, вероятно, участвуют в реакции с ионами Zn^{2+} и удаляют их из места скопления. Это может привести к образованию отверстия в частице.

В работе [20] наночастицы оксида цинка (ZnO) синтезировались гидротермально и систематически охарактеризованы для корреляции их структурных свойств, модулированных деформациями, с оптической и фотокаталитической эффективностью. На рисунке 14 представлены схема синтеза.

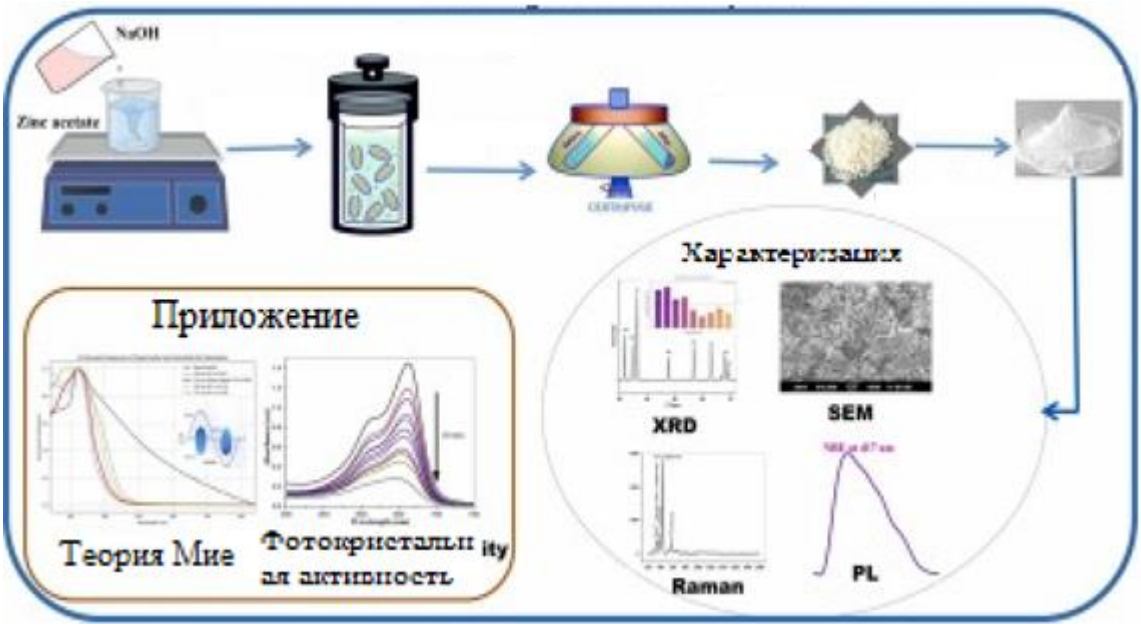


Рисунок 14 – Схема синтеза и характеризации порошков оксида цинка

Ширина запрещенной зоны составила 3,42 эВ. Рамановская спектроскопия подтвердила гексагональную фазу вюрцита, тогда как фотолюминесцентное (PL) излучение на 417 нм указывало на экситонную рекомбинацию вблизи границы зоны и низкую плотность дефектов. Наночастицы проявили исключительную фотокаталитическую активность, разрушая 92 % метиленового синего цвета за 20 минут.

Оптические характеристики наночастиц ZnO представляют особый интерес как в фундаментальных исследованиях, так и в практических применениях. Недавние достижения в теоретическом моделировании, особенно теория Мие, углубили понимание взаимоотношений света–материи, зависящих от размера и формы, в реальных наночастицах. Эти данные критически важны для оптимизации поглощения и рассеяния света в наноструктурах ZnO, особенно для фотокаталитических и оптоэлектронных приложений. Одновременно достижения в гидротермальных синтезах позволили точно контролировать кристаллизацию, морфологию и концентрацию дефектов, что способствовало повышению функциональных характеристик.

В работе [21] для синтеза порошков на основе оксида цинка наночастицы ZnO были синтезированы методом химического осаждения из раствора, также

были синтезированы частиц ы диоксида титана, механическое измельчение проводилось в течение 1 часа при 300 об/мин с использованием планетарной шаровой мельницы. На рисунке 15 приведена структура полученных авторами материалов.

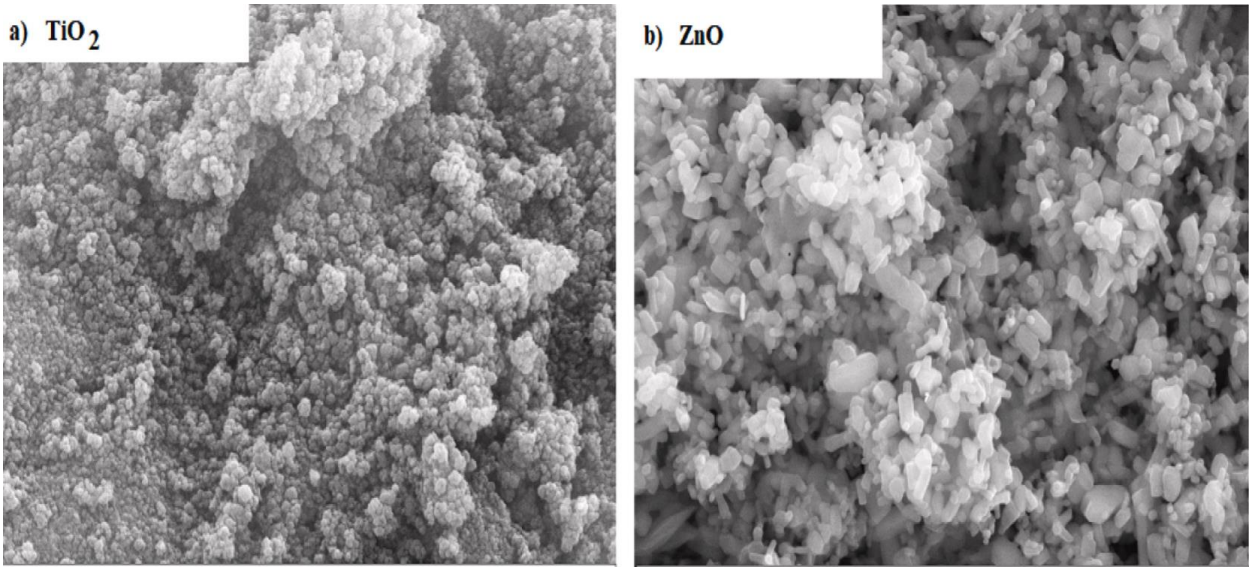


Рисунок 15 – Микрофотографии полученных оксидов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

Совместимость двух оксидов в смеси была исследована путем изменения молярного соотношения ZnO от 0 до 30%. Исследование показывает, что шаровое измельчение является осуществимым методом получения материала качества, пригодного для использования в фотоэлектрических элементах. Измерения в УФ-видимой области показывают, что ширина запрещенной зоны уменьшается с 3,281 до 3,221 эВ. Авторами были представлены вольт -амперные характеристики изготовленных солнечных элементов в зависимости от содержания легирующего элемента ZnO. Эти графики приведены на рисунке 16.

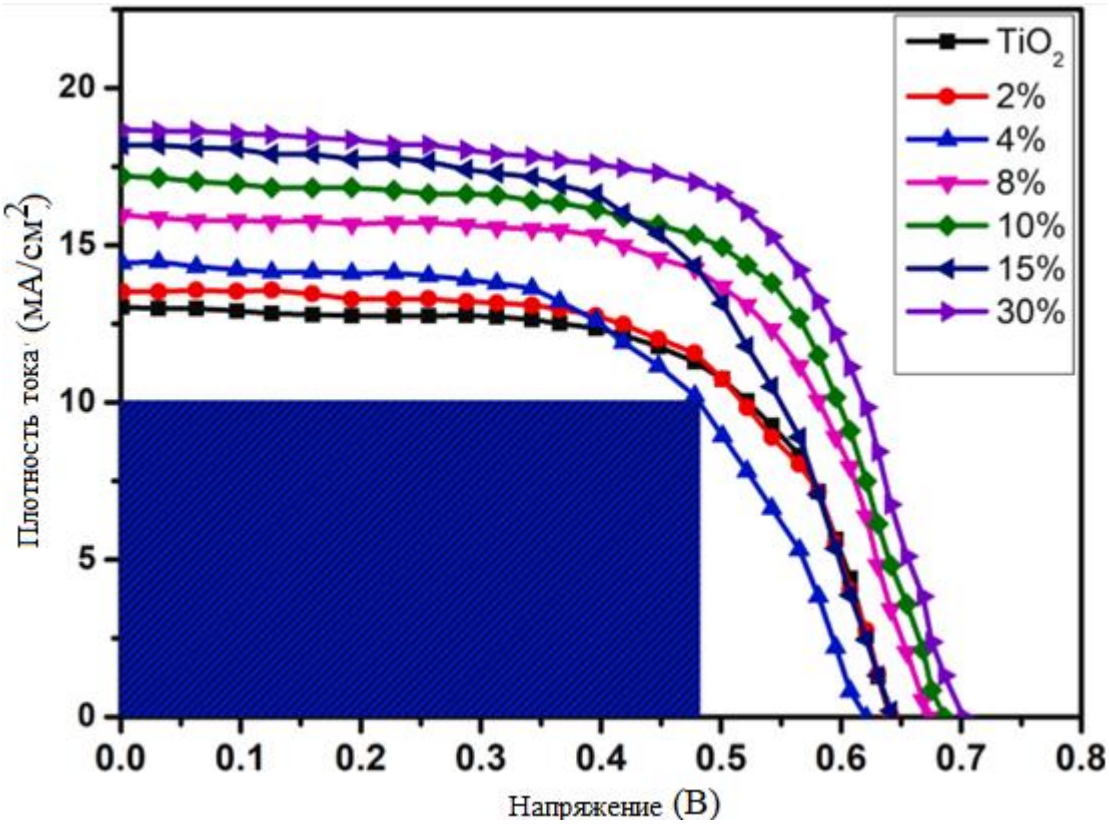


Рисунок 16 – Вольт -амперные характеристики изготовленных солнечных элементов в зависимости от содержания легирующего элемента ZnO.

Фотоэлектрические элементы, созданные с использованием смесей, имеют эффективность фотоэлектрического преобразования, коррелирующую с содержанием ZnO в процентах. Эффективность наших устройств соответствует показателям, обычно приводимым в литературе для таких конфигураций устройств. Морфология полученной смеси играет роль в характеристиках конечного устройства [21].

В работе [22] представлено подробное исследование безрастворного механохимического синтеза наночастиц оксида цинка из кристаллов ε-$Zn(OH)_2$ методом высокоэнергетического шарового измельчения. На рисунке 17 приведена схема синтеза.

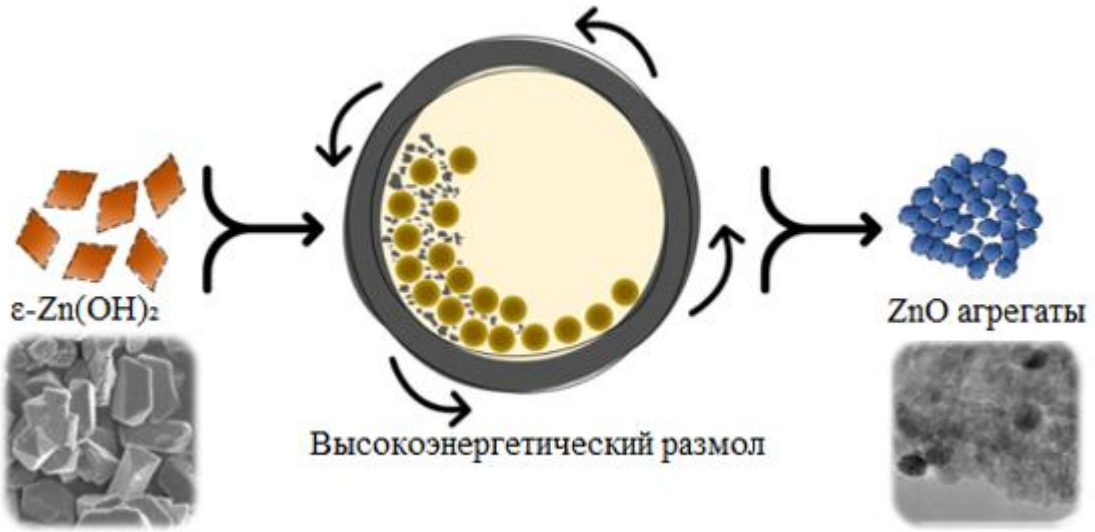


Рисунок 17 – Схема синтеза порошков оксида цинка

В исследованиях ZnO метод шарового измельчения в основном использовался либо для измельчения крупных кристаллов микронного размера в нанокристаллический материал, либо для измельчения порошка Zn в ZnO; однако механохимический синтез наночастиц ZnO непосредственно из ε-$Zn(OH)_2$ представляется новым. Авторы [22] представляют такой синтез нанокристаллов ZnO из кристаллов ε-Zn(OH) 2 микронного размера; использовался простой процесс шарового измельчения в условиях окружающей среды. Измельчение проводилось на очень низких скоростях в течение коротких промежутков времени, и образцы отбирались из нескольких точек процесса измельчения для тщательного исследования перехода шаг за шагом. Процесс измельчения изучался с учетом всех параметров материалов: химической структуры, оптических свойств, среднего размера кристаллитов, среднего размера агрегатов нанокристаллов и фотокаталитической активности порошков.

В исследовании [23] для гибридизации наночастиц ZnO с Ag использовался метод влажного (*w*) и сухого (*d*) шарового измельчения, и были изучены их физико-химические свойства. Поглощение видимого света было усилено, а ширина запрещенной зоны была изменена за счет шарового измельчения и

гибридизации с Ag. На рисунке 18 приведена структура полученных авторами материалов.

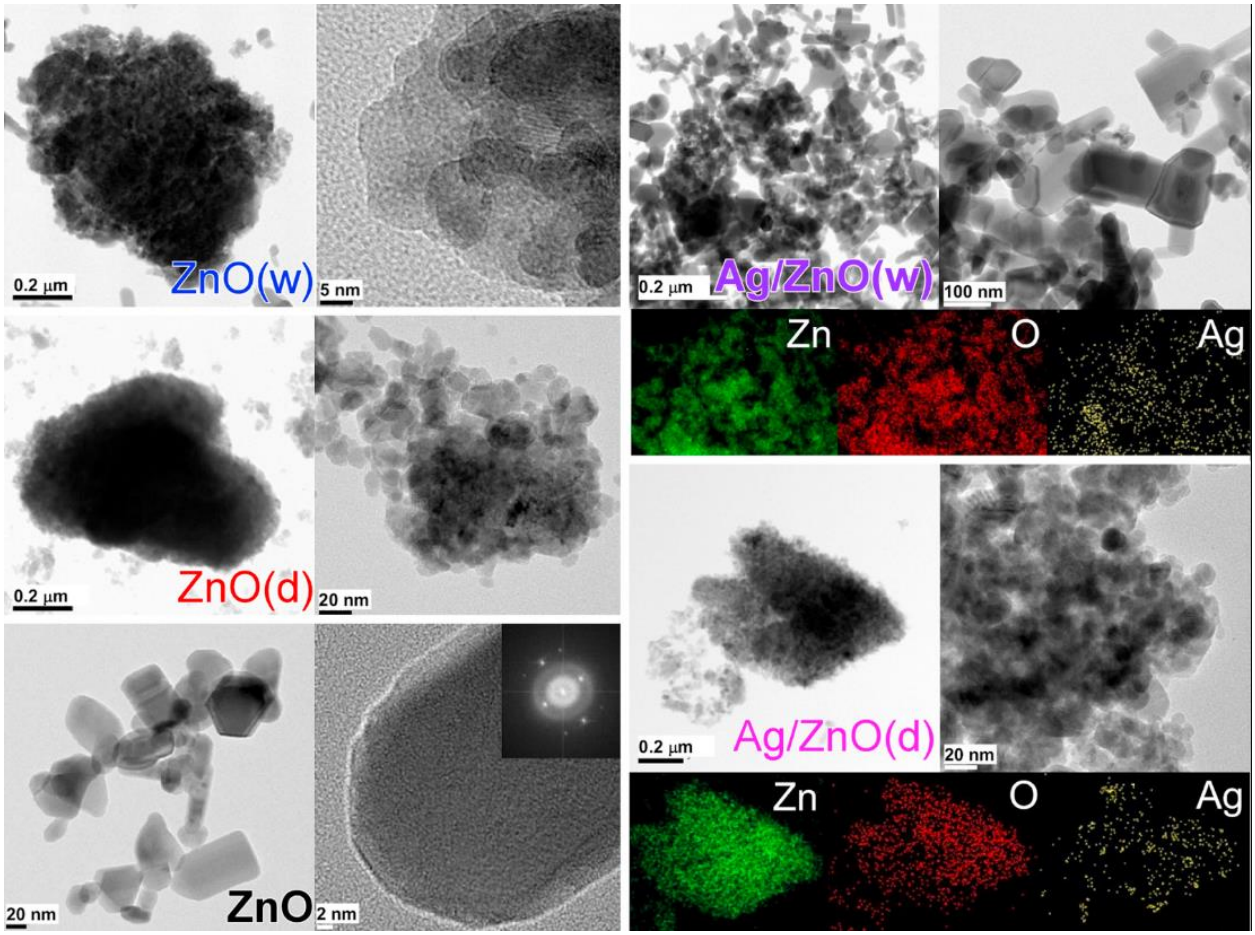


Рисунок 18 – Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ), эталонного образца ZnO, сухого измельченного ZnO(*d*) и образцов Ag/ZnO(*d*), мокрого измельченного ZnO(*w*) и Ag/ZnO(*w*).

Для изучения свойств поглощения света приготовленных образцов авторами [23] были измерены спектры отражения в УФ-видимой области. Каждый образец показал существенно различающиеся характеристики поглощения в УФ-видимой области.

На рисунке 19 приведены результаты анализа авторами зонной структуры полученных материалов.

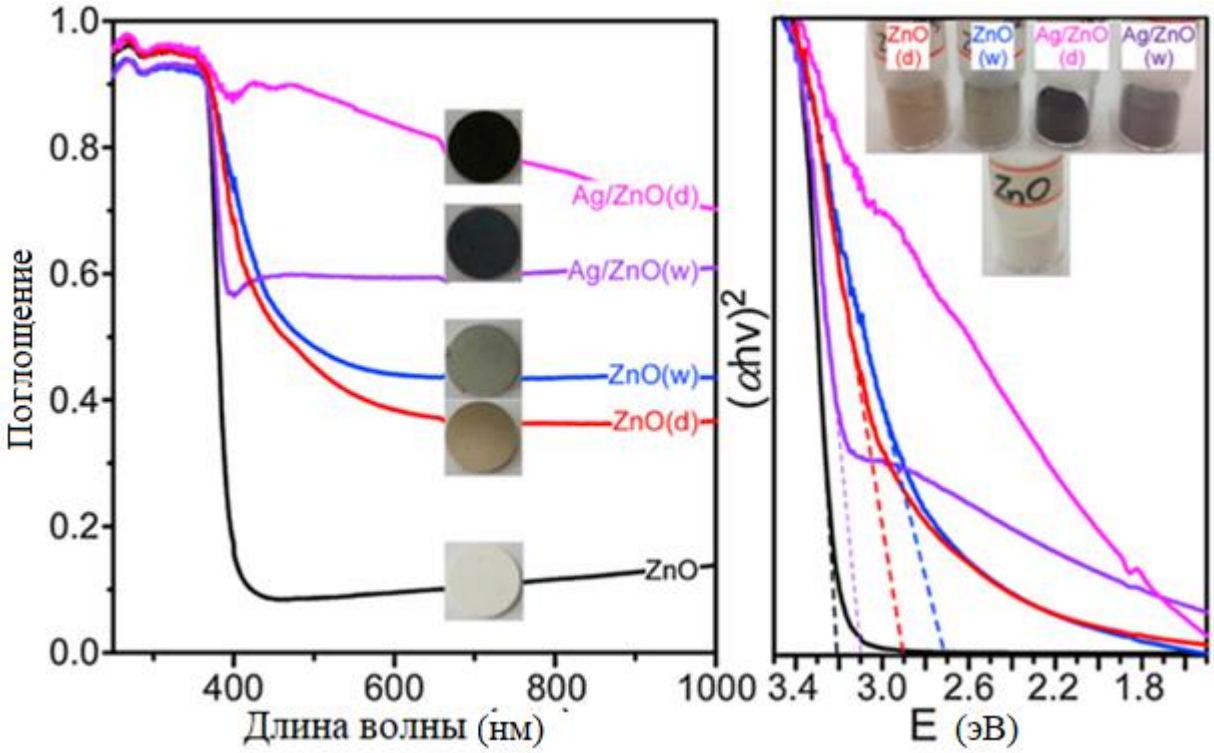


Рисунок 19 – Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области для эталонного образца ZnO, сухого измельченного ZnO(*d*) и Ag/ZnO(*d*), мокрого измельченного ZnO(*w*) и Ag/ZnO(*w*). На вставленных слева и справа фотографиях показаны соответствующие образцы в виде таблеток и порошка (в пробирке) соответственно.

Все измельченные шаровой мельницей образцы показали повышенное поглощение видимого света. Образцы с внедренным Ag показали более высокую интенсивность поглощения в видимой области. Это объясняется характеристиками поглощения поверхностного плазмона Ag. Края поглощения (или ширина запрещенной зоны) были определены авторами по графикам Тауца. Эталонный ZnO показал край поглощения при 3,21 эВ (приблизительно 386 нм), что согласуется с литературным значением. Для образцов ZnO, измельченных в шаровой мельнице влажным и сухим способом, были обнаруженышири-ны запрещенной зоны 2,9 и 2,7 < ZnO(*d*) < ZnO(*w*) < Ag/ZnO(*w*) < Ag/ZnO(*d*). Образец Ag/ZnO, измельченный в шаровой мельнице сухим способом, показал наиболее сильное поглощение видимого света. Это говорит о том, что видимый свет может быть использован для образца Ag/ZnO. Авторами [23] было

обнаружено, что активность резко изменяется в результате обработки шаровой мельницей, гибридизации серебра и условий реакции красителя (с добавлением и без добавления H_2O_2). Понимание фотокаталитической и фентоноподобной фотокаталитической активности Ag/ZnO, полученного методом шаровой мельницы, будет полезно для разработки фотокатализаторов для очистки сложных загрязненных веществ.

1.2 Способы исследования зонной структуры наноматериалов на примере оксида цинка.

1.2.1 Способ оптической спектроскопии. Возможно проведение эксперимента по изучению структурных и колебательных характеристик наночастиц ZnO. УФ-видимый спектр наночастиц ZnO можно получить с использованием спектрометра *JAS*CO *V*-730 в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм. Энергия запрещённой зоны ZnO определяется по длине волны поглощения. Размеры полученных наночастиц ZnO были установлены с помощью ПЭМ ВР (просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения). Функциональные группы наночастиц ZnO были охарактеризованы с использованием инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье JASCO FT/IR 4600 [24].

Также авторами проводились исследования с применением УФ-видимого спектрофотометра для измерения энергии оптической запрещённой зоны серий стеклянных образцов. Сигнал пропускания измерялся для длины волны от 200 до 800 нм, а затем преобразовывался в сигнал поглощения для дальнейшей оценки. Измерение спектра поглощения стекла позволяет определить энергию оптической запрещённой зоны. Обычно УФ-видимая спектроскопия проводится путём диспергирования порошкообразных образцов в растворах, таких как деионизированная вода, ацетон, этанол или другие спирты.

Одной из основных проблем этого подхода является то, что образцы часто осаждаются из-за недостаточно малого размера частиц, что затрудняет анализ спектра поглощения. Чтобы избежать этих трудностей, предпочтительно

использовать приставку для диффузионной отражательной спектроскопии (RSA), которая надёжно определяет оптическую запрещённую зону порошкообразных образцов. Morales и др. использовали диффузионную отражательную спектроскопию для измерения оптических свойств порошкообразных наноструктур. Предполагалось, что фундаментальный край поглощения стекла обусловлен непрямым переходом. Энергия оптической запрещённой зоны задаётся уравнением 1.1:

$$(Ahv)1/2=C(hv-Eopt) \qquad (1.1)$$

Вблизи оптической запрещённой зоны, где A — коэффициент оптического поглощения, C — это константа, независимая от энергии фотона ($h\nu$) и E_{opt} — косвенно допустимая энергия оптического запрещённой зоны. Из этого следует, что по оси ординат $(Ahv)^{1/2}$, а по оси абсцисс $h\nu$ значение энергии оптического запрещённой зоны, E_{opt}, получается путем экстраполяции линейных областей до $(\mathrm{Ahv})^{1/2}= 0$.

1.2.2 Электронная спектроскопия характеристических потерь энергии. Это аналитический метод исследования материалов, который измеряет изменение кинетической энергии электронов после их взаимодействия с образцом. Данный метод позволяет напрямую измерять ширину запрещенной зоны. Анализируя область низких энергетических потерь, можно определить порог энергии, при которой начинаются межатомные переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости

Химический анализ материалов с нанометровым пространственным разрешением может быть выполнен авторами [25] с помощью (сканирующего) просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ, используя спектроскопические методы *EELS* и *EDX* (Электронная спектроскопия характеристических потерь энергии и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия).

Благодаря доступности электронных монохроматоров в ПЭМ стало возможным исследовать электронные переходы в видимой и ближней УФ-области спектра. Это лишь вопрос времени, когда эти новые инструменты станут широко использоваться для изучения оптически активных материалов.

Известно, что электронные свойства кристаллического ZnO могут быть изменены путем введения точечных дефектов. В работе [25] дефекты были введены путем имплантации ионов мышьяка в гидротермально выращенный монокристаллический ZnO. На рисунке 20 показаны результаты проведенных авторами исследований.

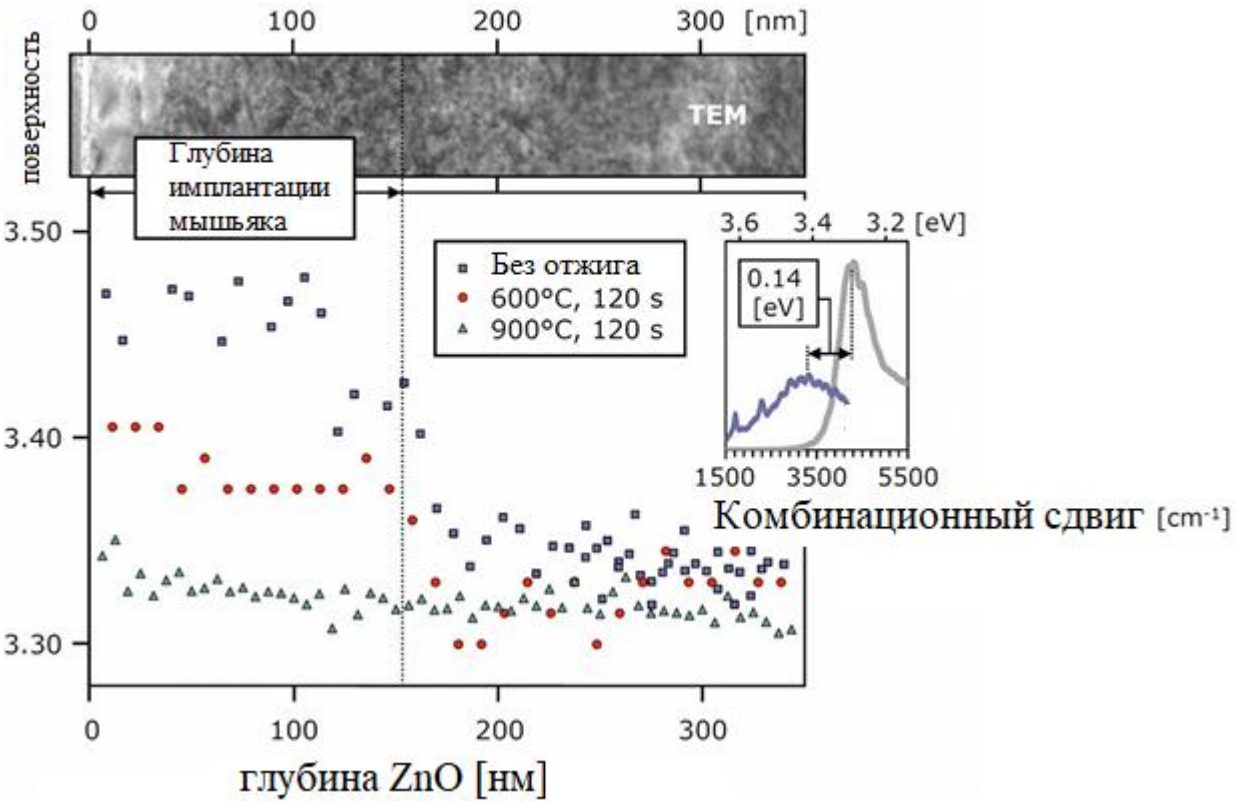


Рисунок 20 – Спектры резонансного комбинационного рассеяния ZnO полученные с использованием H*e-Cd* лазера (325 нм) при комнатной температуре

Профиль ширины запрещенной зоны легированного мышьяком ZnO показан на рисунке синими квадратами подтверждает измерения Рамана, показывая увеличение ширины запрещенной зоны примерно на 0,14 эВ в первых 150 нм. Термический отжиг постепенно снижал энергию запрещенной зоны до значений объемного ZnO. Точная причина синего сдвига остается неизвестной, но предполагается, что его причина кроется в эффектах квантового ограничения, обусловленных нанокристалличностью ZnO, введенной имплантацией мышьяка. Подтверждение измерения ширины запрещенной зоны EELS

независимым методом — резонансной рамановской спектроскопией обнадеживает. Следующим шагом является объединение измерений ширины запрещенной зоны и энергодисперсионной спектроскопии, что приведено на рисунке 21.

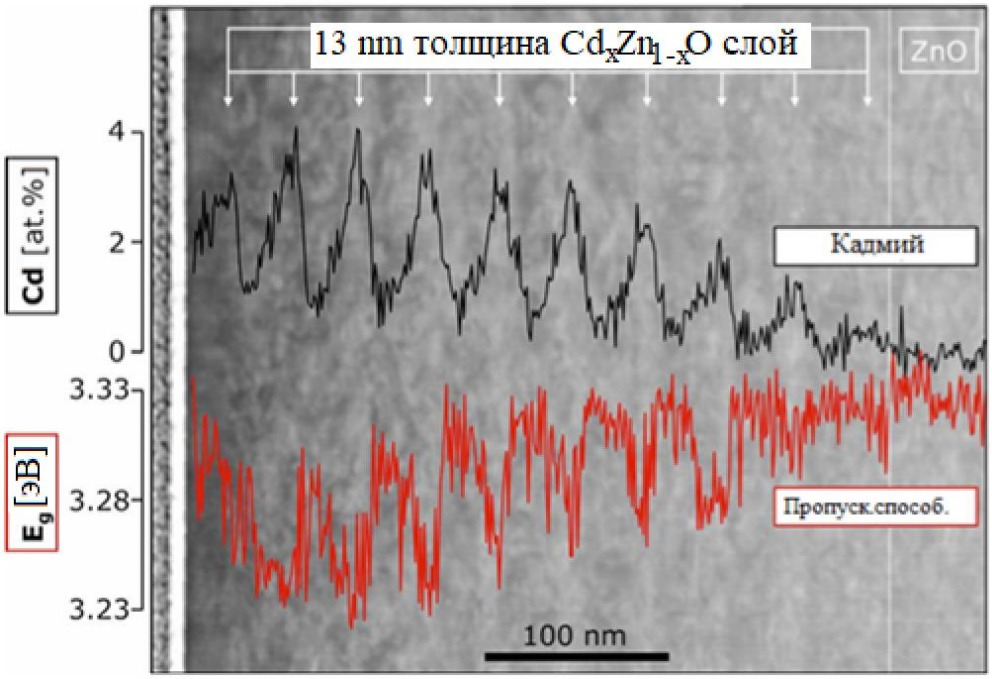
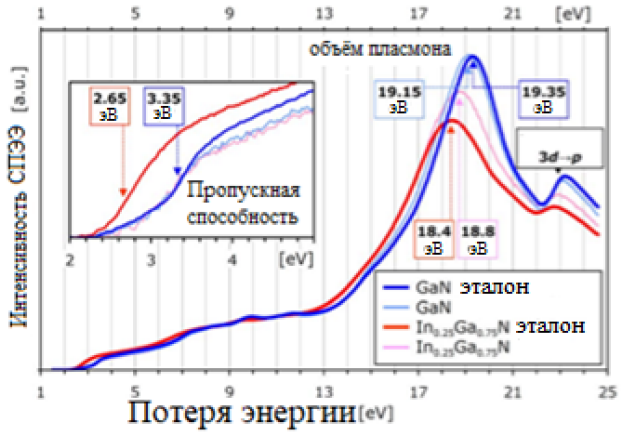


Рисунок – 21 СТЭМ-изображение в тёмном поле на кольцевой диафрагме (*ADF*) многослойной структуры Cd,ZnO/ZnO с проекциями содержания кадмия (чёрный цвет) и ширины запрещённой зоны (красный цвет)

На представленном рисунке подложка ZnO указана справа, поверхность образца находится с левой стороны, отмечена яркой платиновой полосой от приготовления образца. На рисунке 22 приведен полученный авторами [25] спектр как демонстрация возможности применения этого метола для анализа зонной структуры материалов.



In0.25Ga0.75N (розовый) и из GaN-прослойка между квантовыми ямами (светло-голубой), в сравнении с объемным In0.25Ga0.75N (красный) и эталонными спектрами GaN (темно-синий)

Рисунок 22 – Электронная спектроскопия характеристических потерь энергии, полученные из центральной области толщиной 1,5 нм квантовой ямы

Авторы [25] указывают, что если два слоя $Cd_xZn_{1-x}O$, расположенные ближе всего к поверхности, исключить из анализа, то соотношение между долей кадмия x и шириной запрещенной зоны определяется как $E_g = 3{,}32 - 2{,}43x - 8{,}43x^2$, где R^2 — значение, равное 0,95.Однако это традиционное соотношение второго порядка можно аппроксимировать с сопоставимым коэффициентом соответствия, равным R^2, равным 0,94, с помощью Eg = 3,31 − 1,94x. Поскольку это охватывает весь диапазон смешиваемости кадмия с ZnO, последнее уравнение должно быть полезным эмпирическим правилом для прогнозирования энергии запрещенной зоны при комнатной температуре для известных составов $Cd_xZn_{1-x}O$, или наоборот.

1.2.3 Спектроскопия импеданса. Импедансные характеристики материалов дают точное представление о вкладе зёрен (кристаллитов), границ зёрен и контактов электрод-материал в перенос заряда в исследуемом материале. Метод особенно ценен для изучения материалов *in situ* (в рабочей среде, например, в электролите) и для исследования неупорядоченных или

наноструктурированных систем, где традиционные методы (например, фотоэлектронная спектроскопия) могут быть менее эффективны.

Рассмотрим в качестве примера работу авторов [26]. Диаграмма импедансного анализа для наночастиц ZnO, прокалённых при 500°C, была получена ими путем построения зависимости мнимой составляющей импеданса (Z'') от действительной составляющей (Z') в диапазоне частот от 10^3 до 10^7 Гц и в широком интервале температур 170–350

. На рисунке 23 символами обозначены экспериментальные данные, а сплошной линией — аппроксимированные данные.

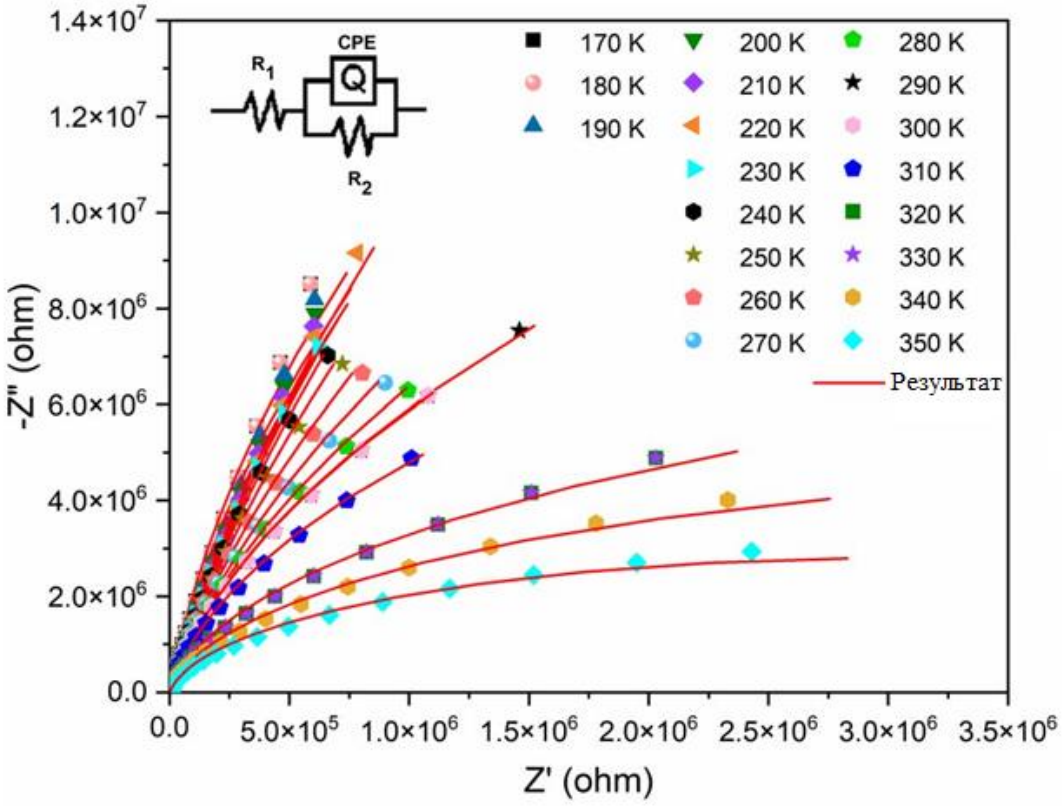


Рисунок 23 – Графики Найквиста (*Z*’ – *Z*’) для наночастиц ZnO, прокаленных при 500°*C*, измеренных в диапазоне 170-350 К (вставка: модель эквивалентной схемы, используемая для подгонки спектров импеданса)

Представленный [26] подход подтверждает достоверность теоретической модели в демонстрации электрических свойств материалов. При температуре ниже 220 К наблюдается неполная полуокружность, что указывает на то, что наночастицы ZnO могут не обладать достаточной тепловой энергией

для преодоления потенциальных барьеров или инициирования динамических процессов, влияющих на носители заряда. При повышении температуры появляется полностью сформированная полуокружность, демонстрирующая уменьшение сопротивления при более высоких температурах, что отражает импедансные характеристики.

Рост температуры может привести к увеличению подвижности носителей заряда благодаря дополнительной тепловой энергии. Этот подход подтверждает справедливость теоретической модели для демонстрации электрических свойств материалов. Авторами [26] также были исследованы спектры поглощения в УФ-видимой области твердого состояния наночастиц ZnO, прокаленных при 500 °C, наблюдался пик поглощения при <400 нм, соответствующий электронному переходу между состояниями Zn3d и O2p в гексагональных наночастицах ZnO со структурой вюрцита. Таким образом синтезированные авторами наночастицы ZnO методом осаждения с последующим прокаливанием при 500 °C имеют прямую ширину запрещенной зоны 3,16 эВ, что согласуется с квантовыми характеристиками [26].

1.2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) на сегодняшний день широко применяется в области материаловедения, химии и химической инженерии для оценки химии поверхности, структуры связей и состава поверхностей и интерфейсов [27].

В работе [28] для изучения влияния легирования на нано- и микромасштабах сравниваются спектры валентной полосы нелегированных и легированных медью образцов. Спектры валентной полосы XPS нелегированных и легированных образцов нано- и микронного размеров получены авторами [28] и приведены на рисунке 24.

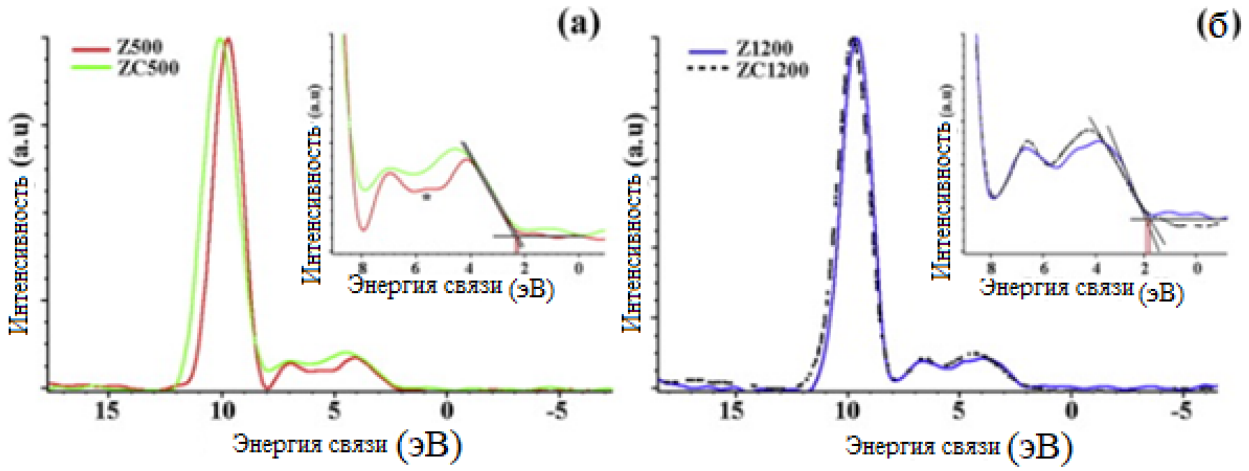


Рисунок 24 – Сравнение нормированных спектров

Валентная и зоны проводимости проводящая нелегированного ZnO и легированного медью ZnO приведены на рисунке 25.

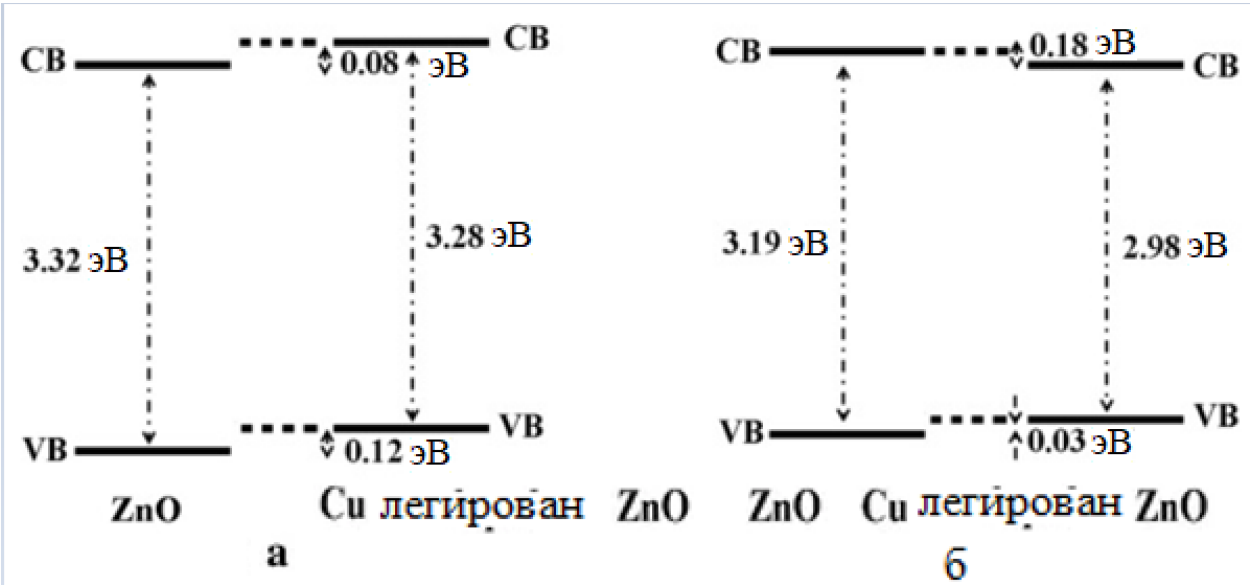


Рисунок 25 – Зонные диаграммы исследованных авторами [28] структур

Наблюдается, что потолок валентной зоны легированных медью материалов смещена вправо относительно спектра потолка валентной зоны нелегированных материалов как нано-, так и микронного размеров, что означает смещение максимума валентной полосы вверх относительно зоны проводимости легированных соединений.

1.2.5 Метод Тауца. Метод Тауца является одним из наиболее распространенных и эффективных инструментов для определения ширины запрещенной зоны (Eg) полупроводниковых материалов, включая оксид цинка (ZnO). Этот метод, основанный на анализе спектров оптического поглощения в УФ-видимом диапазоне, позволяет не только рассчитать Eg, но и определить тип электронных переходов (прямые или непрямые), а также оценить степень структурного беспорядка в материале. Метод базируется на предположении, что вблизи края оптического поглощения зависимость коэффициента поглощения (α) от энергии фотона (hν) подчиняется степенному закону. Метод Тауца позволяет получить три важнейших параметра для ZnO: ширину запрещенной зоны, тип электронных переходов и оценку структурного беспорядка (энергия Урбаха).

При уменьшении размера нанокристаллов ZnO до величины, сопоставимой с радиусом экситона Бора (~2.3нм), наблюдается уширение запрещенной зоны. Метод Тауца чувствителен к параметрам, определяющим кристаллическую структуру. Например, в работе по золь-гель синтезу пленок ZnO было обнаружено, что ширина запрещенной зоны варьируется от 3.385 до 3.641 эВ в зависимости от типа используемой подложки. Влияние температуры отжига также было продемонстрировано: для пленок ZnO, отожженных при 600 °C, было зафиксировано минимальное значение непрямой запрещенной зоны (около 3.15 эВ), что связано с уменьшением структурного беспорядка.

Хотя ZnO известен как прямозонный полупроводник (с n=1/2), метод Тауца позволяет обнаружить наличие и непрямых переходов. Анализируя, при каком значении n в уравнении Тауца достигается наилучшая линейность, можно определить доминирующий механизм переходов

Помимо значения E_g, информативным параметром является наклон линейного участка графика Тауца, этот наклон напрямую связан с фундаментальными параметрами зонной структуры, такими как эффективная масса носителей заряда. Однако его экспериментальное

определение сопряжено со значительными трудностями. Подробнее этот метод будет представлен в главе 2.

Значения наклона для одних и тех же образцов могут варьироваться на несколько порядков, что делает их сложными для воспроизведения. Ключевым фактором, влияющим на разброс данных, является вклад так называемых «хвостов Урбаха» — экспоненциальных «заходов» плотности состояний в запрещенную зону, возникающих из-за дефектов и разупорядочения кристаллической решетки . Чем меньше вклад хвостов Урбаха (т.е. чем совершеннее кристалл), тем более воспроизводимым становится наклон графика Тауца. В этом случае он может быть использован для количественной оценки других характеристик, например, эффективной массы носителей.

Как видно из рисунка 18, который представлен авторами в работе [29], в области ближнего ультрафиолета у всех образцов наблюдается снижение пропускания, вероятно связанное с фундаментальным поглощением оксида цинка. Анализ этих спектров по методике Тауца позволяет оценить ширину запрещенной зоны. На пленках ZnO было показано, что образцы с минимальной энергией Урбаха (минимальным беспорядком) демонстрировали и наименьшее значение непрямой запрещенной зоны. На рисунке 26 приведены спектры пропускания.

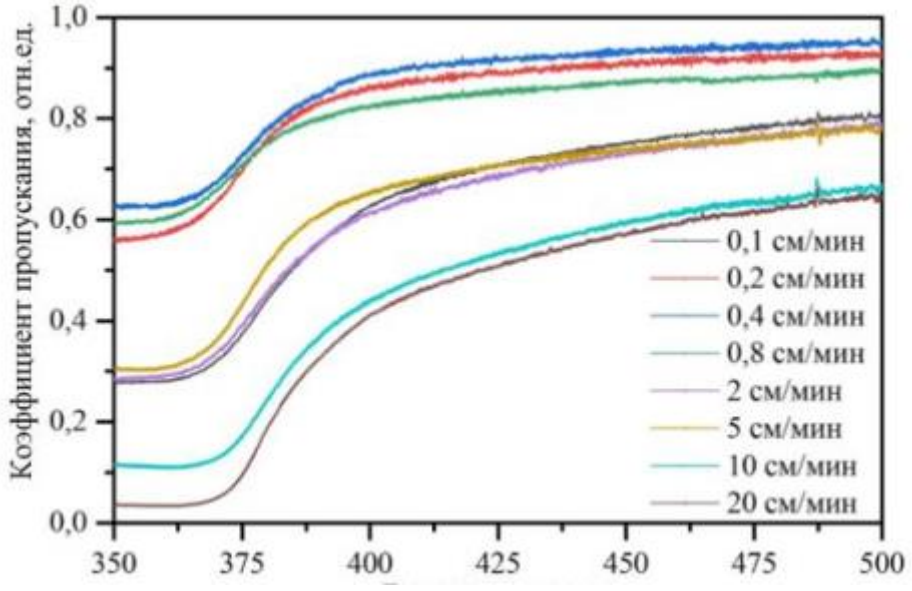


Рисунок – 26 Спектры пропускания тонких плёнок ZnO

1.2.6 Метод определения энергии "хвоста" Урбаха. Это характеристическая величина, которая описывает экспоненциальное увеличение коэффициента поглощения света в области энергий фотонов ниже ширины запрещённой зоны материала. Она отражает степень структурного беспорядка, наличие дефектов, термических колебаний кристаллической решётки или других факторов, влияющих на электронную структуру материала. Например: можно проводить оптические измерения (*UV-Vis* спектроскопии) и последующего анализа края фундаментального поглощения в рамках модели Урбаха.

Авторами в работе [30] представлено следующее исследование. Поскольку происхождение хвоста Урбаха напрямую связано с примесями, дефектами кристаллической решётки и несовершенством роста, увеличение E при 300°C указывает на увеличение концентрации дефектов и степени структурного беспорядка в плёнке. Напротив, низкое значение E (91 мэВ), лежащее в референтном диапазоне 80–100 мэВ, характеризует плёнку, отожжённую при 200°C, как материал с низкой дефектностью и высоким структурным качеством. Плёнка с меньшей энергией Урбаха (200°C) демонстрирует более высокое оптическое пропускание, тогда как рост E при 300°C сопровождается снижением пропускания. Это согласуется с физической картиной: увеличение беспорядка и дефектов усиливает рассеяние и паразитное поглощение света в области прозрачности материала. Учитывая, что низкая энергия Урбаха является признаком малого количества дефектов, такая плёнка (ZnO, отожжённая при 200°C) обеспечивает более эффективный транспорт электронов и снижает рекомбинационные потери. В сочетании с высоким пропусканием это делает её оптимальным кандидатом на роль электронно-транспортного слоя (ETL) в гибких перовскитных солнечных элементах, особенно в технологиях, требующих низкотемпературной обработки.

Энергия хвоста Урбаха в тонких плёнках ZnO, определяемая из экспоненциального края поглощения, монотонно возрастает с увеличением температуры термического отжига. Минимальное значение E=91 мэВ достигается

при 200°C и соответствует наиболее совершенной структуре с наименьшим уровнем дефектов. Дальнейшее повышение температуры до 300°C ведёт к росту E до 182 мэВ, что интерпретируется как накопление дефектов и разупорядочение кристаллической решётки. Таким образом, энергия Урбаха служит надёжным количественным критерием оценки структурного качества полупроводниковых тонких плёнок и может быть использована для оптимизации режимов термической обработки в технологии оксидных электронных слоёв.

2, Измерение оптической ширины запрещённой зоны порошков оксида цинка

2.1 Особенности определения оптической ширины запрещенной зоны узкозонных и широкозонных полупроводников

Одним из важных параметров, определяющих свойства материалов электронной техники является ширина запрещенной зоны E_g. С точки зрения зонной теории твердого тела она представляет собой количественную меру энергетического интервала между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, в котором отсутствуют разрешенные состояния для электронов.

В собственных полупроводниках при температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста. Ширина запрещенной зоны влияет на ключевые свойства приборов и устройств на основе полупроводника. Так, известно, что от нее зависит собственная концентрация носителей заряда.

При создании *p-n* переходов этот параметр повлияет на напряжение переключения и токи утечки. Широкозонные полупроводники позволяют создавать диоды и транзисторы с рекордно низкими обратными токами утечки и высоким напряжением пробоя, работающие без дополнительного охлаждения. Также от ширины запрещенной зоны может зависеть температурная стабильность устройств. Известно, что тепловые процессы ионизации подавлены в широкозонных материалах, параметры приборов, например, коэффициент передачи тока слабо зависят от температуры вплоть до очень высоких значений.

Таким образом, для инженерных целей применяются узкозонные полупроводники, такие как InSb и др, с шириной запрещенной зоны <1эВ, например, для термоэлектрических генераторов и ИК-фотодетекторов.

Оксид цинка – широкозонный полупроводник *n*-типа. Благодаря его свойствам нашел широкое применение. Существует множество методов синтеза ZnO в различных морфологиях, что позволяет включать его в гибкие подложки и сложные многослойные структуры. Одной из форм синтеза оксида цинка является порошкообразная. Для производства могут использоваться следующие методы: гидротермальный, плазмохимический, механохимический, пиролитический и т.д. В зависимости от используемого метода синтеза меняются свойства получаемых порошков. В таком виде может применяться в резинотехнической промышленности, как стабилизатор полимеров, для производства варисторов и т.д.

В данной работе рассматриваются порошки оксида цинка, для которых в качестве исходного вещества использовался коммерческий оксид цинка. Размол проводился в измельчительном оборудовании интенсивного действия с помощью мелющих тел из диоксида циркония в изопропиловом спирте. Исследовались образцы со временем размола 0, 1, 3 и 5 часов.

2.2 Применение метода Тауца для расчета оптической ширины запрещенной зоны порошков

Метод Тауца – это стандартный и наиболее распространённый способ определения ширины оптической запрещённой зоны (E_g) для полупроводниковых материалов, включая порошки оксида цинка ZnO. Он основан на анализе спектра диффузного отражения (или поглощения), который преобразуется с помощью теории Кубелки-Мунка.

Для исследования запрещенной зоны по методу Тауца необходимо провести измерение спектров пропускания. Для этого используют спектрофотометр. Например, СФ-56, который измеряет коэффициент направленного пропускания через образец. Однако, порошок оксида цинка рассеивает до 90% падающего излучения из-за неоднородностей и воздуха между частицами. Для измерения спектров пропускания проводят прессование в таблетки, что

устраняет воздушные полости и несколько «разбавлять» прессованный порошок для того, чтобы сделать ее прозрачной в ультрафиолетовом диапазоне.

Для прессования используют гидравлический пресс и пресс-форму с диаметром 13 – 15 мм. Ограничения по размеру прессованного оксида цинка связаны с необходимостью подбора по ширине окна и держателя в кюветном отделении спектрофотометра.

В качестве связующего компонента при исследовании спектроскопическими методами, например, методом ИК-Фурье спектроскопии обычно используют бромид калия KBr. Однако, в данном случае он не подходит, поскольку гигроскопичен и поглощает влагу в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Поэтому в данном случае рекомендуется использование полиэтилена высокой плотности или политетрафторэтилена (ПТФЭ). Преимуществом таких наполнителей является их прозрачность в УФ и ближнем инфракрасном диапазонах, инертность и хорошая способность к прессованию.

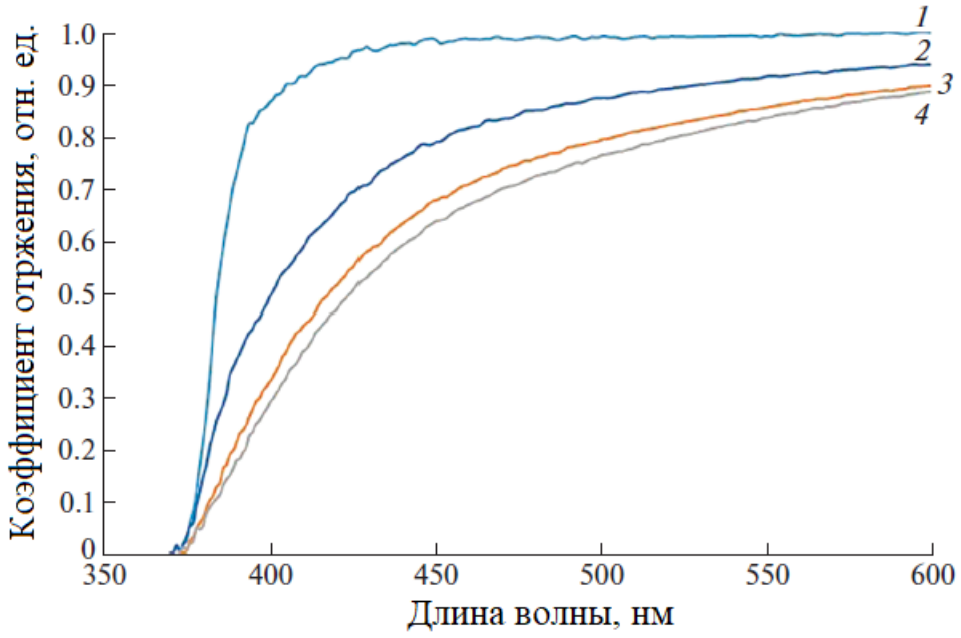
На первом этапе размолотые порошки необходимо высушить для удаления адсорбированной воды. Для устранения крупных агломератов проводят перетирание в агатовой ступке. Затем оксид цинка смешивают с инертной матрицей в строгой пропорции. Как правило типичная массовая доля оксида цинка составляет 0,1 – 5%.

Прессование таблетки проводят в пресс-форме, рекомендуемая толщина составляет 1 – 2 мм. Прессование проводят под давлением 500 – 1000 кг/см^2. Время прессования – 1 – 2 минуты.

В качестве образца сравнения используют прессованную инертную матрицу (ту, что использовали для формирования прессованного оксида цинка). Настройка диапазона измерения реализуется исходя из конечной цели измерения. Если проводим исследование края собственного поглощения, то обычно эта область от 360 до 400 нм. Полный диапазон СФ-56 составляет от 190 до 1100 нм.

Для снятия спектра диффузного отражения на СФ-56 необходимо наличие специальной приставки – интегрирующей сферы.

На рисунке 27 приведены спектры диффузного отражения порошков оксида цинка, используемые для расчета оптической ширины запрещенной зоны.



1 – ZnO; 2 – 1 час размола; 3 – 3 часа размола; 4 – 5 часов размола

Рисунок 27 – Спектры диффузного отражения

Для того чтобы перейти от отражения к величине, пропорциональной коэффициенту поглощения (α), используется функция Кубелки-Мунка – это математическая зависимость, используемая в оптике для описания взаимосвязи между коэффициентом отражения образца, коэффициентами поглощения и рассеяния света. Она позволяет коррелировать отражательную способность с концентрацией поглощающего вещества. Выражается формулой:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (2.1)$$

Где R – измеренный коэффициент диффузного отражения, а K и S – коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно. Обычно считают, что S слабо зависит от длины волны, поэтому $F(R)$ ведёт себя аналогично α.

Для каждой длины волны (λ, нм) рассчитывается энергия фотона в электронвольтах (эВ):

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света.

После этого определяют оптическую ширину запрещённой зоны по формуле Тауца:

$$(\alpha h\nu)^{1/n}=A(h\nu-E_g) \quad (2.3)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, n – зависит от типа перехода (прямой/непрямой). Поэтапно этот метод можно представить следующим образом: по результатам оптической спектроскопии получают спектр поглощения или пропускания. Затем вычисляют $(\alpha h\nu)^{1/n}$ (показатель степени чаще всего n=1/2 или 2 (для прямых и непрямых разрешенных переходов)). Проводят построение Тауца в координатах $(\alpha h\nu)^{1/n}$ от $h\nu$. Экстраполируют линейный участок до пересечения с осью $h\nu$ – точка пересечения даёт значение оптической ширины запрещенной зоны.

На рисунке 28 приведены построения Тауца для порошков оксида цинка.

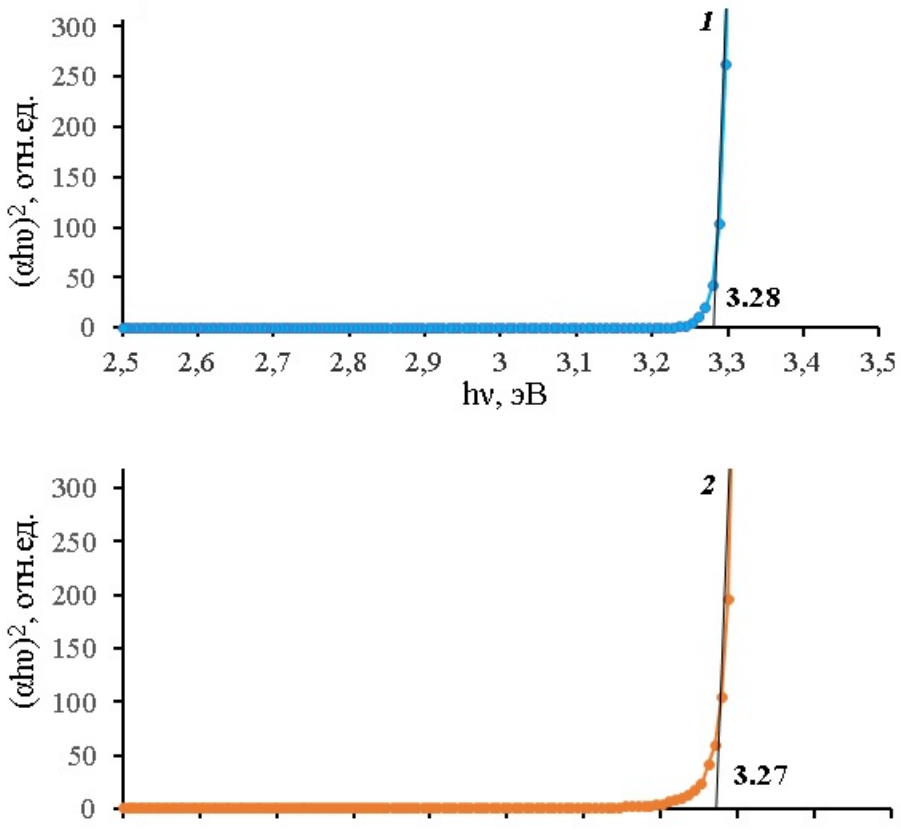


Рисунок 28 – Графики в координатах Тауца для определения оптической ширины запрещенной зоны оксида цинка 1 – ZnO; 2 – 1 час размола

На рисунке 29 приведены построения Тауца для порошков оксида цинка.

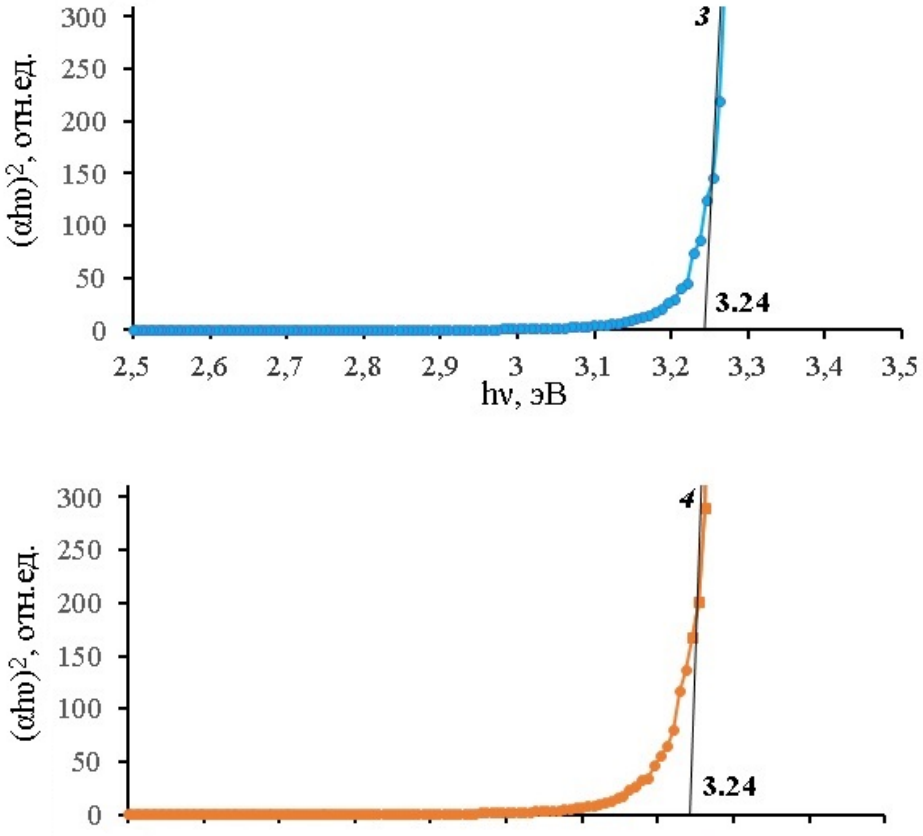


Рисунок 29 – Графики в координатах Тауца для определения оптической ширины запрещенной зоны оксида цинка 3 – 3 часа размола; 4 – 5 часов размола

Из анализа полученных значений видно, что с увеличением времени размола происходит сокращение оптической ширины запрещенной зоны. Вероятнее всего это является результатом сложного взаимодействия двух конкурирующих эффектов, вызванных интенсивным механическим воздействием. В то время как классический квантово-размерный эффект предсказывает увеличение ширины зоны при уменьшении размера частиц, в случае высокоэнергетического размола доминирующую роль начинает играть структурное разупорядочение.

Ключевым фактором, приводящим к красному смещению края поглощения, является накопление обширных кристаллографических дефектов в процессе длительного механического измельчения. Высокоэнергетические удары

шаров при размоле провоцируют в кристаллической решетке ZnO значительные внутренние механические напряжения, увеличивают плотность дислокаций и создают точечные дефекты, такие как междоузельные атомы цинка и, особенно, вакансии кислорода. Образование этих дефектов нарушает идеальную периодичность потенциала кристаллической решетки, в результате чего возникают так называемые "хвосты" энергетических состояний, проникающие вглубь запрещенной зоны. Это явление, известное как эффект Бурштейна-Мосса в его инверсной форме или просто "размытие" края зон, эффективно уменьшает наблюдаемую оптическую ширину запрещенной зоны [31].

2.3 Анализ результатов исследования порошков оксида цинка методом растровой электронной микроскопии

Основным методом для анализа порошков может также выступать метод растровой электронной микроскопии. На рисунке 30 приведены изображения для всей серии образцов.

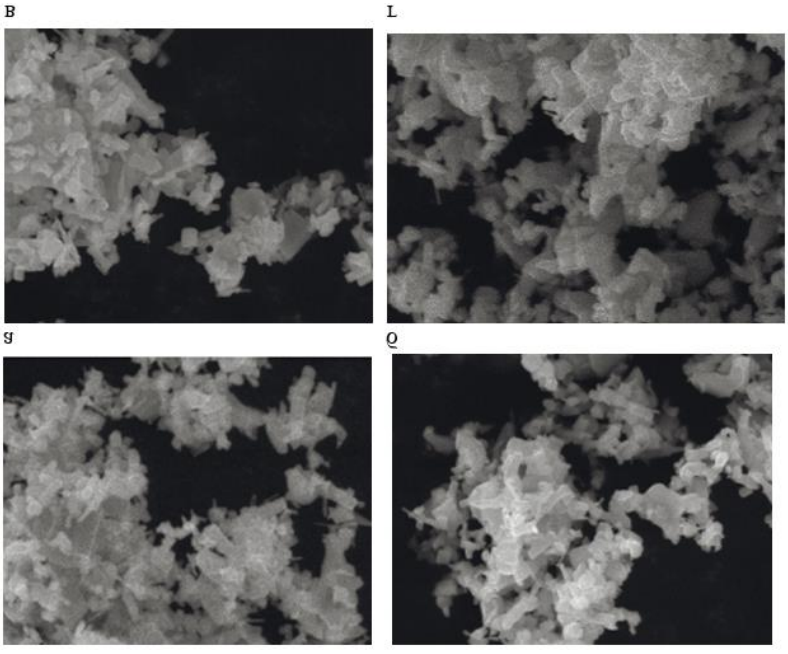


Рисунок 30 – РЭМ-изображения

а) оксид цинка; б) 1 час размола; в) 3 часа размола; г) 5 часов размола

Порошок оксида цинка состоит в основном из вытянутых гексагональных призм с основанием размером 150–300 нм. На изображениях видно, что

размол приводит к уменьшению размеров отдельных частиц. И самый длительный размол в течение 5 ч приводит к практически полному разрушению крупных элементов, средний размер частиц значительно уменьшается: до 150–200 нм.

В совокупности с данными по определению оптической ширины запрещенной зоны можно сделать вывод, что модификация свойств коммерческого оксида цинка с помощью механического высокоэнергетического размола является весьма эффективным способом, позволяющим управлять оптическими

свойствами и шириной запрещенной зоны. Такие материалы могут применяться для создания газовых сенсоров и фотокатализаторов.

2.4 Способ анализа валентной зоны порошка ZnO с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Еще одним эффективным способом анализа зонной структуры материалов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. В данной работе такой анализ не проводился, однако важно будет о нем упомянуть. Это один из наиболее мощных методов исследования электронной структуры материалов, включая порошкообразный оксид цинка. Принцип метода основан на фотоэффекте: образец облучается монохроматическим рентгеновским излучением, в результате чего из атомных оболочек выбиваются фотоэлектроны. Измеряя кинетическую энергию этих электронов и зная энергию падающих фотонов, можно определить энергию связи электронов, которая является характеристической для каждого элемента и его химического окружения [32].

Для порошка ZnO подготовка образца имеет ключевое значение. Стандартные требования к порошковому образцу включают размер частиц менее 74 микрон и массу не менее 10 миллиграммов. Порошок обычно прессуется в таблетку или аккуратно наносится на двустороннюю липкую ленту, закреплённую на держателе. При этом важно избегать загрязнения поверхности пальцами, так как даже следовые количества углерода могут исказить спектры валентной зоны. Измерения проводятся в сверхвысоком вакууме, что

обеспечивает чистоту исследуемой поверхности и позволяет корректно интерпретировать электронную структуру.

РФЭС характеризует поверхностный слой образца толщиной до 10 нм. Глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов относительно неупругих столкновений и составляет 0,5 – 2,5 нм для металлов и 4 – 10 нм для органических и некоторых полимерных материалов.

В данном методе измеряется кинетическая энергия $E_{кин}$ испускаемых фотоэлектронов, что позволяет определять значения энергии связи электронов E_{nl} (n и l – квантовые числа уровня) в атомах на всей совокупности уровней. Эти величины характерны для атомов каждого элемента, также они зависят от электронного окружения атома в исследуемом образце. На рисунке 34 приведено схематичное изображение процессов, протекающих в материале при облучении рентгеновским излучением.

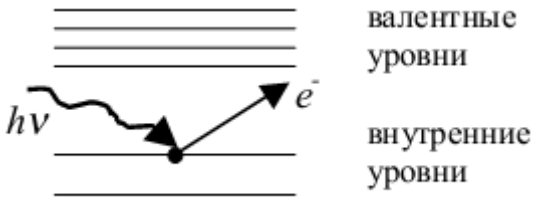


Рисунок – 34 Схематическое изображение процессов, происходящих при облучении атомов рентгеновским излучением, характерных для РФЭС

Для наноразмерных порошков ZnO это означает, что сигнал валентной зоны будет отражать свойства не объёма материала, а его приповерхностной области, что особенно важно при изучении эффектов, связанных с поверхностными дефектами и адсорбцией.

Основной задачей анализа валентной зоны порошка ZnO с помощью РФЭС является определение положения потолка валентной зоны относительно уровня Ферми. На РФЭС -спектре валентная зона проявляется в области низких энергий связи (обычно от 0 до 30 эВ) и представляет собой распределение плотности электронных состояний.

3 Организация рабочего процесса и обеспечение безопасности персонала при работе с химическими веществами и утилизации лабораторных отходов

3.1 Нормативно-правовая база и классификация опасности

Организация рабочего процесса с химическими веществами в Российской Федерации базируется на строгом соблюдении иерархии нормативных актов, где вершину занимает СанПиН 1.2.3685-21, устанавливающий предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также требования к параметрам микроклимата и освещённости. Вторым по значимости является ГОСТ 12.1.007-76 Системы стандартов безопасности труда, который классифицирует все химические соединения по степени опасности. Эта классификация делит вещества на четыре класса: первый класс — чрезвычайно опасные, к которым относят ртуть, свинец, фосген и цианиды; второй класс — высокоопасные, включающий концентрированные кислоты и щелочи, формальдегид и хлор; третий класс — умеренно опасные, например бензин, ацетон или ксилол; и четвёртый класс — малоопасные вещества, такие как разбавленный аммиак или этиловый спирт. Ключевыми подзаконными актами выступают Приказ Минтруда № 772н, регламентирующий содержание инструкций по охране труда, и Приказ № 776н, утверждающий примерное положение о системе управления охраной труда.

К самостоятельной работе с химическими веществами возможен только после прохождения многоступенчатой системы. Эта система начинается с предварительного медицинского осмотра по Приказу Минздрава № 29н, при котором для контакта с веществами первого и второго классов обязательны осмотры неврологом, дерматологом, окулистом.

После этого сотрудник проходит обучение по безопасным методам работы с химическими веществами продолжительностью не менее шестнадцати часов, а затемстажировку от двух до четырнадцати смен под наблюдением наставника. Завершает процедуру проверка знаний квалификационной комиссией с оформлением протокола, после чего работник может быть допущен к самостоятельной работе. Периодические медицинские осмотры для работников с веществами первого и второго классов проводятся ежегодно, а для третьего и четвёртого классов — раз в два года.

3.2 Организация помещений, вентиляции и хранения реактивов

Помещения для работы с химическими веществами должны быть строго зонированы согласно СП 2.2.3670-20: выделяется «грязная» зона, где непосредственно проводятся манипуляции с реактивами, и «чистая» зона, предназначенная для отдыха и приёма пищи. Приём пищи в «грязной» зоне категорически запрещён. Полы и стены в лаборатории покрываются химически стойкими материалами, не сорбирующими вещества, например керамической кислотоупорной плиткой или полимерцементными составами, а для защиты от статического электричества при работе с легковоспламеняющимися жидкостями предусматривается заземление оборудования.

Центральным элементом вентиляции является приточно-вытяжная система с механическим побуждением, имеющая резервное электроснабжение, поскольку работа с химическими веществами без вентиляции запрещена в принципе. Вытяжные шкафы, как основные средства коллективной защиты, должны обеспечивать скорость движения воздуха в открытом проёме не менее семи десятых метра в секунду для веществ первого и второго классов опасности и не менее половины метра в секунду для остальных классов, причём работать при выключенной вентиляции строжайше запрещено.

Хранение химических реактивов требует учёта их совместимости, чтобы исключить реакции, способные привести к пожару, взрыву или выделению ядовитых газов. Концентрированные кислоты нельзя хранить совместно со

щелочами, цианидами, сульфидами, карбидами, хлоратами и пероксидами. Щелочи несовместимы с кислотами, галогенированными углеводородами и пероксидами. Окислители, включая перекись водорода и концентрированную азотную кислоту, не должны соседствовать с органическими растворителями и металлическими порошками.

Легковоспламеняющиеся жидкости, в свою очередь, запрещено размещать рядом с окислителями и кислотами. Температура в складских помещениях поддерживается в диапазоне от пятнадцати до двадцати пяти градусов Цельсия, а влажность не превышает семидесяти процентов.

Стеллажи выполняются из металла, обязательно имеют бортики и заземление, а стеклянные ёмкости с реактивами помещаются во вторичную пластиковую упаковку — поддоны, способные удержать содержимое при случайном разрушении. Особо опасные вещества первого класса хранятся в металлических сейфах под замком, доступ к ним открывается только по письменному распоряжению руководителя с записью в специальном журнале учёта.

3.3 Обеспечение безопасности персонала и работа с особо опасными веществами

В случае работы в лаборатории, в которой используются особо опасные вещества, применяются специальные методы работы и средства обеспечения безопасности труда. Средства индивидуальной защиты подбираются в соответствии с ТР ТС 019/2011, и их базовый набор включает хлопчатобумажный халат с кислотостойкой и огнестойкой пропиткой, а для работ с веществами первого и второго классов — костюм из герметичного материала типа Тайвек. Защита глаз обеспечивается закрытыми очками с боковой защитой или поликарбонатным щитком, причём использование контактных линз запрещено, поскольку они способны адсорбировать пары химических соединений.

Для защиты органов дыхания применяются респираторы с противогазовыми коробками соответствующей марки: коробка «А» предназначена для органических паров, коробка «В» — для кислотных газов, а коробка «Г» — для

паров ртути. Перчатки выбираются из неопрена или нитрила, поскольку латекс не защищает от многих органических растворителей, и их необходимо менять каждые пятнадцать-двадцать минут непрерывной работы или сразу после контакта с веществом. В помещениях обязательно наличие гидрантов, фонтанчиков или аварийных душей для немедленного смывания химикатов при попадании на кожу.

Работа с особо опасными веществами требует дополнительных мер предосторожности. При обращении с ртутью, предельно допустимая концентрация которой составляет всего одну сотую миллиграмма на кубический метр, работа ведётся только в вытяжном шкафу с нижним отсосом воздуха, так как пары ртути тяжелее воздуха и скапливаются у пола.

В случае разлива проводится механический сбор специальными резиновыми грушами или амальгамированными пластинами, после чего остатки обрабатывают сернистой мазью или мыльно-содовым раствором, а все участники аварии сдают мочу на анализ содержания ртути в течение трёх суток.

3.4 Утилизация лабораторных отходов и их нейтрализация

Утилизация лабораторных отходов подчиняется требованиям СанПиН 2.1.7.2790-10 и Федерального классификационного каталога отходов, согласно которым все отходы делятся на классы опасности. Класс Б включает опасные отходы — растворы кислот и щелочей, соли тяжёлых металлов, органические растворители. Класс В — чрезвычайно опасные отходы, такие как сильнодействующие ядовитые вещества, канцерогены и цитостатики. Класс Г — технологические отходы, например просроченные реактивы или загрязнённая химическая посуда.

Для сбора отходов используются специальные канистры из полиэтилена высокого давления с герметичными крышками, имеющие цветовую маркировку: жёлтые канистры предназначены для кислотных отходов, синие — для щелочных, красные — для легковоспламеняющихся жидкостей, а чёрные — для ртутьсодержащих и чрезвычайно опасных веществ. Смешивать отходы

разных типов запрещено, особенно недопустимо сливать кислоты с щелочами, поскольку это вызывает экзотермическую реакцию с бурным вскипанием и разбрызгиванием, или окислители с органикой, что может привести к пожару или взрыву. Неизвестные вещества предварительно идентифицируются химическими методами, и только после этого направляются в соответствующий контейнер.

3.5 Документация, ответственность и действия при авариях

В лаборатории в обязательном порядке хранится комплект документации, подлежащий регулярной проверке со стороны Ростехнадзора и Роспотребнадзора. Этот комплект включает журнал учёта химических реактивов по форме № 1-ХВ, журнал выдачи средств индивидуальной защиты, журнал регистрации инструктажей по охране труда, журнал движения отходов с указанием всех передач, паспорта отходов первого — четвёртого классов опасности, план ликвидации аварий, пересматриваемый ежегодно, карту-схему хранения ядовитых веществ первого класса, протоколы замеров воздуха рабочей зоны, проводимых аккредитованной лабораторией не реже одного раза в квартал, а также договоры и акты передачи отходов специализированной организации, имеющей лицензию Росприроднадзора.

При чрезвычайных ситуациях действует чёткий алгоритм, закреплённый в плане ликвидации аварий. При разливе концентрированной кислоты зону разлива изолируют знаками опасности, после надевания полного комплекта средств индивидуальной защиты засыпают нейтрализующим реагентом — кальцинированной содой или известковым молоком, двигаясь от краёв к центру, затем после прекращения выделения газа собирают шлам в контейнер для опасных отходов и промывают пол водой, которую также собирают. При попадании щелочи на кожу поражённое место немедленно промывают проточной водой не менее пятнадцати минут, затем обрабатывают однопроцентным раствором уксусной или лимонной кислоты, накладывают стерильную повязку и обращаются к медицинскому работнику. Таким образом, единственный

легитимный путь обеспечения безопасности представляет собой последовательную цепочку: специальная оценка условий труда, затем инструктаж и обучение, далее обеспечение средствами индивидуальной защиты, организация правильного хранения реактивов с учётом их совместимости, утилизация с идентификацией по федеральному каталогу и, наконец, ведение полной документации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении данной работы был проведен анализ способов управления зонной структурой порошков оксида цинка. В первой главе подробно рассмотрены существующие способы синтеза и модификации свойств данного материала.

Среди рассматриваемых методов особое внимание уделено золь-гель синтезу, гидротермальному методу, химическому осаждению, а также нескольким вариациям размола, включая механический размол в аттриторе и планетарной мельнице.

Был проведен анализ способов управления зонной структурой материалов на основе оксида цинка для конкретных практических применений. Подробно изучены современные методы нанодиагностики, позволяющих определять параметры зонной структуры материалов. Разработана и описана методика пробоподготовки порошков оксида цинка для исследования спектров и как следствие – зонной структуры.

Изучены особенности применения метода Тауца для расчета оптической ширины запрещенной зоны. Представлены результаты расчета оптической ширины запрещенной зоны порошков оксида цинка с применением метода Тауца.

Проведен анализ изображений структуры образцов размолотого оксида цинка. Сделаны выводы о возможном применении таких материалов.

Изучены нормативные акты, касающиеся организации рабочего процесса и обеспечение безопасности персонала при работе с химическими веществами и правила утилизации лабораторных отходов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Ozgur*, *U.*, *Alivov*, *Ya.I.*, *Liu*, *C.*, *Teke*, *A.*, *Resh*CH*ikov*, *M.A.*, *Dogan*, *S.*, *Avrutin*, *V.*, CH*o*, *S.-J.*, *and Morkoc*, *H.*, *A comprehensive review of* ZnO *materials and devices*, *J. Appl. Phys.*, 2005, *vol*. 98, *paper* 041301.

2. *Hagemark*, *K.I. and Toren*, *P.E.*, *Determination of excess Zn in* ZnO. *The phase boundary Zn–*$Zn_{1+x}O$, *J. Electro*CH*em. Soc.*, 1975, *vol*. 122, *pp*. 992–994.

3. *Moballegh A. et al. ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties //Surface Science.* – 2007. – Т. 601. – №. 13. – С. 2850-2854.

4. *Mandal A. K. et al. Current research on zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and biomedical applications //Nanomaterials*. – 2022. – Т. 12. – №. 17. – С. 3066.

5. *Gavrilova M. et al. Porous ceramic ZnO nanopowders: features of photoluminescence, adsorption and photocatalytic properties //Ceramics*. – 2023. – Т. 6. – №. 3. – С. 1667-1681.

6. *Park*, *C.O. and Akbar*, *S.A.*, *Ceramics for* CH*emical sensing*, *J. Mater. Sci.*, 2003, *vol*. 38, *pp*. 4611–4637.

7. *Ellmer*, *K.*, *Transparent conductive zinc oxide and its derivatives*, *Handbook of Transparent Conductors*, *Ginley*, *D.S.*, *et al.*, *Eds.*, *New York*: *Springer*, 2010, *pp*. 193–263.

8. *Shannon*, *R.D.*, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and* CH*alcogenides*, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, *vol*. 32, *no*. 5, *pp*. 751–767.

9. *Davydov*, *A.*, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, CH*i*CH-*ester*: *Wiley*, 2003.

10. *Rao*, *T.P. and Kumar*, *M.C.S.*, *Physical properties of Ga-doped* ZnO *thin films by spray pyrolysis*, *J. Alloys Compd.*, 2010, *vol*. 506, *pp*. 788–793.

11. *Vorobyeva*, *N.*, *Rumyantseva*, *M.*, *Filatova*, *D.*, *Konstantinova*, *E.*, *Grishina*, *D.*, *Abakumov*, *A.*, *Turner*, *S.*, *and Gaskov*, *A.*, *Nanocrystalline* ZnO(*Ga*):

paramagnetic centers, *surface acidity and gas sensor properties*, *Sens. Actuators, B*, 2013, *vol*. 182, *pp*. 555–564.

12. *Gatou M. A. et al. ZnO nanoparticles from different precursors and their photocatalytic potential for biomedical use //Nanomaterials*. – 2022. – Т. 13. – №. 1. – С. 122.

13. *Poschmann M. P. M. et al. Surface conversion of ZnO tetrapods produces pinhole-free ZIF-8 layers for selective and sensitive H2 sensing even in pure methane //ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2023. – Т. 15. – №. 32. – С. 38674-38681.

14. *Gogurla N. et al. Multifunctional Au-ZnO plasmonic nanostructures for enhanced UV photodetector and room temperature NO sensing devices //Scientific Reports.* – 2014. – Т. 4. – №. 1. – С. 6483.

15. *Dairong C., Xiuling J., Gang C. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies* [Электронный ресурс] *// Science Direct – URL:https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003810989900472X?* (дата образения 01.06.2026)

16. Исследование химической фиксации углекислого газа на порошках оксида цинка, полученных механическим размолом / И. А. Пронин, Н. Д. Якушова, И. А. Аверин [и др.] // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57, № 11. – С. 1207-1212.

17. А. В. Сивцева, Н. Б. Кондрашова, А. С. Аверкина, В. А. Вальцифер, Д. Стопар Влияние природы щелочного агента на микроструктуру и свойства оксида цинка, полученного методом осаждения // Неорганические материалы, 2022, том 58, № 12, с. 1303–1311

18. *Jurablu S., Farahmandjou M., Firoozabadi T. P. Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties //Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran.* – 2015. – Т. 26. – №. 3. – С. 281-285.

19. *Khaghanpour Z., Naghibi S. Perforated ZnO nanoflakes as a new feature of ZnO achieved by the hydrothermal-assisted sol–gel technique //Journal of Nanostructure in Chemistry*. – 2017. – Т. 7. – №. 1. – С. 55-59.

20. *Sobha A., Johnson J., Abhina K. P. ZnO nanoparticles: Strain-engineered photocatalytic performance and optical properties validated by Mie theory //Journal of Alloys and Compounds*. – 2025. – С. 182365.

21. *Malevu T. D. Ball Milling synthesis and characterization of highly crystalline TiO2-ZnO hybrids for photovoltaic applications //Physica B: Condensed Matter.* – 2021. – Т. 621. – С. 413291.

22. *Otis G., Ejgenberg M., Mastai Y. Solvent-free mechanochemical synthesis of ZnO nanoparticles by high-energy ball milling of ε-Zn (OH) 2 crystals //Nanomaterials.* – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 238.

23. *Choi Y. I. et al. Band gap-engineered ZnO and Ag/ZnO by ball-milling method and their photocatalytic and Fenton-like photocatalytic activities //Applied Surface Science*. – 2015. – Т. 356. – С. 615-625.

24. *Abisha M. M., Ashwin B.M., Yardily A. Microwave-assisted green synthesized ZnO nanoparticles: an experimental and computational investigation* [Электронный ресурс] // *Science Direct – URL: https://www.researchgate.net/publication/389322750_Microwave-assisted_green_synthesized_ZnO_nanoparticles_an_experimental_and_computational_investigation* (дата образения 01.06.2026)

25. *Bosman M. et al. Nanoscale band gap spectroscopy on ZnO and GaN-based compounds with a monochromated electron microscope //Applied Physics Letters.* – 2009. – Т. 95. – №. 10.

26. *Yadav A. et al. Structural, morphological, dielectric and semiconducting properties of ZnO nanoparticles calcined at 500° C //RSC advances.* – 2025. – Т. 15. – №. 44. – С. 36749-36759.

27. Шомахов З. В. и др. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхностных слоев ограненных наностержней оксида цинка //Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2021. – Т. 26. – №. 6. – С. 481-490.

28. *Kamarulzaman N., Kasim M. F., Chayed N. F. Elucidation of the highest valence band and lowest conduction band shifts using XPS for ZnO and Zn0. 99Cu0. 01O band gap changes //Results in physics*. – 2016. – Т. 6. – С. 217-230.

29. Газдинский Д. Л. и др. Изучение оптических свойств тонких слоев оксида цинка ZnO, полученных золь-гель методом //Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2022. – №. 2 (226). – С. 136-144.

30. *Noubeil G., Warda D. Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Thermal Evaporation* [Электронный ресурс] // *Research Gate – URL*: *https://www.researchgate.net/publication/329629013_Structural_and_Optical_Properties_of_ZnO_Thin_Films Prepared by Thermal Evaporation* (дата обращение 02.06.2026)

31. *Sendi R. K., Mahmud S. Quantum size effect on ZnO nanoparticle-based discs synthesized by mechanical milling //Applied surface science.* – 2012. – Т. 258. – №. 20. – С. 8026-8031.

32. *Petr Blumentrit*, *Michiko Yoshitake*, *Slavomír Nemšák*, *XPS and UPS study on band alignment at Pt–Zn-terminated* ZnO(0 0 0 1) *[*Электронный ресурс*]* // *interface Science Direct – URL*: *https*://*www.sciencedirect.com*/*science*/*article*/*abs*/*pii*/*S*0169433211013432 (дата обращения: 01.06.2026)

33. *Hyun-Suk Kim*, *Sang Ho Jeon*, *Joon Seok Park*, *Anion control as a strategy to achieve high-mobility and high-stability oxide thin-film transistors Methane [*Электронный ресурс*]* // *Scientific reports – URL*:*https*://*www.nature.com*/*articles*/*srep*01459 (дата обращения: 01.06.2026)

34. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». – М.: Минздрав РФ, 2021.

35. Приказ Минтруда России от 29.10.2021 № 776н «Об утверждении Примерного положения о системе управления охраной труда».

36. Приказ Минтруда России от 29.10.2021 № 772н «Об утверждении основных требований к порядку разработки и содержанию правил и инструкций по охране труда».

37. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ «Вредные вещества. Классификация и общие требоваия безопасности».

38. СП 2.2.3670-20 «Санитарно-эпидемиологические требования к условиям труда».

39. СанПиН 2.1.7.2790-10 «Санитарно-эпидемиологические требования к обращению с медицинскими отходами».

40.Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО).

41. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления».

42. Федеральный закон от 30.12.2001 № 197-ФЗ (Трудовой кодекс РФ).

43. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 17.03.2025 № 2 «О внесении изменений в СанПиН 1.2.3685-21».

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Задание на выпускную квалификационную работу

«Утверждаю»
Заведующий кафедройНиМЭ
Пронин И.А.
(фамилия, инициалы)
«04» июня 2026 г.

ЗАДАНИЕ
на бакалаврскую работу

1. Студент гр. 22ПД1 факультет информационных технологий и электроники

Направление подготовки 11.03.04. «Электроника и наноэлектроника»

Профиль подготовки Микроэлектроника и твердотельная электроника

Вехов Владимир Александрович
(фамилия, инициалы)

2. Руководитель Якушова Надежда Дмитриевна
фамилия, инициалы)

3. Тема бакалаврской работы Анализ способов управления зонной структурой порошков оксида цинка

Тема утверждена приказом ПГУ № 461а/0 от «24 апреля» 2026 г.

4. Техническое задание на бакалаврскую работу (вид работы: разработка; проектирование; исследование; и т.д.; назначение; основные параметры; условия функционирования и т.д.).Провести литературный обзор, отражающий способы модификации и измерения оптической ширины запрещённой зоны порошков оксида цинка. Подобрать оптимальную методику пробоподготовкидля определения ширины запрещенной зоны порошков оксида цинка. Провести анализ спектров диффузного отражения в диапазоне от 350 до 600 нм. Определить оптическую ширину запрещенной зоны. Провести анализ РЭМ-изображений порошков оксида цинка, полученных методом механического размола.

5. Объем и содержание основной части бакалаврской работы

5.1. Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)

1.Литературный обзор основных способов модификации зонной структуры оксида цинка

1.1 Методы синтеза и модификации оксида цинка для практических применений

1.2 Способы исследования зонной структуры наноматериалов на примере оксида цинка

2. Измерение оптической ширины запрещённой зоны порошков оксида цинка

2.1 Особенности определения оптической ширины запрещенной зоны узкозонных и широкозонных полупроводников

2.2 Применение метода Тауца для расчета оптической ширины запрещенной зоны порошков

2.3 Анализ результатов исследования порошков оксида цинка методом растровой электронной микроскопии

2.4 Способ анализа валентной зоны порошка ZnO с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

3 Организация рабочего процесса и обеспечение безопасности персонала при работе с химическими веществами и утилизации лабораторных отходов

3.1 Нормативно-правовая база и классификация опасности

3.2 Организация помещений, вентиляции и хранения реактивов

3.3 Обеспечение безопасности персонала и работа с особо опасными веществами

3.4 Утилизация лабораторных отходов и их нейтрализация

3.5 Документация, ответственность и действия при авариях

5.2. Иллюстративная часть (перечень и название чертежей и слайдов презентации)

1 слайд: Титульный

2 слайд: Цели и задачи ВКР

3 слайд: Методы синтеза и модификации материалов на основе оксида цинка

4 слайд: Способы анализа зонной структуры наноматериалов

5 слайд: Методика пробоподготовки порошков оксида цинка для исследования оптических свойств

6 слайд: Исследование оптических свойств порошков оксида цинка

7 слайд: Анализ результатов исследования порошков оксида цинка методом растровой электронной микроскопии

8 слайд: Организация рабочего процесса и обеспечение безопасности персонала при работе с химическими веществами и утилизации лабораторных отходов

9 слайд: Заключение

10 слайд: Спасибо за внимание

6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1. _____

_____

_____

Консультант_____

7. Календарный график по выполнению бакалаврской работы

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Литературный обзор основных способов модификации зонной структуры оксида цинка	40%	04.06.2026	
Измерение оптической ширины запрещённой зоны порошков оксида цинка	30%	05.06.2026	
Организация рабочего процесса и обеспечение безопасности персонала при работе с химическими веществами и утилизация лабораторных отходов	15%	06.06.2026	
Иллюстративная часть	10%	07.06.2026	
Оформление пояснительной записки	5%	07.06.2026	

Руководитель бакалаврской работы _____ Якушова Н.Д.
подпись фамилия, инициалы

Дата выдачи задания «04» июня 2026г.

Задание к исполнению принял _____ Вехов В.А.
подпись фамилия, инициалы

«04» июня 2026г.

Бакалаврскую работу к защите допустить

Декан факультета _____ Кревчик В.Д.
подпись фамилия, инициалы

«15» июня 2026г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)
Заявление для проверки ВКР на оригинальность

Заявление для проверки ВКР на оригинальность

И.о. ректора Пензенского государственного университета Васину С.М.
студента 4 курса ФИТЭ очной формы обучения
Вехов Владимира Александровича

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Вехов Владимир Александрович, студент 4 курса очной формы обучения направления подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника, Микроэлектроника и твердотельная электроника, прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» бакалаврской выпускной квалификационной работы на тему «Анализ способов управления зонной структурой порошков оксида цинка», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен(а) с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.

Вехов — подпись студента
15.06.26 — дата

ВКР представлена на проверку 15.06.26
дата

Руководитель ВКР — подпись
Якушова Н.Д. — ФИО руководителя

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)
Протокол проверки ВКР на оригинальность

Протокол

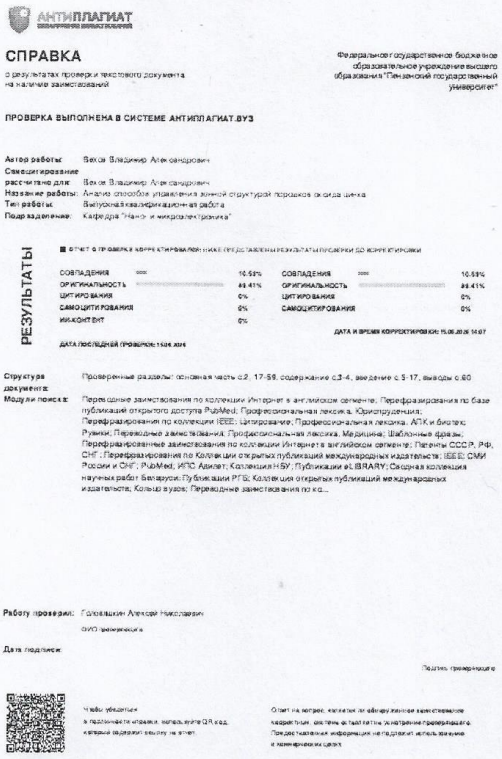
проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной бакалаврской работы на тему «Анализ способов управления зонной структурой порошков оксида цинка»

студента 4 курса Вехова Владимира Александровича

направления подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника,

бакалаврская программа «Нано- и микроэлектроника»

Руководитель ВКР Якушова Надежда Дмитриевна



АНТИПЛАГИАТ

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пензенский государственный университет"

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Вехов Владимир Александрович
Самоцитирование рассчитано для: Вехов Владимир Александрович
Название работы: Анализ способов управления зонной структурой порошков оксида цинка
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ отчет о проверке корректировался: ниже представлены результаты проверки до корректировки

СОВПАДЕНИЯ	10.59%	СОВПАДЕНИЯ	10.59%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	89.41%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	89.41%
ЦИТИРОВАНИЯ	0%	ЦИТИРОВАНИЯ	0%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%
ИНТЕГРИТ	0%		

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 15.06.2026 14:07

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 15.06.2026

Структура документа: Проверенные разделы: основная часть: с.2, 17-59, содержание с.3-4, введение с.5-17, выводы с.60

Модули поиска: Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Перефразирования по базе публикаций открытого доступа PubMed; Профессиональная лексика: Юриспруденция; Перефразирования по коллекции IEEE; Цитирование; Профессиональная лексика: АПК и биотех; Рунивп; Переводные заимствования; Профессиональная лексика: Медицина; Шаблонные фразы; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Патенты СССР, РФ, СНГ; Перефразирование по Коллекции открытых публикаций международных издательств; IEEE; СМИ России и СНГ; PubMed; ИПС Адилет; Коллекция НБУ; Публикации eLIBRARY; Сводная коллекция научных работ Беларуси; Публикации РГБ; Коллекция открытых публикаций международных издательств; Кольцо вузов; Переводные заимствования по ко...

Работу проверил: Головацкий Алексей Николаевич
ФИО проверяющего

Дата подписи:

Подпись проверяющего

Чтобы убедиться в подлинности справки, используйте QR-код, который содержит ссылку на отчет

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего. Предоставленная информация не подлежит использованию в коммерческих целях

Руководитель ВКР

«15» июня 2026 год _____ Якушова Н.Д.

подпись фамилия, инициалы

АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пензенский государственный университет"

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Вехов Владимир Александрович
Самоцитирование рассчитано для: Вехов Владимир Александрович
Название работы: Анализ способов управления зонной структурой порошков оксида цинка
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ **ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ:** НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	10.59%	СОВПАДЕНИЯ	10.59%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	89.41%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	89.41%
ЦИТИРОВАНИЯ	0%	ЦИТИРОВАНИЯ	0%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%
ИИ-КОНТЕНТ	0%		

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 15.06.2026

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 15.06.2026 14:07

Структура документа: Проверенные разделы: основная часть с.2, 17-59, содержание с.3-4, введение с.5-17, выводы с.60

Модули поиска: Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Перефразирования по базе публикаций открытого доступа PubMed; Профессиональная лексика. Юриспруденция; Перефразирования по коллекции IEEE; Цитирование; Профессиональная лексика. АПК и биотех; Рувики; Переводные заимствования; Профессиональная лексика. Медицина; Шаблонные фразы; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Патенты СССР, РФ, СНГ; Перефразирования по Коллекции открытых публикаций международных издательств; IEEE; СМИ России и СНГ; PubMed; ИПС Адилет; Коллекция НБУ; Публикации eLIBRARY; Сводная коллекция научных работ Беларуси; Публикации РГБ; Коллекция открытых публикаций международных издательств; Кольцо вузов; Переводные заимствования по ко...

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи: 15.06.26

Подпись проверяющего

Чтобы убедиться в подлинности справки, используйте QR-код, который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего. Предоставленная информация не подлежит использованию в коммерческих целях.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(обязательное)
Презентация к ВКР