

## Дәріс 8.

**$A^{II}B^{VI}$  шалаөткізгіштер негізінде нанокұрылымда материалдарды алудың гидротермалды әдісі.**

### Дәрістің жоспары:

- 1  $A^{II}B^{VI}$  қосылыстары негізіндегі шалаөткізгіштер
- 2  $A^{II}B^{VI}$  қосылыстары негізіндегі шалаөткізгіштердің қасиеттері
- 3  $A^{II}B^{VI}$  қосылыстары класынан жұқа пленкаларды алу әдістері

$A^{II}B^{VI}$  қосылыстарына мырыш, кадмий, сынап халькогенидтері атап айтқанда ZnO, ZnS, CdTe, CdS және т.б. қосылыстар жатады.

$A^{II}B^{VI}$  қосылыстары және олардың негізіндегі қатты ерітінділерге деген қызығушылық олардың электрлік, фотоэлектрлік және оптикалық қасиеттеріне байланысты. ЖӨ материалдардың қасиеттері көптеген химиялық байланыстарға тәуелді. Химиялық байланыс аралас иондық- коваленттік сипатқа ие. Олар акустикалық-электрлік құрылғылар (күшейткіштер және ультрадыбыстардың детекторы, тензодатчиктер), оптоэлектрлік құрылғы, күн ұяшығы, инфрақызыл датчиктер, лазерлер және т.б. құрылғылар жасап шығаруда кеңінен қолданылады. Өте ерекше қасиеттерге ие қосылыстарға мырыш (Zn, Cd, Hg) және күкірт (S, Se, Te) топшаларының элементтерінің арасындағы қосылыстар жатады. Мұнда мырыш сульфидінің қасиеттері диэлектриктерге жақын, ал сынап теллурид металдарға жақын болып келеді.

Аталған  $A^{II}B^{VI}$  қосылыстары негізгі екі бір-біріне жақын алмазтекес сфалерит және вюрцит құрылымында кристалданады. Олар әр түрлі полиморфты модификацияларда кристалдана алу қасиетіне ие. Бұл қосылыстар әр түрлі модификацияда торлардың түзілуі кезінде энергияның ескерусіз айырымымен байланысқан. Сфалерит пен вюрциттің құрылымдық түрінде әр атом басқа түрлі төрт атоммен қоршалған болып келеді және олар бірдей валенттілікке ие. Донорлық-акцепторлық байланыстар 6 топтың бөлінбеген ( $s^2p^4$ ) электрондары арқылы түзіледі.

Химиялық байланыстың түрлері көптеген қосылыстардың қасиеттерін анықтайды. Олардың кристалдық құрылымы, байланыс энергиясы мен ақау түзілу энергиясын, тиым салынған зонаның енін, серпімділік коэффициентін және т.б.

$A^{II}B^{VI}$  қосылыстарындағы химиялық-иондық байланыстың дәрежесін өсіру байланыс энергиясының кемуіне әкеліп соғады. Ол байланыс энергиясын және нақты дефекттердің түзілу энергиясын төмендетеді. Олар ақаулардың жылдам өсіп кетуін қамтамасыз етеді. Бұл ақаулар  $A^{II}B^{VI}$  қосылыстарының қасиеттеріне әсер етеді.

$A^{II}B^{VI}$  қосылыстарының күй диаграммасы толықтай зерттеліп біткен жоқ. Сульфидтік жүйелер мүлдем зерттелмеген. Оларға қарағанда селен мен теллур жүйелері жақсы зерттелген. Сульфидтік және селенидтік жүйелерде сұйық күйлердегі толық немесе бөліктік қабатталу жиі бақыланып тұрады.

$A^{II}B^{VI}$  жартылай өткізгіштері техника мен өнеркәсіп салаларында кеңінен қолданылады, атап айтқанда: спектрдің УК аймағында жарықты шығарғыш және қабылдағыш ретінде, сезімтал және селективті газдық детекторларда, гидрофобты жабындылар жасуда, лазерлік орталарда кванттық нүкте ретінде, мөлдір өткізгіш көпфункционалы қабаттар ретінде, күштік электроника құрылғысында, фотокатализатор, люминофорлар, электрогенераторлар, күн элементтерінде көптеп қолданылады.

Жалпы жартылай өткізгіштерден жасалынған құрылғылар мынадай қасиеттерге ие:

1. Ұзақ мерзім қызмет етеді (электрондық электрөткізгіштік кезінде материалдардың қартаюы болмайды).
2. Аз салмаққа ие.
3. Конструкцияның қарапайым және сенімді болуы. Үлкен механикалық беріктілікке ие болып келеді (соққыға төзімді).

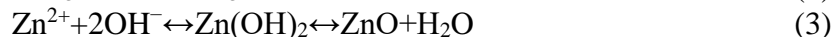
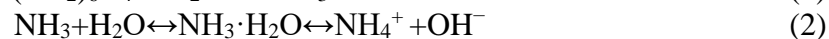
4. Лампалардың орнын алмастыратын ЖӨ приборлар аз ғана инерцияға ие және белгілі бір қуатты қажет етеді.

Қазіргі таңда жоғары технологиялық өндірістерде бейорганикалық заттардың алатын орны ерекше. Атап айтсақ ғылым мен техниканың дамуына алып келетін негізгі базалық элемент ретінде жоғары таза бейорганикалық заттар, яғни ЖӨ материалдар алынады. ЖӨ материалдарды тұтыну құндылығы осы материалдардағы ақаулар мен қоспалардың өзара әрекеттесуі кезінде, сонымен қатар монокристалдар мен пленкалардың түзілуі сатысында және құрылғылардың дайындалуы барысында анықталады. ЖӨ материалдардың қасиеттерін қадағалау әсіресе  $A^{IV}B^{VI}$  тобындағы қосылыстар үшін өте маңызды. Олар ерекше сәулендендіру, электрооптикалық және фотоэлектрлік сипатқа ие. Бұл топтың материалдары аз зерттелуіне және ондағы қоспалық – ақаулық әрекеттесу процестерін басқарудың күрделі болуына байланысты әр түрлі құрылғыларды жасап шығаруда әлі күнге дейін лайықты орнын таппай келеді. Сонымен қатар өлшемдері мен өткізгіштігі және  $A^{IV}B^{VI}$  кең зоналы қосылыстары үшін р-п ауысудың пайда болуы сияқты мәселелер қиын шешіледі.  $A^{IV}B^{VI}$  қосылыстарының ішіндегі тек қана көлемдік монокристалдық материалдарға деген қызығушылық ешқашан сөнбейді. Зертханалық қолданыс (күн батареялары, матрицалық электролюминесценттік экрандар, видикондар және т.б.) үшін осы топ материалдарының монокристалдық пленкаларын міндетті түрде қолданады.

$A^{IV}B^{VI}$  типті байланыстағы нанокұрылымды жартылай өткізгіштерді әртүрлі әдістермен синтездеуге болады. Осы әдістердің ішінен ең қарапайым түрі – ерітіндіден синтездеу. Ерітіндіден синтездеу әдісінің принципі: алынатын өнім суда немесе басқа еріткіште ерімейтін болса немесе ерігіштігі төмен болса, оны ерігіш бастапқы материалдардан синтездеуге болады. Мысалы, сулы ерітіндіден ZnO нанокұрылымдарын синтездеу үшін мырыш тұздарын (мырыш нитраты, хлориді, ацетаты) бастапқы материал ретінде қолданады. Еру барысында мырыш иондары қалыптасып, олардың гидроксид иондарымен әрекеттесуі нәтижесінде тұрақсыз  $Zn(OH)_2$  қосылысы түзіледі. Бұл қосылыстың ыдырауы нәтижесінде мырыш оксиді және су бөлініп шығады. Ерітіндіден кристаллдардың қалыптасуы 2 кезеңде жүреді: кристалл түйіндерінің қалыптасуы (нуклеация) және түйіндерден кристаллдардың өсуі. Кристаллиттердің нуклеациясы мен кристаллдардың өсу жылдамдығы әртүрлі морфологияға ие ZnO нанокұрылымдарының өсуімен тығыз байланысты. Реакцияның өтуі қолданылатын бастапқы материалдар мен олардың концентрациясына, рН және температураға тәуелді болады. ZnO нанокұрылымдарының гидротермалды синтезі төмен шығынды және жүру барысы қарапайым болғандықтан, нанобіліктер массивтерін синтездеу үшін экономикалық тұрғыдан эффективті болып табылады.

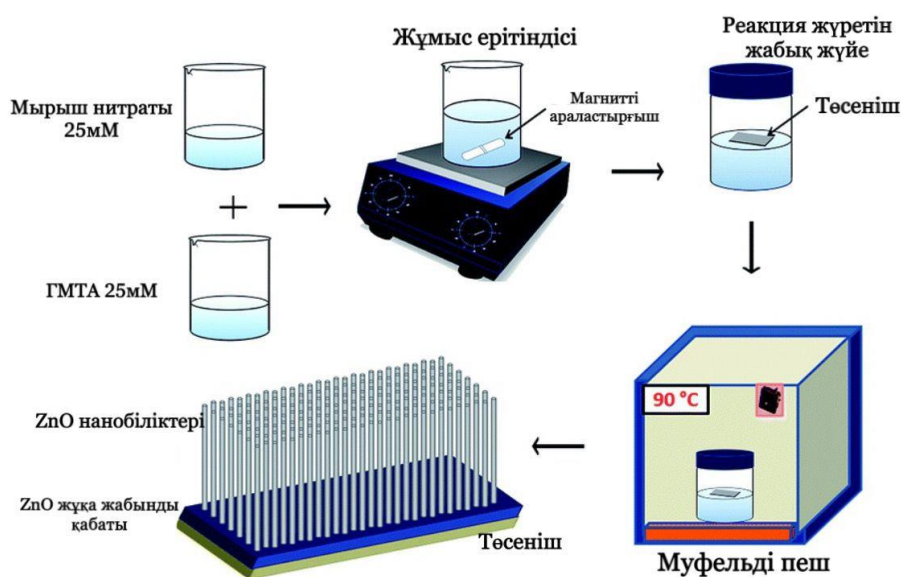
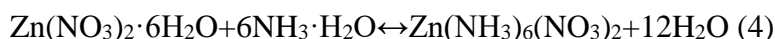
Гидротермалды синтез 100-300°C ашық ыдыста немесе тефлонды қабатты автоклавта жүреді. Синтездің төмен температураларда жүруі, әртүрлі формаларда және өлшемдерде поликристаллды наноұнтақтарды немесе бастапқы ерітінді құрамына, процесс температурасы мен қысымына байланысты төсеніштерде тазалығы жоғары нанобіліктер массивтері мен жұқа жабындарды алу мүмкіндігі осы әдістің артықшылықтарына жатады. Гидротермалды әдіспен алынған ZnO наноматериалдарының құрылымы мен өлшеміне реакцияның өту температурасы мен уақыты әсер етеді. Реттелген нанобіліктерді өсіру үшін төсеніштерді ZnO жұқа қабатымен қаптайды.

ZnO нанобіліктерін гидротермалды әдіспен синтездеу кезінде келесі реакциялар жүреді:



Нанобіліктердің өсуі кезінде уротропин гидролиз нәтижесінде ыдырап, формальдегид пен аммиак түзіледі. Аммиак гидролизге ұшырап, аммоний және гидроксид

иондары түзіледі.  $Zn^{2+}$  сольватация нәтижесінде сілтілі ортада гидроксид топтарын түзеді:  $ZnOH^+$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)^{-}_3$  және  $Zn(OH)^{2-}_4$ . Дегидратация нәтижесінде  $ZnO$  нанокристалдарының кристаллизация центрлері пайда болып, конденсацияның өтуіне байланысты кристалдардың өсуі жүреді. Уротропин мен аммиак  $Zn^{2+}$  концентрациясын салыстырмалы аз шамада ұстап, кинетикалық түрде оны басқаруға мүмкіндік береді. Реагенттер концентрациясы, реакциялық ерітіндінің температурасы және процесс уақыты сияқты синтез параметрлерін өзгерте отыра, реакциялардың өту жылдамдығын басқаруға болады. Мырыш нитраты мен уротропиннің эквимолярлы мөлшерін реакцияға еңгізгенде  $ZnO$  және  $Zn(OH)_2$  түзілу жылдамдығы өте жоғары болып, мырыштың көп мөлшері тұнба түзеді. Ерітіндіге  $NH_4^+$  аммоний иондарының қосымша мөлшерін қосу арқылы гидроксид түзілу жылдамдығын тежеуге болады.



Сурет 8.1. -  $ZnO$  жұқа жабынын алу технологиясының схемасы

Дәрісті бекіту сұрақтары:

- 1  $A^{IV}B^{VI}$  қосылысы негізіндегі жартылай өткізгіштерді атаңыз
- 2  $A^{IV}B^{VI}$  типті байланыстағы нанокұрылымды жартылай өткізгіштерді синтездеудің әдістерін атаңыз.
- 3 Гидротермалды синтездің артықшылығын атаңыз.

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2005, -134 с.
2. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. (Синергетика: от прошлого к будущему). М.: КомКнига, 2006, -592 с.
3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии, (Мир материалов и технологий). М.: Техносфера, 2006, -336 с.