

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

Миталиева Гулмира Сеит кизи

«Гидротермалды синтездеу әдісімен А2В6 үлгілерінің жұқа қабықшаларын
алу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6В07109 – « Инженерлік физика және материалтану»
білім беру бағдарламасы

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байқоңырова

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ» кафедра
меңгерушісі, PhD

К.К.Кудайбергенов

«18» сәуір 2024ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Гидротермалды синтездеу әдісімен А2В6 үлгілерімен жұқа
қабықшаларын алу»

6В07109 – «Инженерлік физика және материалтану»
білім беру бағдарламасы

Орындаған:

Миталиева.Г.С



Ғылыми жетекші
ф. м. ғ. к., аға оқытушы
Бейсебаева А.С.

«03» сәуір 2024ж

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология, және инженерлік физика» кафедрасы

БЕКІТЕМІН

«МНЖИФ» кафедра
меңгерушісі, PhD

Кудайбергенов К.К.

«13» маусым 2024ж.



Дипломдық жұмыс орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Миталиева Гулмира Сеит кизи

Тақырыбы: «Гидротермалды синтездеу әдісімен А2В6 үлгілерінің жұқа қабықшаларын алу»

Университет ректорының «04» желтоқсан -2023-жылғы-№548-П/Ө бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 13 маусым 2024ж

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

- 1) Тәжірибеге қажетті төсеніштерді тазалау;
- 2) Гидротермалды синтездеу әдісімен ZnS жұқа қабықшаларын өсіру.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

1. ZnS жұқа қабықшалары, ГТӨ жалпы шолу;
2. Тәжірибелік жұмыс жүргізу.

Ұсынылған негізгі әдебиет атауы:




1. Nanostruktury Sul'fidov Svintsa, Cadmiya i Serebra. (Semiconductor Nanostructures of Lead, Cadmium and Silver Sulfides). (Moscow: Fizmatlit, 2018)

N.Verma, A.K.Singh, N.Saini. Sensing Bio-sens. Res., 15, 41 (2017)

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	23.02.2024-28.03.2024	
Тәжірибелік бөлім	07.04.2024-25.04.2024	
Дипломдық жұмысны алдын-ала қорғау	29.04.2024	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған қолтаңбалары (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты-жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Бейсебаева А.С., ф.-м.ғ.к., аға оқытушы	10.05.24	
Тәжірибелік жұмыстар	Бейсебаева А.С., ф.-м.ғ.к., аға оқытушы	10.05.24	
Норма бақылаушы	Етиш Т.Е., техника ғылымдарының магистрі, ассистент	13.05.24	

Ғылыми жетекшісі:

 Бейсебаева А. С.

Тапсырманы орындауға білім алушы:

 Миталиева Г. С.

Күні

«13» маусым 2024 ж

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ
УНИВЕРСИТЕТІ

Ғылыми жетекшінің пікірі

Дипломдық жұмыс

Миталиева Гулмира Сеит кизи

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану»

Тақырыбы: «Гидротермалды синтездеу әдісімен А2В6 үлгілерінің жұқа қабықшаларын алу»

Миталиева Г.С. бітіруші дипломдық жұмыс мырыш сульфидінің жұқа қабықшасын гидротермалды әдіспен синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеуге негізделген.

Дипломдық жұмыстың мақсаты гидротермалды синтез әдісі арқылы мырыш сульфиді жұқа қабықшасын өсіру.

Дипломдық жұмыс екі бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Кіріспеде тақырыптың маңыздылығына тоқталған. Дипломдық бөлімнің негізгі бөлімінде тақырыпқа әдеби шолу жасалынды. Цинк сульфидінің қасиеттеріне, синтездеудің түрлеріне, гидротермалды синтез әдісіне толық тоқталған. Гидротермалды синтездеу әдісімен жұқа қабықша алынған эксперимент нәтижелері талқыланды. Төсеніш ретінде кремний және шыны ыдыстары қолданылған. Гидротермалды синтез әдісімен цинк сульфиді өсірілген. Жұқа қабықшаның морфологиясы көрсетілген. Синтездеудің оңтайлы параметрлері анықталған. Негізгі реагенттердің концентрациясын арттырған сайын, олардың ұзындығы мен диаметрі өзгертілетіні көрсетілген.

Миталиева Г.С. дипломдық жұмысы жоғар деңгейде орындалған, диплом алушы материалды толық игергенін алынған эксперименттік нәтижелерінен көруге болады.

Г.Миталиеваның дипломдық жұмысы бітіру жұмыстарына қойылатын талаптарды қанағаттандырады, ал білімгер 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» мамандығы бойынша "бакалавр" дәрежесін беруге лайық.

Ғылыми жетекші:

ф.-м.ғ.к., аға оқытушы

Бейсебаева А.С.

«03» мамыр 2024ж

**Университеттің жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаменті
директорының ұқсастық есебіне талдау хаттамасы**

Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры көрсетілген еңбекке қатысты дайындалған Плагиаттың алдын алу және анықтау жүйесінің толық ұқсастық есебімен танысқанын мәлімдейді:

Автор: Миталнева Гулмира Сент кизи

Тақырыбы: Гидотермалды синтез әдісі арқылы А2В6 үлгілерін алу

Жетекшісі: Бейсебаева А.С.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 6.6

2-ұқсастық коэффициенті (5): 4.1

Дәйексөз (35): 0.5

Әріптерді ауыстыру: 9

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 1

Ақ белгілер: 1

Ұқсастық есебін талдай отырып, Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры келесі шешімдерді мәлімдейді :

Ғылыми еңбекте табылған ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді. Осыған байланысты жұмыс өз бетінше жазылған болып санала отырып, қорғауға жіберіледі.

Осы жұмыстағы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өңдеуге жіберілсін.

Еңбекте анықталған ұқсастықтар жосықсыз және плагиаттың белгілері болып саналады немесе мәтіндері қасақана бұрмаланып плагиат белгілері жасырылған. Осыған байланысты жұмыс қорғауға жіберілмейді.

Негіздеме:

Күні

24.05.2024



Кафедра меңгерушісі

Кудайбергенов К.К.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И.САТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ
УНИВЕРСИТЕТІ

СЫН-ШІКІР

Дипломдық жұмыс

Миталиева Гулмира Сеит кизи

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Тақырыбы: «Гидротермалды синтездеу әдісімен А2В6 үлгілерінің жұқа қабықшаларын алу»

Миталиева.Г.С дипломдық жұмыс гидротермалды синтездеу әдісі арқылы мырыш сульфидінің жұқа қабықшасын өсіру болып табылады.

Дипломдық жұмыс кіріспеден, екі бөлімнен және қорытындыдан тұрады.

Дипломдық жұмыстың бірінші бөлімінде мырыш сульфидіне жалпылама сипаттама көрсетілген.

Дипломдық жұмыста әдістерге, гидротермалды әдіс арқылы мырыш сульфидінің жұқа қабықшасын тиімді алу жолы көрсетілген. Гидротермиялық синтез әдісі арқылы мырыш сульфиді жұқа қабықшасын өсірудің технологиялық шарттары көрсетілген. Гидротермалды синтез әдісі кезінде жұқа қабықшаның ұзындығы негізгі реагенттердің концентрациясына тәуелді екені көрсетілген.

Дипломдық жұмыстың екінші бөлімінде эксперимент нәтижелерімен алынған үлгілердің морфологиясы және олардың қасиеттері зерттелген.

Миталиева.Г.С дипломдық жұмысы талапқа сай жасалынған және оны қорғауға жіберуге болады.

Дипломдық жұмыстың кемшілігі ретінде кейбір орфографиялық, стильдік және әдебиеттер саны аз, алайда бұл дипломдық жұмыстың сапасына әсерін тигізбейді.

ЖҰМЫСТЫҢ БАҒАСЫ

Дипломдық жұмыс толығымен аяқталған құрылымды, стандартқа сәйкес келетін ғылыми еңбек болып табылады. Жоба қойылатын талаптарға сай және 85% (B+) деген бағамен қорғауға жіберілсін.

Пікір беруші

Мухаметқарашов Е.С. қолы

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университетінің профессоры, доктор (PhD),
қауымдастырылған профессор, доцент

Мухаметқарашов Е.С.
2024ж

Мухаметқарашов Е.С.



АҢДАТПА

Дипломдық жұмыстың тақырыбы «Гидротермалды синтез әдісімен А2В6 үлгілерінің жұқа қабықшаларын алу». Дипломдық жұмыс кіріспеден, екі тараудан қорытынды және нәтижелерден тұрады. Дипломдық жұмыстың мақсаты гидротермалды синтез әдісі арқылы мырыш сульфиді жұқа қабықшаларын өсіру.

Дипломдық жұмыс кезінде гидротермалды синтез әдісі қолданылды. Гидротермалды синтез әдісі арқылы мырыш сульфидінің жұқа қабықшасы алынды.

Мырыш сульфиді жұқа қабықшалары әртүрлі концентрацияда гидротермалды әдіспен өсіріліп және қасиеттері зерттелді. Зерттеу жұмысы тазалау, қайнату, кептіру сияқты кезеңдерден тұрады. Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы мырыш сульфидінің жұқа қабықшалары зерттелді.

АННОТАЦИЯ

Название дипломной работы: «Получение тонких пленок образцов A_2B_6 методом гидротермального синтеза». Дипломная работа состоит из введения, двух глав, выводов и результатов. Целью дипломной работы является выращивание тонких пленок цинка сульфида методом гидротермального синтеза.

При выполнении дипломной работы использовался метод гидротермального синтеза. Методом гидротермального синтеза был получен покровный слой сульфида цинка.

Тонкие пленки сульфида цинка были выращены гидротермальным методом в различных концентрациях и изучены их свойства. Научно-исследовательская работа состоит из таких этапов, как очистка, кипячение, сушка. Тонкие пленки сульфида цинка изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа.

ABSTRACT

The title of the thesis: "Obtaining thin films of ZnS samples by hydrothermal synthesis." The thesis consists of an introduction, two chapters, conclusions and results. The aim of the graduation project is to grow thin zinc sulfide films by hydrothermal synthesis.

The hydrothermal synthesis method was used in the implementation of the graduation project. A coating layer of zinc sulfide was obtained by hydrothermal synthesis.

Thin films of zinc sulfide were grown by hydrothermal method in various concentrations and their properties were studied. The research work consists of such stages as cleaning, boiling, drying. Thin films of zinc sulfide were studied using a scanning electron microscope

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	9
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1 А2В6 үлгілері	11
1.2 Мырыш сульфидіне жалпы сипаттама	12
1.3 Мырыш сульфидінің қасиеттері	13
1.4 Синтез әдістері	14
1.5 Нанокұрылымды мырыш сульфидінің қасиеттері мен қолданылуы	20
1.6 Гидротермалды синтез әдісі	21
2. ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	34
2.1 Қолданылған төсеніштерді тазалау сатылары	34
2.2 ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУДІҢ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ	38
ТАЛДАУ	
Қорытынды	39
Белгілеулер мен қысқартулар	40
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	41

КІРІСПЕ

Мырыш сульфиді (ZnS) – бұл II-VI топтағы жартылай өткізгіштердің бөлігі болып табылатын металл халькогенид, оларды қолданудың кең спектрі арқасында қызығушылық артып келеді [1].

ZnS металл және күкірт атомдарынан тұрады. Наноқұрылымды металл сульфидтері кристаллохимдерге әртүрлі құрылымдық сипаттамаларына байланысты зерттеуге бай материал береді. Олар өздерін кең мақсаттағы құрылғылардың кең спектрін шығару үшін өте перспективалы материалдар ретінде көрсетті. ZnS n типті өткізгіштікке ие жартылай өткізгіштің жолақ ені (3,54 эВ) текше мырыш (ZB) үшін және (3,91 эВ) алтыбұрышты вюрцит (WZ) үшін. Бұл мәндер ZnS-тің кең диапазоны бар екенін білдіреді. ZnS диапазонының оптикалық ені кадмий сульфидіне (CdS) қарағанда кеңірек, бұл қысқа толқындарда көрінетін диапазонда жақсы өткізуді қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, ZnS басқа артықшылықтарға ие, соның ішінде мырыштың жоғары мөлшері, арзандығы және сыну көрсеткіші (N) бөлме температурасында 2,35. Зерттеушілер сонымен қатар химиялық және физикалық қасиеттерін өзгерту және күшейтілген фотолюминесценцияға қол жеткізу сияқты әртүрлі қолданбаларда пайдалану үшін ZnS алу үшін Ni, Fe, Mn, Cu және т.б. сияқты көптеген элементтермен легирленген ZnS синтезіне назар аударды. Сонымен қатар, Fe: ZnS фотокаталитикалық қосымшалар үшін перспективалы үміткер болып табылады. Бұл әртүрлі легирлеуші қоспалар басқа наноматериалдар үшін де жоғары нәтиже беретіні дәлелденді. Қоспаланған ZnS жағдайында қоспа қосылыстарында Zn торының түйіні болады және электрондар мен кемтіктерге арналған тұзақ ретінде әрекет етеді. ZnS-тегі электрондар валенттілік аймағынан өткізгіштік аймағына олардың тыйым салынған аймағының энергиясына тең немесе одан жоғары энергияны сіңіру арқылы қозғалады. Легирлеу арқылы материалдың электрлік өнімділігін (мысалы, өткізгіштігін) өзгертуге және ZnS өнімділігін жақсартуға болады. ZnS сонымен қатар кадмий сульфидін (CdS) мыс-индий-галлий (di) селенидті, cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) күн батареяларында буферлік қабат ретінде алмастыра алады. ZnS жоғары химиялық және физикалық қасиеттеріне, атап айтқанда көрінетін жарықтың жоғары өткізгіштігіне, жоғары фотолюминесценцияға, электрондардың тиімді қозғалғыштығына, полярлық бетке, зарядты тасымалдаудың тамаша мүмкіндіктеріне және т.б байланысты буферлік қабат ретінде перспективалы материал болып табылады. ZnS диапазонының үлкен ені оны ультракүлгін сәуле шығаратын диодтар (LED), күн сәулесіне таңдамалы сәндік жабындар, жалпақ дисплей фосфорлары және фотокатализ сияқты басқа қолданбаларда да пайдалы етеді [1].

Жұмыстың мақсаты- гидротермалды синтез әдісі арқылы мырыш сульфидінің жұқа қабықшасын өсіру.

Жұмыстың өзектілігі - фотоэлектрлік құрылғылар жасауда, катализаторлар, ультракүлгін сәулелер мен химиялық сенсорлар, ылғалдылық пен газ датчиктері, биосенсорлар жасауда кеңінен қолданылады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1A2B6 үлгілері

A2B6 типті қосылымдарға кең мүмкіндіктеріне байланысты зерттеушілер бұрыннан ерекше назар аударды. Эмиссия ретінде практикалық қолданылуына тоқталатын болсақ, оларды атап өтсек: құрылымдар, фотодетекторлар, пьезоэлектрлік түрлендіргіштер, газ датчиктер, варисторлар, оптоэлектрондық функционалдық элементтер және т.б. Осы түрдегі қосылыстар арасында ерекше орынды мырыш сульфиді алады. Бұл материалдың сәулеленуі жоғары, химиялық және термиялық төзімділігі де күшті.

АII-VI типті жартылай өткізгіштердегі өлшемді кванттық құбылыстарды зерттеу олардың негізінде кең ауқымды функционалдық мүмкіндіктері бар жаңа құрылымдарды жұмыс жасау үшін үлкен перспективалар ашады. Нанoeлектроникаға арналған наноқұрылымды материалдар ерекше орын алады. Нанокристалдардың сфералық пішіні кванттық нүктелердің энергия деңгейлерінің оңтайлы дискретті спектріне қол жеткізу үшін өте маңызды. Сулы ерітінділерден химиялық тұндыру әдісі молекулярлық сәулелік эпитаксия немесе литография әдістеріне қарағанда әлдеқайда аз мөлшердегі жартылай өткізгіш нанокристалдарды алуға мүмкіндік береді. Химиялық тұндыру кезінде ерітіндідегі ядролардың ядролануы және өсуі сфераға жақын нанокристаллиттер пішініне әкеледі, ал молекулярлық сәулелік эпитаксия немесе электрохимиялық тұндыру арқылы пленкалардың тұнуы сфералық емес пішінге әкеледі. Екінші жағынан, АIIIV жартылай өткізгіштері кванттық нүктелерді, өсіп келе жатқан полимерлерді, электромагниттік сәулелену спектрінің ультракүлгін, көрінетін және ИҚ-ға жақын диапазондарында және күн батареяларында фотодетекторлар ретінде пайдаланылуы мүмкін. Рентгендік детекторлар, оптикалық түрлендіргіштер, сондай-ақ АIIIVI қосылыстары негізіндегі люминофорлар жоғары сәулеленуге төзімділігімен және фотосезімталдықтың жоғарылауымен ерекшеленеді. Эмитенттердің жұмыс тиімділігі пленкалардың қасиеттерімен анықталады, олар дайындау әдістеріне байланысты. Сфалериттің кристалдық құрылымы негізінде тиімді электролюминесцентті люминесцентті алуға болатыны көрсетілді. Жұмыста барлық жағдайда интенсивті электролюминесценция негіздің аралас құрылымымен байланысты екені көрсетілді. Ең жоғары люминесценция интенсивтілігін электролюминофорлар көрсетеді, олардың кристалдық торында вурциттен сфалеритке өту кезінде пайда болатын белгілі бір бұзылулар бар. Жұмысында ксантаттардан синтезделген $ZnS:Mn^{2+}$ қабықшаларының дикаокарбаматтардан өсірілген пленкалармен салыстырғанда жоғары тиімділігі олардың алтыбұрышты құрылымымен байланысты. Сәйкес, вурцит (алтыбұрышты) фаза жиі отырып, металл сульфидтерін полимерлі матрицаларға айналдырады, электролюминесценцияның жарықтылығының төмендеуіне себеп болады [2].

1.2 Мырыш сульфидіне жалпы сипаттама

Мырыш сульфидін әртүрлі қоспалармен легирлеу көрінетін спектрдің әртүрлі аймақтарында сәуле шығаратын материалдарды алуға мүмкіндік береді. ZnS:Cu кристалдары спектрдің көк-жасыл аймағында тиімді люминофорлар екені белгілі, ZnS:Mn – қызғылт сары және ZnS:Al – көк түсті [2].

A2B6 қосылыстарына қосымша қызығушылық және мырыш сульфиді, атап айтқанда, бұл материалды оптоэлектрондық нанокұрылымдарда пайдалануды анықтайды. Шығарылатын құрылымдарда кванттық пленкаларды, кванттық нүктелерді және суперторларды пайдалану лазерлер мен жарықдиодтардың тиімділігін айтарлықтай арттыруға және ақ жарық көздерін дамытуға мүмкіндік береді. Дәл осы нәтижелер аз шығынмен қайталанатын және басқарылатын сипаттамалары бар наноөлшемді материалдарды алуға мүмкіндік беретін технологиялардың дамуын ынталандырады. Мырыш сульфиді (ZnS), табиғи тұз, мырыштың негізгі көзі болып табылады. Оның екі жалпы кристалдық формасы (полиморфы) бар: текше кристалды құрылымы бар сфалерит («мырыш бленде») табиғатта басым болатын пішін. Алтыбұрышты кристалдары бар вурцит азырақ, бірақ оны сфалеритті $\approx 1020^\circ\text{C}$ дейін қыздыру арқылы жасауға болады.

Табиғатта ZnS полиморфтарының екеуі де әдетте темірдің айтарлықтай мөлшерін қамтиды, бұл оларды қара болып көрсетеді. Тазартылған тұздар ақтан ақшыл сары немесе сұр түсті. ZnS ең бояуларға, пластмассаларға және резеңкеге арналған пигмент ретінде қолданылады. Литопон, ZnS және барий сульфатының (BaSO₄) қоспасы - жылтырлығы төмен бояулар үшін кеңінен қолданылатын пигмент. ZnS фосфорлы болып табылады, бұл оны бірнеше электронды және сәндік қолданбалар үшін пайдалы етеді. Оның бұрынғы қолданыстары арасында рентген және теледидар экрандары, сағаттар мен сағат терулері болды. Нанотехнологияның осы ғасырында ZnS жиі жартылай өткізгіш кванттық нүктелердің қабықшаларын құрайды, оның ядросы ретінде кадмий селениді (CdSe) бар. ZnS – 3,6-3,8 эВ аралығындағы диапазонды жартылай өткізгіш II–VI кең жолақты жартылай өткізгіш материалдар тобы. ZnS екі түрлі кристалдық құрылымы бар, атап айтқанда мырыш қоспасы және вурцит. Екеуінің ішінде β -ZnS деп те аталатын мырыш қоспасы төмен температурада тұрақты, ал α -ZnS деп те аталатын вурцит $>1024^\circ\text{C}$ температурада тұрақты. ZnS қиын тотығады және гидролизденеді. Айта кету керек, бұл қасиеттер ZnS өлшемін нанометрлік масштабқа дейін азайтқанда да өзгермейді. Сондықтан ZnS наноматериалдары тамаша фотокаталитикалық белсенділікті көрсетеді. Сонымен қатар, ZnS улы емес, оңай дайындалады және кеңінен қолданылады. Көптеген зерттеулер ZnS нанобөлшектері, наноөткізгіштер, нанотүтіктер және нанопарақтар сияқты шағын өлшемді наноматериалды сәтті синтездеді. Төмендегі қасиеттер ZnS фотокаталитикалық белсенділігін арттырудың ең көп таралған үш тәсілі

болып табылады. ZnS морфологиясын өзгерту арқылы бетінің ауданы ұлғаяды.

Жоғары меншікті бет ауданы ZnS бетіндегі белсенді учаскені ұлғайта алады және ZnS және әрекеттесуші зат арасындағы байланыс аймағын ұлғайта алады, демек ZnS фотокаталитикалық белсенділігін арттырады. Басқа металдармен және металл емес элементтермен қоспалау арқылы ZnS электрондық қасиеттері мен жолақ құрылымын өзгерту, ZnS көрінетін жарыққа сіңіру жылдамдығы жақсарады, осылайша ZnS фотокаталитикалық тиімділігін арттырады. ZnS электрондық саңылаулардың рекомбинация жылдамдығын төмендету үшін басқа жартылай өткізгіштермен гетерекомпозицияны немесе асыл металдармен композиттік құрылымды құрайды, осылайша ZnS фотокаталитикалық өнімділігін жақсартады [3].

1.2.1 Мырыш сульфидінің қасиеттері

Мырыш сульфиді (немесе мырыш сульфиді) – ZnS химиялық формуласы бар бейорганикалық қосылыс. Бұл мырыштың табиғатта кездесетін негізгі түрі, ол негізінен минералды сфалерит түрінде кездеседі. Бұл минерал әртүрлі қоспалардан әдетте қара болса да, таза материал ақ болып табылады және ол пигмент ретінде кеңінен қолданылады. Тығыз синтетикалық түрінде мырыш сульфиді мөлдір болуы мүмкін және ол көрінетін оптика мен инфрақызыл оптика үшін терезе ретінде пайдаланылады. ZnS екі негізгі кристалды түрде болады. Бұл дуализм полиморфизмнің мысалы болып табылады. Әрбір пішінде Zn және S нүктелеріндегі координациялық геометрия тетраэдрлік болып табылады. Тұрақты текше пішіні мырыш қоспасы немесе сфалерит ретінде де белгілі. Алтыбұрышты пішін минералды вурцит ретінде белгілі, бірақ оны синтетикалық жолмен де алуға болады. Сфалерит түрінен вурцит түріне өту шамамен 1020 ° C температурада жүреді.

Мырыш сульфиді, бірнеше ppm қолайлы активаторды қосқанда, күшті фосфоресценция көрсетеді. Бұл құбылысты 1893 жылы Никола Тесла сипаттаған және қазіргі уақытта катодты сәулелік түтіктерден рентгендік экрандар арқылы қараңғы өнімдерде жарқырауға дейін көптеген қолданбаларда қолданылады. Күміс активатор ретінде пайдаланылғанда, алынған түс ашық көк болады, максимум 450 нанометр. Марганецті қолдану 590 нанометр шамасында қызғылт сары-қызыл түс береді. Мыс ұзағырақ жарқырау береді және оның қараңғыда таныс жасыл жарқырауы бар. Мыс қосылған мырыш сульфиді («ZnS plus Cu») электролюминесцентті панельдерде де қолданылады. Ол сондай-ақ көгілдір немесе ультракүлгін сәулелермен жарықтандыру кезіндегі қоспаларға байланысты фосфоресценцияны көрсетеді.

Мырыш сульфиді инфрақызыл оптикалық материал ретінде де қолданылады, көрінетін толқын ұзындығынан 12 микрометрден сәл астамға дейін таратады. Оны оптикалық терезе ретінде жазықтықта пайдалануға немесе линзаға айналдыруға болады. Ол күкіртсутек газы мен мырыш буының

синтезі арқылы микрокристалды парақтар түрінде жасалады және бұл FLIR дәрежесі (Алға қарайтын инфрақызыл) ретінде сатылады, мұнда мырыш сульфиді сүтті-сары, мөлдір емес пішінде болады. Бұл материалды ыстық изостатикалық түрде басқан кезде (HIPed) Cleartran (сауда белгісі) деп аталатын суда мөлдір пішінге айналдыруға болады. Ерте коммерциялық формалар Irtran-2 ретінде сатылды, бірақ бұл атау қазір ескірді.

Мырыш сульфиді – кәдімгі пигмент, оны кейде сактолит деп те атайды. Мырыш сульфиді барий сульфатымен қосылса литопон түзеді.

Жұқа ZnS ұнтағы –жарықтандыру кезінде судан сутегі газын шығаратын тиімді фотокатализатор. ZnS синтезі кезінде күкірттің бос орындары енгізілуі мүмкін; бұл бірте-бірте ақ-сары түсті ZnS-ды қоңыр ұнтаққа айналдырады және жарықты сіңіру арқылы фотокаталитикалық белсенділікті арттырады.

Мырыш пен күкірт қоспалары пиротехникалық реакцияға түсіп, мырыш сульфидін қалдырады. Мырыш сульфиді әдетте басқа қолданбалы қалдықтардан өндіріледі. Типтік көздерге балқыту, шлак және маринадталған ерітінділер және т.б жатады.

Zns көптеген материалдарда доппинг үшін кеңінен қолданылады. Сонымен қатар түрлі түсті люминесценция алу үшін әртүрлі элементтермен легирлеу қабілетінің арқасында мырыш сульфиді люминофорлар катодтық сәулелік түтіктерде, радиолакациялық экрандарда және лампаларда кеңінен пайдаланылады.

Мырыш сульфидінің синтезі екі түрлі әдіспен олар, химиялық және физикалық алуға болады. Сонымен қатар химиялықтың өзіне біз гидротермиялық, бір реакторлы синтез, золь гель және т.б жатады. Ал біз осының ішінен гидротермалды синтез әдісін қарастырамыз [4].

1.2.2 Синтездеу әдістері

ZnO нанобөлшектерін синтездеудің ұсынылған әдістеріне бір компонентті әдіс, золь-гель түзілу, гидротермиялық процестер, бірлескен тұндыру, ультрадыбыстық сәулелену және микротолқынды сәулелену жатады.

ZnS нанобөлшектерін синтездеу екі әдістен тұрады, атап айтқанда физикалық және химиялық. Химиялық әдіс термиялық ыдырау әдістерін, микроэмульсияларды, золь гельдерін және т.б. қамтиды. Бұл әдістер жоғары реакция температурасын, көптеген органикалық еріткіштерді, жоғары пайдалану шығындары мен жабдық шығындарын және күрделі процесті бақылауды қажет етеді. Көптеген жағдайларда да осы әдіспен алынған бөлшектер кішкентай және түйіршіктерге оңай жабысады.

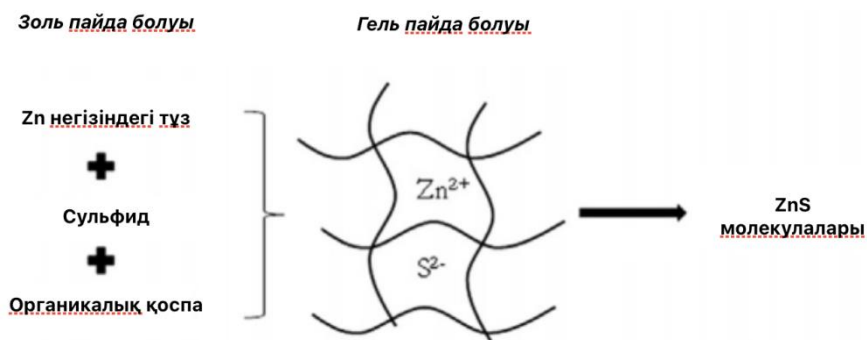
ZnS нанобөлшектерінің синтезін допинг әдісімен де жасауға болады. Оптикалық флуоресцентті орталықтармен легирленген ZnS нанобөлшектері көптеген жаңа физикалық қасиеттер мен қосымшаларды жасай алады. Кейбір материалдар флуоресцентті құрылғыларға, фосфорларға, оптикалық сенсорлық жарық шығарғыштарға және басқаларға қолданылады.

Сфалериттен алынған мырыш көздерін ZnS нанобөлшектерін алу үшін тиомочевинамен әрекеттесетін мырыш ацетаты және мырыш хлориді сияқты.

Золь-гель

Золь-гель қалыптау – нанобөлшектерден қатты материалдарды алу әдісі. Бұл әдіс мономерлерді коллоидты ерітінділерге айналдыруды қамтиды. Реагенттер ретінде металл негізіндегі алкоксидтер қолданылады. Золь-гель қосылыстарының түзілуінде әртүрлі категориялар бар, атап айтқанда золь және гель. Бұл әдіске әсер ететін факторлар-гель түзілуінің реакция уақыты, еріткіш пен рН жағдайлары, химиялық реагенттер және кальцинация кезіндегі температура. Бұл процесс бөлшектерді олардың мөлшерінің ұлғаюынан қорғайтын тұрақтандырғышты қажет етеді. Бұл әдісті қолданған кезде беті таза болуы керек екеніне назар аудару керек.

ZnS мөлшері мен формасы тұрақтандырғыштың молекулалық салмағын реттеу арқылы бақыланады. Мысалы, тұрақтандырғыш ретінде поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль және 500-ден 100000-ға дейінгі әртүрлі молекулалық массалары бар полиакрил қышқылы қолданылады. Осылайша әр түрлі өлшемдегі ZnS алынады. Төменде 1 суретте ZnS алу процесінің золь-гель схемасы келтірілген.



1 сурет - ZnS алу процесінің золь-гель схемасы [5]

Гидротермиялық әдіс

ZnS алу әдістері бар, атап айтқанда май фазасы әдісі және су фазасы әдісі. Гидротермиялық әдіс экологиялық таза сулы-фазалық әдісті білдіреді, өйткені ол суды еріткіш ретінде және бейорганикалық тұздарды реакцияға пайдаланады. Сондықтан операция қарапайым, реагент улы емес және арзан. Бұл әдіс кеңінен қолданылады және алынған кристалдар жоғары тазалық пен жақсы дисперсияға ие. Бұл әдістің артықшылығы- оның жоғары тұрақтылығы және аз ғана жылу беруді қажет ететін жылдам процесс.

Гидротермиялық әдіс ZnS бөлшектерін өндірудің тиімді әдістерінің бірі болып табылады. Бұл әдіс жоғары температурада және жоғары бу қысымында Сулы ерітінділерден алынған материалдарды кристалдануды қамтиды.

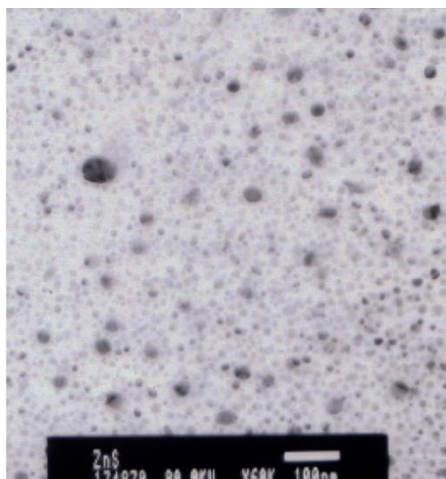
Теориялық тұрғыдан ол жоғары қысымды ыстық суда минералдардың ерігіштігіне байланысты монокристалды синтез ретінде анықталады. Құрылғы автоклав деп аталатын ауа өткізбейтін болат ыдыстан тұрады. Контейнерде сумен бірге келетін қоректік заттар бар.

Бұл әдіс ауа өткізбейтін қақпақтары бар болат цилиндрлерден жасалған автоклавтарды пайдаланады. Ол ұзақ уақыт бойы жоғары температура мен ішкі қысымды ұстап тұру үшін қолданылады.

Гидротермиялық әдіс оксидтер, сульфидтер, фосфаттар, цеолиттер және гауһар тастар сияқты бейорганикалық наноматериалдарды өндіруде де тиімді. Бұл әдіспен бөлшектердің мөлшері мен таралуы, фазаның біркелкілігі және материалдың морфологиясы жақсы бақыланады.

Бірлескен тұндыру

Бүрку әдісімен тұндыру және синтездеу әдістері сығымдау әдісімен қаптау үнемді әдістер болып саналады. Сонымен қатар, бұл әдіс қарапайым, өнімнің жоғары өнімділігімен ерекшеленеді және оны ауқымды өндіріс үшін пайдалануға болады. Өз зерттеулерінде Харви $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, аммоний сульфаты және тиомочевина реагенттерін 1:1,5:1,5 моль қатынасында пайдаланды. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ және аммоний сульфаты 50 мл тазартылған сумен араласады. Содан кейін қоспаға мөлдір металл кешені пайда болғанға дейін аммиак қосылады (рН 9,5 деңгейінде сақталады). Тиомочевина алдыңғы ерітіндіде ериді. Ерітіндінің үлгісі қоспаларды кетіру үшін тазартылған сумен және метанолмен жуылды.



1 сурет - Біріккен тұндыру әдісімен алынған ZnS нанобөлшектері [5]

Ультрадыбыстық сәулелену

Ультрадыбыстық толқындар әдеттен тыс қасиеттері бар жаңа материалдарды алу үшін кеңінен қолданылады және басқа әдістермен

салыстырғанда бетінің ауданы кішірек бөлшектердің пайда болуына әкелуі мүмкін.

ZnS нанобөлшектерін осы әдіспен ешқандай тұрақтандырғышсыз алуға болады. ZnO көзі ретінде Zn 2 сағат бойы су моншасында ультрадыбыстық сәулеленудің әсерінен S көзі ретінде Na₂S ерітіндісімен араластырылады. Реакция жүргізілгеннен кейін алынған өнім жуылып, төмен қысыммен кептіріледі.

Наноматериалдарды өндіру үшін ультрадыбыстық сәулеленуді қолдану өте қызықты зерттеу тақырыбына айналды. Бұл сонохимиялық әдістің қарапайымдылығына, жабдықтың төмен құнына және көп жағдайда кристалды фазада дайын материалды алуға байланысты. Ультрадыбыстық сәулеленудің химиялық әсері сызықты емес акустикалық құбылыстарға, әсіресе акустикалық кавитацияға байланысты, ол үш түрлі кезеңге бөлінеді, атап айтқанда көпіршіктердің пайда болуы, өсуі және жарылуы.

Ультрадыбыстық- бұл акустикалық мембранаға әсер еткенде пайда болатын ультрадыбыстық химиялық әсерлерге байланысты энергия мен зат арасындағы ерекше өзара әрекеттесу, соның ішінде белгілі бір жағдайларда адсорбцияланған түрде газ көпіршіктерінің пайда болуы, өсуі, тербелісі және құлауы. Газ көпіршіктерінің қысылуы кавитациядан туындайды, бұл қарқынды жергілікті жылуға, жоғары қысымға және қысқа қызмет ету мерзіміне әкеледі. Акустикалық кавитация дыбыстық энергияны шоғырландыру құралы ретінде қызмет етеді. Төтенше жағдайларда ол конденсация немесе гидролиз реакциясын жеделдетуі мүмкін. Кавитация кезінде құлаған көпіршіктер қарқынды қысқа мерзімді қызып кетуді, жоғары қысымды және қысқа өмір сүруді тудырады, сондықтан жоғары энергиялы химиялық реакцияларға ықпал етеді. Ультрадыбысты бірқатар қолдану химиялық реактивтілікті арттырады. Ультрадыбыстық сәулеленудің химиялық әсерлері сәулеленген ерітінділердің көптеген ерекше қасиеттерін анықтайды. Бұл экстремалды жағдайларда наноөлшемді металдарды, металл оксидтерін, металл сульфидтерін және басқа материалдарды алу үшін ультрадыбыстық сәулелену әдістері қолданылады. Соңғы бірнеше жылда ультрадыбыстық органикалық синтезде кеңінен қолданылады. Дәстүрлі әдіспен салыстырғанда бұл әдіс тиімдірек және реакцияны жоғары өнімділікпен, реакция уақытының аздығымен және ультрадыбыстық сәулеленудің жеңіл жағдайында жүргізуге болады.

ZnS нанобөлшектері Индукциялық қыздыру инертті газды буландыру технологиясын қолдану арқылы алынады. Сонымен қатар, ZnS нанобөлшектері ультрадыбыстық сәулеленудің әсерінен Na₂S ерітіндісімен араласқан. Алынған өнім жуылды және центрифугалау арқылы бөлінді, содан кейін кептірілді.

Микротолқынды сәулелену

ZnS нанобөлшектерінің синтезі микротолқынды сәулелену әдісімен жүзеге асырылуы мүмкін. Бұл әдістің артықшылығы-коммерциялық қол

жетімді прекурсорларды пайдалану, реакция уақыты қысқа, жұмыс температурасы төмен, қоршаған атмосфералық жағдайда өткізіледі, сонымен қатар өнімнің тазалығы жоғары, микротолқындар қосылыстардың иондану энергиясына қарағанда төмен кванттық энергияға ие, бұл шамамен $1,24 \times 10^{-6}$ - $1,24 \times 10^{-3}$ эв. Микротолқындар диэлектриктің қыздыру әсерін жасайды.

Қыздыру молекулалардың дипольдік моментінің жиілігі 2,45 ГГц болатын жоғары жиілікті электромагниттік сәулеленумен әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады. Су жоғары дипольдік моментке ие, сондықтан ол микротолқынды реакцияларда еріткіш ретінде кеңінен қолданылады.

ZnS жұқа қабықшалары көптеген физикалық және химиялық әдістермен синтезделеді, мысалы, бүрку пиролизі, электро тұндыру, металл-бу фазасының органикалық эпитаксиясы (MOVPE), золь-гель, магнетронды бүрку, бу фазасының химиялық тұндыруы (CVD), термиялық булану, молекулалық сәулелік эпитаксия (MBE), атом қабатының тұндыруы, импульсті лазерлік тұндыру (PLD), иондық қабаттың сериялық адсорбциясы және реакциясы (SILAR), бүрку және ваннадағы химиялық тұндыру технологиясы (CBD). Әдістердің әрқайсысының өзіндік артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Бүрку тұндыру әдісі вакуумдық жағдайларды немесе күрделі жабдықты қажет етеді. Бүріккіш Пиролиз және булану жоғары температураны қажет етеді, бұл стехиометрияны қиындатады. Кейбір процестер арқылы алынған кейбір жабындар үлкен аумақтарды өндеуге кедергі келтіретін және өндіріс шығындарын төмендететін өндіріс әдісіне қатысты мәселелерден басқа, жылуды немесе оптикалық өткізгіштікті жоғалтуға байланысты проблемалар бар.

CVD әдісі

ZnS жұқа пленкасын синтездеуге арналған CVD әдісі оның төмен құнына, қарапайымдылығына, төмен қуат тұтынуына, параметрлерін реттеудің қарапайымдылығына және үлкен аумақта төмен температурада тұндыру үшін пайдаланылуы мүмкін экономикалық қайталанатын әдіске байланысты қолайлы. Төмен температуралы тұндыру металл субстраттарды тотығудан қорғайды және мүмкін әр түрлі субстраттарда. Сонымен қатар, ерітіндіден химиялық тұндыру технологиясына негізделген CVD стехиометриялық ұсақ кристалды фазаларды алуға мүмкіндік береді. Құрамында субстраттар бар ерітіндіде CVD әдісі металл иондарының (M^{2+}) және сульфидті (S^{2-}) немесе селенидті (Se^{2-}) иондардың бақыланатын бөлінуіне негізделген. Комплекс түзуші осы әдісте M^{2+} окшаулауын бақылайды. Тұндыру эмбриондардың пайда болуынан басталады, уақыт өте келе пленканың қалыңдығы артқан сайын жалғасады және пленканың құрамдас иондарға бөлінуімен аяқталады. КБР қолданған буферлік қабат күн радиациясының электр энергиясына айналуының жоғары тиімділігін қамтамасыз ету үшін жұқа пленкалы күн батареяларында қажет.

Сонымен қатар, CVD әдісі өндіріс процесінде жұқа ZnS пленкасының жақсы қасиеттерін көрсетті. Гударзи аммиаксыз CVD технологиясын қолдана отырып, шыны субстратта өсірілген жұқа ZnS пленкаларының арқасында 70% - дан асатын жоғары өткізу қабілеттілігіне қол жеткізілді деп хабарлады. Накада мен Мизутани индий-галлий мыс селенидіндегі (CIGS) CBD-ZnS буферлік қабаты тиімділікті 18,1%-ға дейін арттырғанын хабарлады. Харискос және бірлескен авторлар CVD негізінде дайындалған ZnS/CIGS күн батареяларының тиімділігі 18,6% жоғары екенін көрсетті. CBD-Zn CIGS құрылғысының тиімділігін 20% - ға арттыра алады . CVD жұқа ZnS пленкаларын өндірудің бірқатар артықшылықтарына ие болса да, жұқа пленкаларды өндіру процесінде басқа факторларды мұқият ескеру қажет. CVD-дегі бақыланатын факторларға Zn көзі, S көзі, комплекс түзуші, Ph реттейтін агент, ваннаның температурасы, тұндыру уақыты және т.б. Барлық тиісті параметрлерді ескере отырып, біз CVD тұндыру кезінде реакция жылдамдығын субстратқа үздіксіз тұндыруды қамтамасыз ету үшін жеткілікті баяу жүретіндей етіп басқара аламыз, бұл сәтті CVD тұндыру процедурасының ең маңызды факторы болып табылады. CVD-ге әсер ететін параметрлердің әртүрлілігіне байланысты алдыңғы басылымдар CVD ZnS пленкаларының әртүрлі және қарама-қайшы қасиеттерін және оптикалық өткізу қабілеттілігін ультракүлгін және көрінетін аймақтарда көрсетті. Параметрлердің өзгеруі тұндырылған жұқа қабықшалардың соңғы химиялық және физикалық қасиеттеріне әсер етті.

ZnS жұқа пленкалары үшін CVD аспектілерін талқылау өте маңызды. Жұқа ZnS пленкаларын синтездеуге арналған сенімді CVD әдісінің арқасында жоғары электрлік қасиеттері бар қосылыстардың комбинациясы соңғы жылдары айтарлықтай технологиялық қызығушылық тудырған жаңа композициялық материалдарды ойлап табуға әкелді. Екінші фазаны қосу композициялық материалдың электрлік қасиеттерін едәуір жақсарта алады. Допинг қоспаларының аз пайызымен легирленген ZnS сонымен қатар әртүрлі мақсаттар үшін құрылымдық, оптикалық, электрлік және магниттік қасиеттерін өзгертеді. Бұл жұмыста біз CVD әдісімен алынған жұқа ZnS пленкаларының әртүрлі сипаттамаларына толық шолу жасаймыз. CVD көмегімен ZnS тұндыру кадмий сульфидінің (CdS) тұндыруына қарағанда күрделі процесс. Себебі ZnS ерігіштігі төмен (K_{sp}): 10-25 . Сондықтан ол Zn иондарының төмен концентрациясында тұнбаға түсуі мүмкін. Атап айтқанда, ZnS және/немесе ZnO бір уақытта тұнбаға түсуі мүмкін жағдайлар әлдеқайда кең. Біз ZnS қасиеттерін және CVD ZnS жұқа пленкаларын әзірлеудегі қазіргі тенденцияларды зерттеу туралы қысқаша шолудан бастаймыз. Әрі қарай, ZnS жұқа пленкаларының параметрлерін басқаруға арналған CVD әдісі қарастырылады, оның ішінде комплекс түзгіштің әсері, $[Zn]/[S]$ концентрациясының қатынасы, араластыру, ылғалдылық, тұндыру температурасы, тұндыру уақыты, ерітіндінің рН және Zn прекурсоры. CVD түзген жұқа ZnS пленкаларының құрылымдық, морфологиялық, электронды, оптикалық қасиеттері мен химиялық байланыстыру нәтижелеріндегі

байқалған айырмашылықтар қарастырылады. Сондай-ақ, жұқа ZnS пленкаларының оптикалық, электрлік және құрылымдық қасиеттерін жақсартуға үлкен қызығушылық тудырған легирленген иондары бар жұқа ZnS пленкаларын қолдану нәтижелері қарастырылады. ZnS жұқа пленкаларының CVD-ге параметрлердің әсерін зерттегеннен кейін олардың пайдалылығы, шектері және болашақ мүмкіндіктері зерттеледі.

Ваннаға химиялық тұндыру (CVD) арқылы алынған мырыш сульфидінің (ZnS) жұқа қабықшалары фотоника, далалық эмиссия құрылғылары, датчиктер, электролюминесцентті құрылғылар, оптоэлектрондық құрылғылар сияқты әртүрлі қолданбаларда жоғары көрсетті және күн батареяларының буферлік қабаттары ретінде өте маңызды. Өнеркәсіптік және зерттеу қолданбаларына арналған бұл жұқа жартылай өткізгіш пленкалар зерттеушілер арасында танымал. CVD өзінің қарапайымдылығымен, үнемділігімен, төмен қуат тұтынуымен, төмен температуралы ортамен үйлесімділігімен және үлкен аумақтарға қолданған кезде керемет біркелкілігімен тартымды. Дегенмен, CVD механизмі мен жұқа пленкалардың сапасына көптеген параметрлер әсер етеді [5].

Нанокұрылымды мырыш сульфидінің қасиеттері мен қолданылуы

Мырыш сульфидінің маңызды қасиеттері фото және электролюминесценция болып табылады. ZnS флуоресцентті құрылғыларға арналған ең жақсы флуоресцентті жартылай өткізгіш материалдардың бірі болып саналады. Люминесценция- бұл жылумен байланысты емес, бірақ зат сіңіретін энергияның оптикалық сәулелену энергиясына айналуынан туындаған жарық сәулесі. Қозу механизміне байланысты люминесценция бірнеше түрге бөлінеді, олардың арасында электро - және фотолюминесценция жартылай өткізгіш фотоникада жиі кездеседі. Фотолюминесценция әртүрлі толқын ұзындығындағы көрінетін жарықпен қозғалады, электролюминесценция материал арқылы электр тогы өткен кезде қозғалады (бұл электр энергиясы қызусыз немесе химиялық реакциясыз тікелей көрінетін жарыққа айналатын бірнеше мысалдардың бірі).

Мырыш сульфидінің электролюминесценттік қасиеттері бастапқыда монокристалдар мен ірі кристалды ұнтақтарды қолдану арқылы зерттелді. ZnS электролюминесценциясы магнит өрісінің температурасы мен қарқындылығына айтарлықтай тәуелді. Температураның жоғарылауымен электролюминесценцияның қарқындылығы артады. Бұл магнит өрісінің әсерінен жарқырауды қоздыру үшін қажетті бастапқы электрондардың генерациясының температураға тәуелділігіне байланысты. Үлкен кристалды ZnS электролюминесценттік қасиеттерін зерттеу нәтижелері ZnS негізіндегі жартылай өткізгіш нанокристалдар жаңа буын электролюминесцентті құрылғылар үшін перспективалы фосфор бола алатынын көрсетеді. Атап айтқанда, жұқа пленкалы нанокристалды жартылай өткізгіш жарық шығаратын диодтарды (LED) жасауда айтарлықтай жетістіктерге қол

жеткізілді. Жұқа пленкалы электролюминесцентті құрылғылар фосфор қабатынан (марганецпен легирленген мырыш сульфиді ZnS: Mn) және алюминий металл электроды мен шыны субстратқа бекітілген мөлдір ZnO электродының арасында орналасқан Si₃N₄ оқшаулағыш қабатынан тұрады.

Нанобөлшектердің люминесценциясын олардың мөлшері мен морфологиясын өзгерту арқылы басқаруға болады, сондықтан кванттық нүктелер мен басқа да жартылай өткізгіш ZnS нанокұрылымдары ылғалдылық датчиктерін, газ және химиялық сенсорларды, сондай-ақ биосенсорларды жасау үшін қолданылады. Бөлме температурасындағы ауаның салыстырмалы ылғалдылығын өлшеу үшін ZnS наноөткізгіштерінің қолданылуы көрсетілді. ZnS кеуекті наноөткізгіштерінің ылғалдылыққа жоғары сезімталдығы олардың ауадан ылғалды сіңіретін бетінің үлкен ауданына байланысты.

Алюминиймен легирленген мырыш сульфидінің нано сымдарының көмегімен ауаның салыстырмалы ылғалдылығын өлшеу бойынша зерттеулер жүргізілді [6].

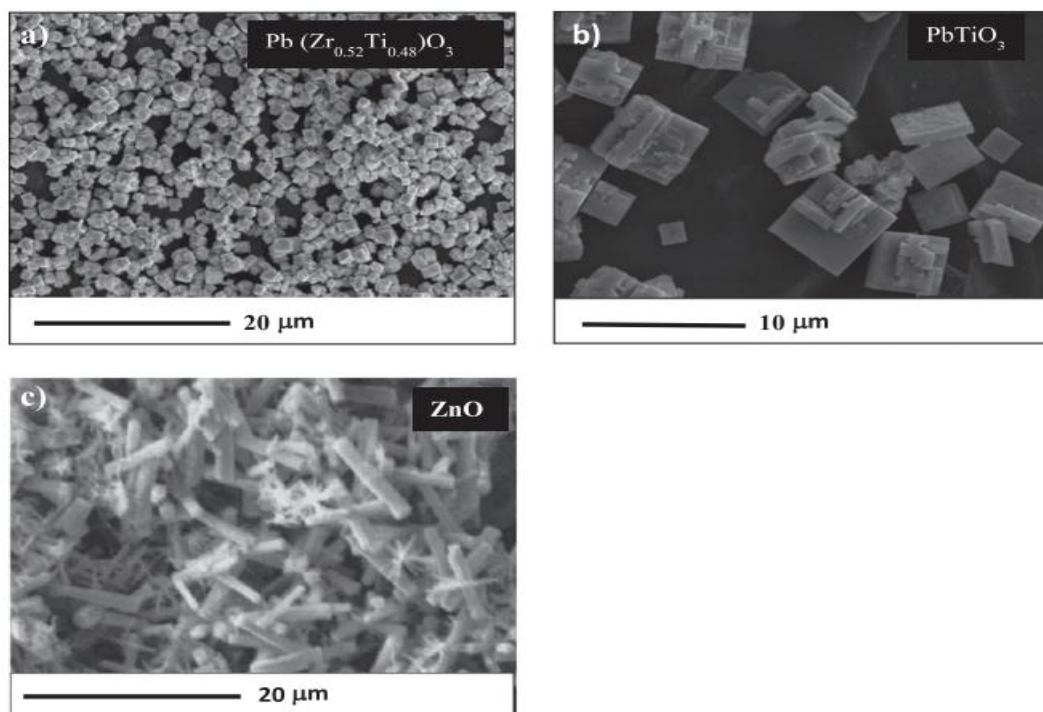
1.2.3 Гидротермалды синтез әдісі

Технологиялық дамуға, демек бөлшектер технологияларындағы сұраныстарға байланысты таралу және басқарылатын морфологиялар. Гидротермиялық синтез жоғары температурада ($T = 251\text{ }^{\circ}\text{C}$) сулы ортадағы ерітінділерден кристалдардың тікелей түзілуін қамтиды қысым (4100 кПа). Бұл әдісте ұнтақтар бақыланатын түрде ядроланады және өседі және кейіннен кристалданады. Бақыланатын өлшемі мен морфологиясы бар бөлшектер, сондай-ақ агрегация/агломерацияның төмен дәрежесі. Сонымен қатар, жабу бөлшектердің сипаттамаларын жақсарту немесе субстратқа жаңа функцияларды қосу үшін гидротермиялық синтезді қолдану арқылы бөлшектерге қол жеткізуге болады. Мұнда PbTiO₃ тромбоциттері BaTiO₃ бөлшектерімен қапталған. Басқарылатын материал сипаттамаларына мүмкіндік беруден басқа стехиометриямен гидротермиялық синтез төмен синтез температурасында жұмыс істеу, жылдам әрекет ету сияқты қосымша маңызды артықшылықтарды ұсынады. Және икемді үздіксіз немесе сериялық өңдеу, ірі өнеркәсіптік өндіріс, таза өңдеу жолдары және зиянды қоспалар органикалық еріткіштер. Бұған қоса, бұл процесте жоғары температурада күйдіру және фрезерлеу сияқты энергияны қажет ететін қадамдар қажет емес.

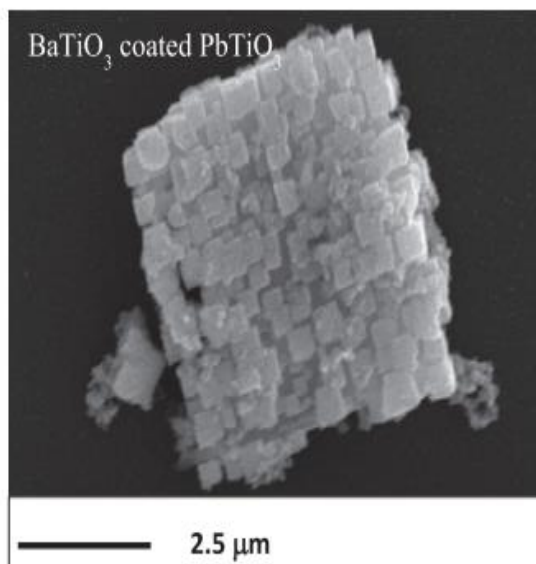
Демек, гидротермиялық синтезді жасыл және энергияны үнемдейтін процесс ретінде қарастыруға болады. Ұнтақтың синтезін бағалау алынған бөлшектердің сипаттамаларына сәйкес әдістер келтірілген. Соңғы уақытта гидротермиялық синтез жағдайларын дәл бақылау үшін әртүрлі синтез стратегиялары әзірленді. Көлемі, пішіні және құрамы бойынша синтезделген өнім сипаттамаларын бейімдейді. Бұл стратегиялар мыналардан тұрады органикалық қоспаларды, шаблондарды және субстраттарды пайдалану сияқты реакциялық жүйеге қатысты ішкі факторлар және сыртқы қоршаған ортаның әсері, соның ішінде, бірақ олармен шектелмей, микротолқынды

пештерді, электр өрісін немесе гидротермиялық кезде магнит өрісін пайдалану қажетті материалдардың құрылымдық формаларын алу үшін синтездеу. Мұндай әзірлемелер гидротермальды синтездің бұрынғы түрлеріне де ықпал етті және қазір гидротермиялық синтез гидротермиялық синтез ағашы ретінде бейнеленген көптеген әртүрлі формаларда қолданылды. Соңғы екі онжылдықта гидротермиялық синтез ұнтақ материалдардың бірегей синтезін алу үшін негізгі синтез әдісі болды. Олардың физикалық сипаттамаларын бейімдеу арқылы қасиеттер.

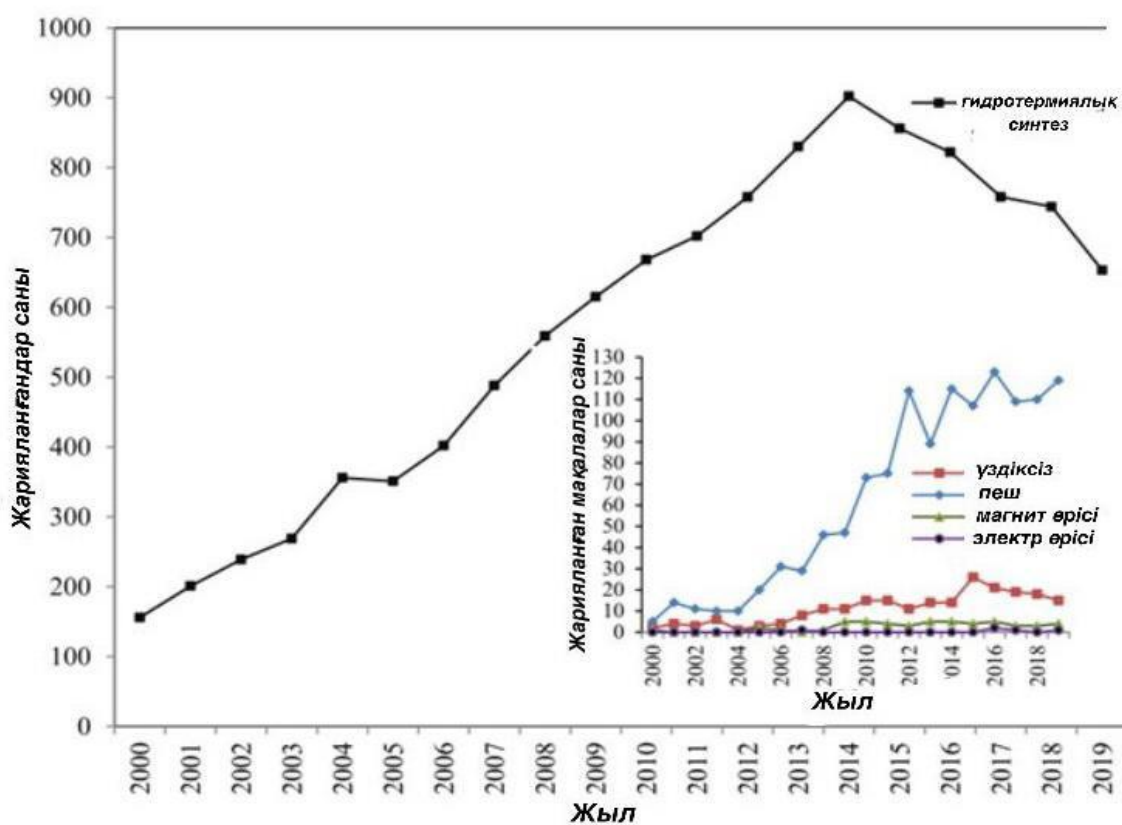
Осы жарияланған мақалалардың ішінде үздіксіз гидротермиялық синтез туралы көбеюі өте керемет. Жақында ғалымдар бейорганикалық материалдарда өндіріс үшін жылдам үздіксіз гидротермиялық әдістерді қолдану мүмкіндігін көрсету үшін ынталы жұмыс жасады. Үздіксіз гидротермиялық синтез арқылы әртүрлі наноматериал өндіруді кеңейтуге болады.



3 сурет - Гидротермиялық әдіспен синтезделген әртүрлі морфологиясы бар әртүрлі оксид бөлшектерінің сканерленген электронды микроскопиялық суреттері: (a) текше $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ бөлшектері, (b) пластинка тәрізді $PbTiO_3$ бөлшектері және (c) таяқша тәрізді ZnO бөлшектері [7]



4 сурет - BaTiO₃ қапталған PbTiO₃ тромбоциттерінің сканерленген электронды микроскопиялық кескіні [7]



5 сурет - 2000 жылдан бастап әр жылдағы гидротермиялық синтез бойынша жарияланымдар саны. Деректер Web of Science сайтынан жинақталған [7]

Гидротермиялық және синтездік негізгі сөздерді қолдану арқылы синтез салыстырмалы жоғары температурада органикалық еріткіштермен сулы емес ерітіндіде жүреді, оны солвотермиялық синтез деп атайды.

Спирттер, гликольдер (яғни этиленгликоль, диэтилен) сияқты еріткіш түріне негізделген солвотермиялық синтездің әртүрлі формалары баргликоль, триэтиленгликоль) немесе олейламин. Мысалы, гликольдер кезінде солвотермиялық әдіс гликотермиялық синтез деп аталады. Этиленгликоль немесе 1,4-бутандиол сияқты еріткіштер ретінде пайдаланылады.

Гидротермиялық және синтездік негізгі сөздерді қолдану арқылы синтез салыстырмалы жоғары температурада органикалық еріткіштермен сулы емес ерітіндіде жүреді, оны солвотермиялық синтез деп атайды.

Гидротермиялық және солвотермиялық жүйелерде жабық контейнер (реактор немесе автоклав) немесе жоғары қысымды автоклав қолданылады. Автоклаптағы қысым толтыру көлеміне байланысты (әдетте ең жоғары толтыру көлемі процесс қауіпсіздігін қамтамасыз ету үшін автоклав сыйымдылығының 70% құрайды). Көп жағдайда реакторлар металл болып табылады, мысалы, тот баспайтын болат немесе тефлон немесе қорытпа төсемдері бар жоғары берік қорытпалар. Тефлон кірістірулері әдетте қолданылады 2001 °С және 20 МПа синтез шарттарына дейінгі автоклавтар, өйткені олар қышқылдық және сілтілі ортамен салыстырғанда инертті шыны және кварц кірістері. Тефлонды температурада қолданған жағдайда, тефлон жылжып кетуі мүмкін және бұл қажетсіз мәселелерді тудыруы мүмкін. Мұндай жағдайларда платинадан, алтыннан немесе күмістен жасалған түтіктері бар жоғары берік қорытпалы автоклавтар сияқты басқа балама материалдар пайдаланылады. Автоклав корпусын коррозиялық еріткіштерден немесе ингредиенттерден қорғау үшін гидротермиялық синтез тәсілдері қолданылады. Гидротермиялық синтез процесінде ұнтақтың қажетті сипаттамаларына жету үшін бірнеше қадамдарды қарастыру қажет.

Кез келген материалды синтездеуді бастамас бұрын синтезделетін материалдардың табиғатын және олардың күтілетінін білу керек қасиеттерін анықтау немесе тізімдеу керек. Материалдың бөлшектерін оңтайландыру немесе бақылау үшін олардың қасиеттерін түсіну өте маңызды.

Материалдық қасиеттерді химиялық қасиеттер, физикалық қасиеттер, коллоидтық қасиеттер, электрондық қасиеттер, және оптикалық қасиеттер жатады. Фазалық тепе-теңдік және ерігіштік сияқты маңызды химиялық қасиеттер фазалық тазалықты бақылау үшін қажет. Кристалл құрылымы мен тепе-теңдік кристалдық пішіні сияқты қасиеттер физикалық қасиеттерді белгілейді. Кристаллографиялық жазықтықтың беттік энергиясы бөлшектердің морфологиясын бақылау үшін маңызды. Коллоидтық қасиеттерге беттік топтар, гидрофильдік, изоэлектрлік нүкте, Гамакер тұрақтысы және т.б жатады. Және олар бөлшектердің дисперсиясын бақылау үшін пайдалы.

Күтілетін ұнтақтың сипаттамалары қандай?

- Бөлшекті материалдардың қасиеттері мен өнімділігін бақылай алатын ұнтақ сипаттамалары стехиометрия, фазалық тұрақтылық, өлшем болып табылады. Фазалық тұрақтылықты, фазалық дамудың комбинаторлық жолдарын белгілеуге, қолдануға болады. Еріту және фазалық өзгерістер бағаланады және аса қанығу дәрежесі, ерітінді рН және температураны қолдану керек.

- Бөлшектердің мөлшерін бақылауға, аса қанығу деңгейін бақылауға, ядроларға қол жеткізуге болады.

- Бөлшектерге, беттік тепе-теңдікке, комплекс түзуші агентке және беттік электростатикалық ерекшеліктерге морфологиялық бақылау жағдайында гидротермиялық синтез кезінде маңызды рөл атқарады. Агрегацияны болдырмау үшін бөлшектердің беттік зарядын және өзара әрекеттесуін бақылау керек. Энергияны, Ван дер-Ваальсты және поляризациялық күштерді және органикалық адсорбаттарды ескеру керек. Гидротермиялық әдіс стехиометрия көмегімен материалдың сипаттамаларын бақылауға мүмкіндік береді. Сондықтан бұл әдіс жиі таңдалады.

Силикаттар, цеолиттер, оксидтер, керамика, металдар, қорытпалар, композиттер және т.б. сияқты әртүрлі наноматериалдарды синтездеу немесе өндіру үшін қосұлы. Гидротермиялық синтез, бөлшектердің өлшемі және морфологиясы бар сипаттамаларын кең ауқымда өңдеуге болады. Мысалы, пластиналарды немесе текшелерді монокристалл тәрізді қасиеттері бар материалдарды қалыптастыруға бағыттауға болады, мысалы анизотропты қасиеттері бар текстуралы керамикалық композиттер.

Сулы ортадағы материалдың беттік және коллоидтық химиясы

Су экологиялық қауіпсіз материал және басқа органикалық еріткіштерге қарағанда арзанырақ, сондықтан оны пайдалануда кеңінен қолданылады. Органикалық еріткіштермен салыстырғандағы гидротермиялық синтез Франк (1978) судың физикалық және химиялық қасиеттерін қорытындылады. Бұл деректер және басқа да физикалық қасиеттер суға дейін 100° С және 1000 МПа жақсы белгілі. Жоғары температура мен қысым жағдайында автоклавта судың тығыздығы, беттік керілуі және тұтқырлығы төмен болады, нәтижесінде иондық және молекулалық ұтқырлық айтарлықтай жоғары болады қоршаған орта жағдайларына қарағанда. Сондықтан, судың еріткіш қасиеттері жоғары температура мен қысымда айтарлықтай өзгерді. Температураның жоғарылауынан туындаған судың иондануының жоғарылауына байланысты иондық немесе химиялық ерімейтін бейорганикалық материалдардың реакциялары жоғары температура мен қысымда гидротермиялық жағдайда жоғарылауы мүмкін. Гидротермиялық синтездің тағы бір маңызды мәселесі судағы материалдардың беттік және коллоидтық химиясын түсіну болып табылады. Металл оксиді негізіндегі ұнтақтарды суға батырған кезде бөлшектерде беттік заряд пайда болады.

Ерітінді рН ең маңызды шешім болып табылады және беттік зарядты өзгерту үшін пайдалануға болатын мүмкіндік. Механизм кем дегенде сәйкес келмейтін еріген металл гидролизін қамтиды. Әсіресе, соңғы механизм аралас металдар (көбейту) оксид жүйелері үшін өте маңызды. Сондықтан ұнтақты прекурсорлық ерітіндіден түрлендіру немесе тұндыру – сулы ортада қайта кристалдану кезінде катион арасындағы коллоидтық өзара әрекеттесулерге байланысты әрбір компоненттің стехиометриясын сақтау үшін концентрация бақылауда болуы керек. Мұнда жуу кезінде шамадан тыс Zn^{2+} еру тұндырылған Zn_2SnO_4 фазасы стехиометрияны бақылауда қиындық тудырады. Сулы жүйедегі ерігіштік – рН диаграммаларын бағалау. Ерігіштік-рН диаграммасын бағалау металл тұздарының еру-реципитация тәртібін түсінудің тағы бір маңызды мәселесі болып табылады. Концентрацияға, ерітіндінің рН және температураға байланысты. Суспензиялы бөлшектер ерітіндіде ерігенде, еру қайта кристалдану байқалады және соның салдарынан ерітіндіде бөлшектер тұнбаға түседі. Бастаудың ерігіштік шегі металл оксидінің тұздары және материалдардың ерігіштігі реакция ерітіндісіндегі рН мен концентрацияға байланысты өзгереді және кейіннен олар әсер етеді. Осылайша, ерігіштік-рН диаграммасын бағалау катиондардың сәйкес бастапқы концентрациясын таңдауға көмектеседі. Мысалы, Zn^{2+} ерігіштігі Sn^{4+} ерігіштігінен жоғары болғандықтан; жету үшін біздің бұрынғы зерттеулерімізде стехиометриялық Zn_2SnO_4 бөлшектер, артық Zn^{2+} (яғни, $Zn^{2+}/Sn^{4+} \approx 2,4 / Sn^{4+} \approx 2,0$) жүйеге қосылуы керек. Суда шекті ерігіштік жағдайында минерализаторлар, мысалы, рН суда ерігіштігін арттыру үшін реттегіш агенттер (мысалы, қышқылдар немесе негіздер) немесе комплекс түзуші агенттерді қосуға болады. Материалдарды бастау кезінде ерігіштігі жоғары және сулы ортада еру қайта кристалдануды бақылауда қиындықтар бар. Екінші жағынан, гидротермиялық синтезде барий титанаты немесе гидроксипатит сияқты кейбір материалдар жиі сумен байланысты тор ақауларын немесе нашар стехиометрияны көрсете алады. Мұндай жағдайларда суды біріктіру мәселесі туындауы мүмкін синтез шарттарын реттеу арқылы немесе сусыз еріткіштермен солвотермиялық өңдеуді қолдану арқылы жеңуге болады.

Термодинамика және кинетикалық айнымалылар гидротермиялық синтезді, демек, түпкілікті өнімді басқаратын негізгі параметрлер болып табылады. Сондықтан бұл айнымалылар гидротермиялық синтезге дейін материалдар жүйесі үшін егжей-тегжейлі бағалануы керек. Термодинамикалық процестің айнымалылары әрекеттесуші заттар мен қоспалардың концентрациясы болып табылады. Бұл параметрлер реакторға да, кристалдану кинетикасына да әсер етеді.

Кристалл морфологиясы мен өлшемін өзгертуге болады. Кристалдардың өлшемін және фаза тазалығын бақылауға болады. Масса тасымалдау процесі және химиялық реакциялардың кинетикасы әдетте температураның жоғарылауымен шамасы артады. Гидротермиялық ерітіндінің кинематикалық тұтқырлығы шамамен бір ретті болғандықтан газ фазасына қарағанда сулы

ортадағы шама төмен. Нәтижесінде гидротермиялық синтез жағдайлары жылдам өтуге мүмкіндік береді. Тасымалдау және жоғары еріту жылдамдығы синтездің жоғары дәрежеде өтуіне әсерін тигізеді. Тұтқырлыққа қысымның әсері тек критикалық нүктелерден жоғары болғандықтан маңызды.

Термодинамикалық айнымалылар қажетті морфология мен өлшемді бақылауға қол жеткізу үшін шектелсе, термодинамикалық емес айнымалылар араластыру сияқты біркелкілік пен бөлшектердің түзілу процесін бақылауды жақсарту үшін қолдануға болады. Алдыңғы зерттеулер гидротермиялық синтез кезінде бөлшектердің морфологиясын өзгерту үшін араластыру жылдамдығын өзгертуге болатынын көрсетті. Концентрация мен температура градиенттерінен немесе төмен қыздыру жылдамдығынан туындауы мүмкін сегрегация мәселелерінің алдын алуға болады.

Іс жүзінде, гидротермиялық әдіс арқылы әдеттегі ұнтақ синтезі әдетте таңдауды қоса алғанда төрт маңызды кезенді қамтиды. Мысалы, прекурсор, преципитация және гель түзілуі, қажетсіз түрлердің жойылуы және гидротермиялық реакциялар. Гидротермиялық синтезде еріген тұздардың судағы ерітіндісі, қатты заттардың судағы дисперсиясы сияқты прекурсорлардың көптеген түрлері бар. Металл тұздары, мысалы, нитраттар, хлоридтер, сульфаттар, ацетаттар және т.б сулы ортада ерігіштігі бар және әдетте бастапқы материал ретінде пайдаланылады. Қымбат емес прекурсорлық қосылыстар, оңай химиялық заттар және өнімді қалыптастыру үшін таза әрекеттесетін қосылыстар қажет. Мысалы, ретінде металл тұздарын таңдағанда бастапқы материал ретінде синтезделген ұнтақтардың тазалығына, мөлшеріне және морфологиясына бөлінген иондардың рөлін ескеру қажет. Өнімнің ақылға қонымды өнімділігін қамтамасыз ету үшін прекурсорлардың әртүрлі түріне арналған егжей-тегжейлі ұсынылған мүмкіндіктеріне көңіл бөлген жөн.

Бұрынғы зерттеулердің бірінде прекурсорлық түрдің морфологияға әсері гидротермиялық жолмен синтезделген ZnO бөлшектері ZnCl₂ және Zn(NO₃)₆H₂O прекурсорлары арқылы бағаланды. Онда бар ZnO бөлшектерінің гидротермиялық синтезі кезінде бөлшектердің өлшемі мен ZnO кристалдарының морфологиясы әсер ететіні көрсетілген. Классикалық нуклеацияның өсуі немесе Оствальд сияқты өсу механизмдерінің өзгеруіне әкелетін прекурсор түрі және бастапқы концентрациясы өзгеруі байқалады.. ZnCl₂ прекурсоры ретінде пайдаланылған кезде классикалық нуклеациямен морфология тәрізді агрегацияланған эллипсоидты таяқша пайда болды. Ерітінділер мен дисперсияларға қоса, прекурсорлар ретінде гельдер немесе зольдер сияқты тұндырылған аралық формалар жиі пайдаланылады. Гель түзілуіне біртекті жауын-шашын немесе тікелей соққылы жауын-шашын арқылы қол жеткізуге болады. Біртекті жауын-шашын техникасында рН біркелкі өзгеруіне байланысты жауын-шашын біртекті болады. Ерітінді, мұнда гексаметилентетрамин сияқты біртекті тұндыру агенттері қыздыру немесе пайдалану арқылы белсендіріледі. Екінші жағынан, тікелей соқтығысты тұндыру әдісінде ерітіндіге қышқылдарды немесе негіздерді тікелей қосу

нәтижесінде атмосфералық жауын-шашын әсер етеді. Ерітіндідегі рН өзгеруі әлдеқайда біркелкі болғандықтан, гель құрылымы әдетте тікелей жауын-шашынға қатысты біртекті болады. Дегенмен, тікелей соққы жауын-шашын оңай қолданылатын және жоғары молярлық деңгейлерде қолдануға болады, ал біртекті жауын-шашын салыстырмалы түрде төмен болғанда ғана жарамды.

Гидротермиялық синтезде ұнтақ материалдардың химиялық тазалығы жоғары тазалықтағы прекурсорлардан басталатындықтан жоғары болады. Кристалдану процестері кезінде өсіп келе жатқан кристаллиттер өсу ортасындағы қоспаларды қабылдамайды. Сондықтан иондар сияқты қоспалар металл тұздарынан немесе рН реттейтін агенттермен бірге жүйеден жойылады деп күтілуде. Алайда, олардың кейбіреулері арасындағы коллоидтық әрекеттесулердің арқасында бөлшектердің бетіне адсорбциялануы мүмкін (бөлшектер мен қазіргі иондар). Синтез ұнтағының жоғары тазалығы тамаша физикалық қасиеттерді және жоғары алу үшін мақсат бола алады. Материалдың өнімділігі, металдан келетін қажетсіз түрлерді жою үшін екі сатыдағы гидротермиялық синтезді қарастыру керек. Гельді тікелей беруді қамтитын бір сатылы гидротермиялық синтезді қолданудың орнына рН реттелетін сумен жуу арқылы тұздар жоғарыда дайындалған және оның үстіңгі қабаты гель мен үстіңгі затты бөлмей автоклавқа жіберіледі. Мысалы, гидротермиялық әдіс арқылы тазалығы жоғары Zn_2SnO_4 ұнтағы рН реттелетін сумен аниондарды жою арқылы синтезделді.

Транзисторлық арналар үшін жұқа пленка жасау үшін керамикалық мақсатты өнімділікті жақсарту керек. Синтез прекурсорларының, минерализаторлардың және органикалық заттар, комплекс түзуші агенттер, беттік белсенді заттар немесе адсорбаттар сияқты қоспалардың сорттары материал сипаттамаларын жұмыс жасау үшін көбірек орын ұсынады. Минерализаторлар бейорганикалық немесе органикалық қоспалар болып табылады және олар жиі қолданылады. Бұдан басқа, бөлшектердің дисперсиясын немесе бақылауын ынталандыру үшін қолданылатын басқа қоспалар бар. Беттік белсенді заттар және органикалық адсорбаттар бөлшектердің агрегациясын болдырмайды. Жақында шолу мақаласында Ши және т.б. пайдалануын көрсетті. Гидротермиялық синтездің төрт тәсілі (яғни, органикалық қоспалар көмегімен, органикалық қоспалар және шаблонсыз, шаблондармен және гидротермиялық синтез кезінде бөлшектердің өлшемін және морфологиясын тиімді бақылау үшін субстраттың көмегімен гидротермиялық синтез әдісі) бар.

Гидротермиялық процесс кезінде ұнтақ синтезі прекурсорларды пайдалануды қамтиды. Мұндай прекурсорлар зольдер, гельдер немесе суспензиялар болуы мүмкін. Мұндай прекурсорларды ұнтаққа айналдыру *in situ* түрлендіру немесе еріту реципитация механизмдері арқылы жүзеге асуы мүмкін. Біріншісі, прекурсордың сипаттамалары ұнтақ сипаттамаларын белгілей алады, ал соңғы механизмде прекурсор толығымен ерітіледі, содан кейін ұнтақ түрінде тұнбаға түседі. Сондықтан бұл кезде прекурсорлық сипаттамалар ұнтаққа тікелей берілмейді. Сондай-ақ, жоғарыда айтылғандай,

механизмдерге қарамастан, ұнтақты қалыптастыру әлі де кинетикалық болуы мүмкін екенін атап өткен жөн және прекурсордың химиялық сипаттамаларымен бақыланады, мысалы, иондардың бөліну жылдамдығы, аз еритін аралық фазалардың түзілуі және т.б. прекурсордың түрі мен концентрациясы, ZnO кристалдарының морфологиясына еритіндінің рН деңгейі де әсер етеді және сілтілі КОН, NaOH немесе NH₄OH сияқты еритінділер. Мысалы, Подлогар және т.б. Нәтижесінде ZnO морфологиясы бар екенін әртүрлі пішіндер мен кристалдардың өлшемдеріне жауын-шашыннан кейін NaOH еритіндісімен суспензияның рН-ын өзгерту арқылы қол жеткізуге болады. Бастапқы еритінділердегі Zn²⁺/OH иондарының қатынасына байланысты таяқша тәрізді кристалдардан тұратын таяқшалар немесе тармақталған шоғырлар болды. Таза Zn(OH)₂ гидротермиялық өңдеуден кейін Zn²⁺/OH иондарының 2,5 ең жоғары қатынасында байқалды, ал жапырақ тәрізді ZnO кристалдар еритіндіден тұнбаға түседі және тек еріген Zn(OH)₂ есебінен Zn²⁺/ төмендету арқылы іріленеді. OH ион концентрациясы және сфалерит тәрізді ZnO ең төменгі Zn²⁺/OH қатынасында 0,1 тұнбаға түседі.

Ұнтақтың соңғы сипаттамалары, атап айтқанда мөлшері мен морфологиясы тікелей нуклеация және өсу кинетикасымен анықталады. Классикалық нуклеация және өсу теориясына сәйкес, катион концентрациясы саны артады ядролардың қанығуы мен нуклеация жиілігінің жоғарылауына байланысты артады, демек, бөлшектердің мөлшері азаяды. Алайда, егер кейбір ядролар өмір сүру үшін тым кішкентай, олар ериді және қанығу деңгейін жоғарылатады, осылайша басқа салыстырмалы түрде үлкенірек ядролар өседі. Мұндай өсу процесі Оствальдтың пісуі деп аталады. Мұндай жүйелерде бөлшектердің мөлшері катион ретінде ұлғаяды және концентрациясы артады. Гидротермиялық жүйелер үшін катиондардың критикалық концентрациясы бар екендігі көрсетілген. Оствальдтың пісуімен сипатталған механизм төмен концентрацияларда тиімді болса, классикалық нуклеация және өсу теориясы жоғары концентрацияларда тиімді. Температураның, рН, қысымның, басқа иондардың концентрациясының және әсер етуі мүмкін барлық басқа өңдеу параметрлерінің функциясы болып табылады. Ұнтақ құрамдас бөліктерінің, атап айтқанда катиондардың ерігіштігі және т.б. SnO₂ гидротермиялық синтезі үшін 0,1 М құрады.

Өсу процесі гидротермиялық синтез кезінде бөлшектердің соңғы мөлшерін анықтайды. Өсу қарқыны диффузиямен бақыланады немесе интерфейс реакциясы арқылы байқалады. Өсу механизмін LSW (Лифшиц, Слэзов және Вагнер) теориясы арқылы анықтауға болады, мұнда мұндағы, $r - t$ уақытындағы бөлшектердің орташа мөлшері; r_0 – бөлшектердің орташа бастапқы радиусы; k – жылдамдық тұрақтысы; t – өсудің рұқсат етілген уақыты; және n – механизмді сипаттайтын тұрақты. Егер $n = 2$ болса, өсу интерфейс реакциясымен бақыланады, ал $n = 3$ болса, диффузия жылдамдығын реттеу механизмі болып табылады. Өйткені механизмді анықтау өңдеу параметрлерін өңдеуге мүмкіндік береді.

Барлық жақсы дамыған өнеркәсіптік процестер сияқты, гидротермиялық синтезді ең қолайлы және кеңінен қолданылатын ұнтақтардың біріне айналдыру жүзеге асырылып келеді. Өнеркәсіп бойынша синтез әдістері, критикалық функция ретінде өнім мен оның сипаттамаларын болжау мүмкін болуы керек. Көптеген сынақтар мен қателер түріндегі эксперименттерді қажет етпестен параметрлерді өңдеу мүмкін емес. Бұған термодинамикалық және кинетикалық әсерлер ұнтақ сипаттамаларында маңызды рөл атқаратын гидротермиялық процестерді модельдеу арқылы ғана қол жеткізуге болады. Сондықтан, көп зерттеушілер гидротермиялық синтезді модельдеуге қатысты, осылайша ол негізгі бөлшектер синтезінің бірі болады. Алғашқы әрекеттерде гидротермиялық синтез болжау үшін идеалды шешімдерге арналған термодинамикалық критерийлер негізінде модельденді. Зерттелетін жүйелер үшін фазалық тұрақтылық диаграммалары қолданылады. Алайда, бері прекурсорлардың концентрациясы және сәйкес ұнтақ шығымы мұндай фазалық тұрақтылық диаграммаларымен көрсетілмеген және фазаның жауып-пашынына қол жеткізу үшін нақты синтез шарттарын көрсететін кірістілік диаграммаларын пайдалану керек. Фазалық тұрақтылық және кірістілік диаграммалары келесі термодинамикалық модель негізінде есептеледі.

Термодинамикалық түрде алынған фазаның тұрақтылығы мен кірістілік диаграммалары соңғы фазадағы концентрацияның, температураның және қысымның рөлін, сондай-ақ прекурсор түрінің ұнтақтың соңғы сипаттамаларына әсерін түсіну үшін өте маңызды болғанымен құны, кинетикалық факторлармен басқарылатын гидротермиялық реакция жылдамдығы, бөлшектердің мөлшері және морфологияның дамуы сияқты басқа да құбылыстар бар. Сондықтан, термодинамикалық модельдеуден басқа, реакция жылдамдығын болжай алатын кинетикалық модельдер, бөлшектердің өлшемі мен морфологиясын дамыту керек. Термодинамикалық модельдер жетілген және олардың болжамы жоғары болғанымен кейбір нақты жүйелердің мүмкіндіктері сәтті көрсетілді және кинетикалық модельдер әлі жетілмеген, сондықтан олар әлі де жетілдіру қажет. Тиісінше, инженерлік гидротермиялық реакциялардан кейінгі фазалық тұрақтылық және кірістілік диаграммалары қызықтыратын материалдар үшін белгіленген. Гидротермиялық тәжірибелер есептелген диаграммаларды сынау және растау үшін эксперименттерден кейін өңдеудің айнымалы фазалық карталарын жасауға болады және оларды болжау үшін пайдалануға мүмкіндік береді [7].

2. ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Қолданылған төсеніштерді тазалау сатысы

Гидротермиялық синтез -100°C жоғары температурада және 1 атмосферадан жоғары қысымда сулы ерітінділерде өтетін жабық жүйелердегі физика-химиялық процестерді пайдалана отырып, әртүрлі химиялық қосылыстар мен материалдарды алу әдісі. Гидротермалды синтез әдісі химиялық бу фазасының химиялық тұндыруына және физикалық әдістерге қарапайым және арзан болуына байланысты осы әдіс таңдалды. Гидротермалды синтез әдісі арқылы мырыш сульфиді жұқа қабықшасын өсіру үшін, тәжірибелік жұмыста алдымен хромпик ерітіндісін дайындап аламыз. Ол үшін азот қышқылы мен калий карбонаты керек болады. Шыны кремний төсенішті 1 қасық азот қышқылы 1 қасық калий карбонатын дистелденген суға салып, хромпик ерітіндісін дайындап аламыз. Шыны кремний төсеніштерін майсыздандыру 70°C 30 минутта дистелденген суда қайнаттық.



6 сурет-Хромпик ерітіндісін дайындау барысы. Азот қышқылы және калий карбонаты

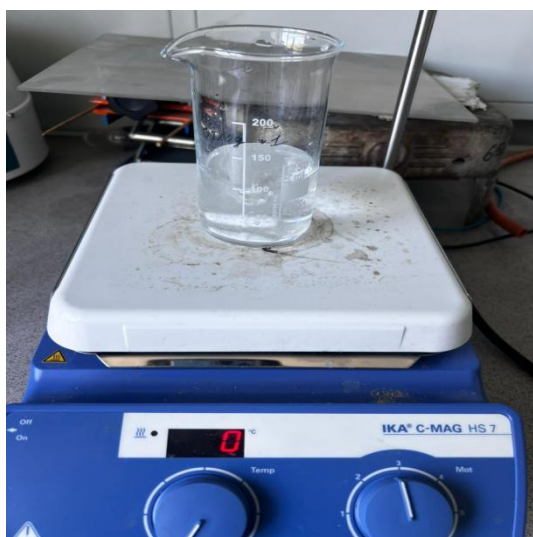
Хромпик ерітіндісінен шыны кремний төсеніштерін алып дистелденген суға саламыз. Дистелденген суда 1-2 минут 2-3рет шайып аламыз. Дистелденген суда жоғары дәрежеде шаямыз.



7 сурет-Дистелденген суда шыны төсеніштерін тазалау процесі

Жұмыс кезінде төсеніш тефлон ұстағыштарындағы ыдыстың қабырғаларына тігінен орналастырып, суға саламыз. Плиткаға бетін жауып, 90° С қойып қоямыз. Дистелденген суда 1-2 минут шаямыз. Тәжірибе келесі сатысында 25 мл аммиак пен 25 мл перикс дистелденген 100° С температурада тазалау процесі жүргізілді.

Ерітіндіні қайнату сатысы



8 сурет-Тиомочевина мен мырыш ацетатын магнитты араластырғышта араластыру

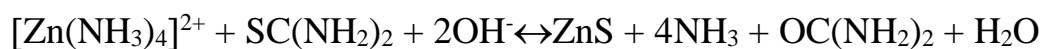
Гидротермалды синтез әдісі арқылы төсеніш бетіне мырыш сульфидінің жұқа қабықшаларын өсіру үшін бізге белгілі концентрациямен алдымен ерітінді жасап аламыз. Ерітінді дайындап алу үшін бізге төмендегідей қосындылар керек болады. Мырыш сульфидін негізіндегі үлгіні синтездеу процесі үшін, мырыш ацетаты($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)= 183,478 г/моль, конц: 0,2М. тиомочевина $(NH_2)_2CS$ = 76,12 г/моль, конц 0,6 дистелденген су керек болады. 3,6 г мырыш ацетатына 100 мл су, 4,5 тиомочевинаға 100 мл су құйып, магнитті араластырғышта араластырамыз.



9 сурет-Қайнату процесі

Ерітіндіні 85 градуста 3 сағат кептіруге жібереміз. Қайнатуға жіберіп болған соң, кептіру процесі жүреді. Кептіру процесі 1сағат 100 градуста пеште жүзеге асады.

Мырыш сульфиді химиялық өзара әрекеттесу нәтижесінде пайда болады, оны келесі теңдеу арқылы көрсетуге болады:



10 сурет-Кептіріп алынған төсеніштер

Сканерлік электрондық микроскоп (СЭМ) – үлгі бетінің бейнесін үлкейтіп (микрометрден аз) алуға мүмкіндік беретін құрылғы. Сканерлік электрондық микроскоптардың негізгі міндеті – өнеркәсіптік вакуумға орналастырылған зерттелетін үлгіге электрондардың шағын шоғырымен (метрдің 1 миллиондық үлесінен аз) әсер ету есебінен бейнелерді алу. Қазіргі уақыттағы СЭМ ауқымды диапазонда, жуықтап алғанда 10 краттан 1000 000 кратқа дейін үлкейтіп көрсете алады.

СЭМ көптеген салаларда қолданылады: физика, электроника, биология, фармацевтика, материалтану және т.б. СЭМ көптеген салаларда қолдану себебі оның қарапайымдылығы, тиімді ақпарат беретіндігі, қолдануға ыңғайлылығында және әмбебаптылығында.

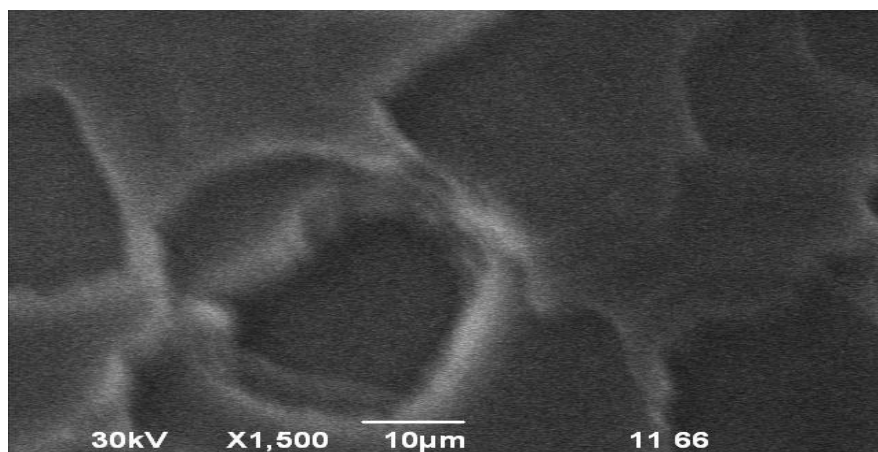
Тәжірибиенің келесі сатысында кептіріліп алынған кремний шыны төсеніштерін СЭМ бейнесінде морфологиясын зерттейтін боламыз. Төменде 11-суретте кремний шыны төсеніштерін 3-ші ретті зерттеу нәтижесінің көрінісі көрсетілген.

2.2 ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУЛЕРДІҢ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

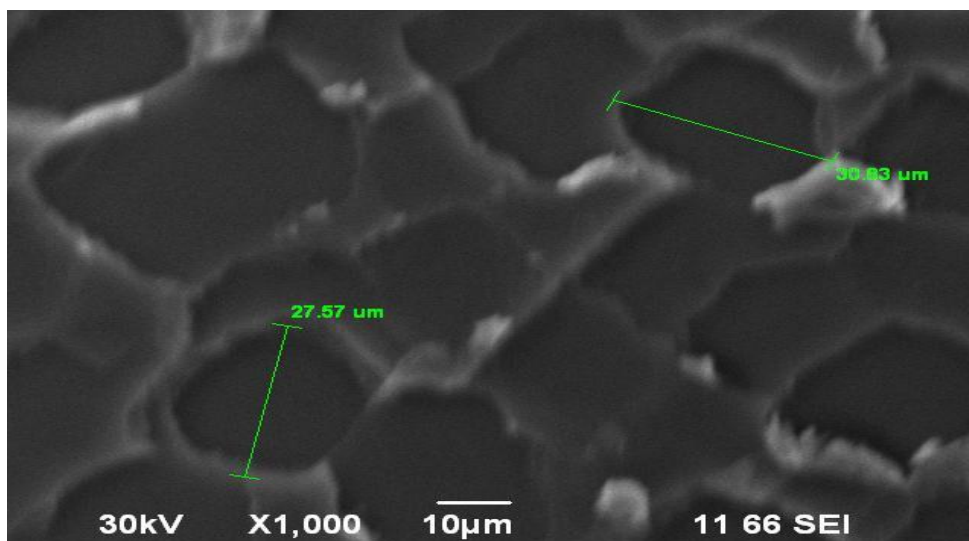
Тәжирибиелік қорытындылардан синтез жасалып алынған үлгінің морфологиясы элементтердің концентрациясына қатысты екені дәлелденді. Мырыш сульфидінің морфологиясын зерттеу үшін Quanta 200i 3D СЭМ құрылғысы қолданылды.

1 кесте – Синтез кезінде алынған нәтижелер

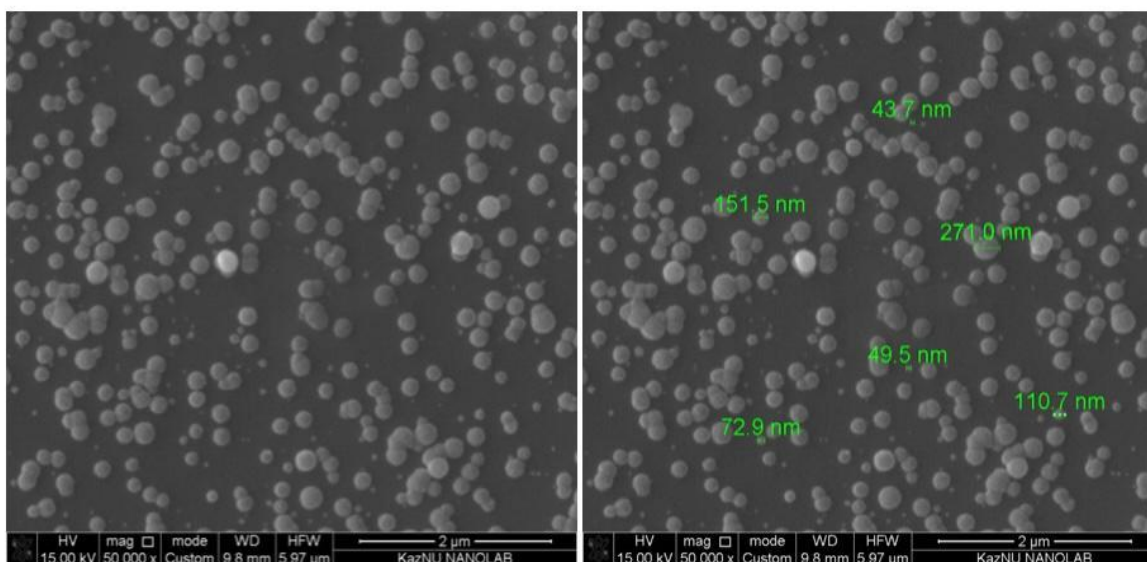
Үлгі нөмері	Концентрациясы, М	Уақыт t, сағат	Температура t, °С	pH	Көлемі, мл
№1	0,2 М (Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O)	3	85	5	100
	0,6 М ((NH ₂) ₂ CS)				



11 сурет-№ 3- үлгі, ZnS қабықшасының СЭМ бейнесі



12 сурет- №4 –ші үлгі тиокарбамид негізінде алынған мырыш сульфиді қабықшасының СЭМ бейнесі



13 сурет – №5.(Zn(CH₂COO)₂ және тиокарбамит негізінде алынған мырыш сульфидінің қабықшасының СЭМ микробейнесі

Кремний және шыны материалдардағы ZnS пленкаларын синтездеу кезінде материалдың бетінде пайда болатын бөлшектер сфералық пішінге ие болды. №5 үлгідегі 13-суреттегі СЭМ микросуретінде ZnS наносфераларының өлшемдері 43,7нм-ден 271нм-ге дейінгі диапазонда екенін көруге болады. Синтез уақыты 85 °С температурада 3 сағатты құрады. №4 үлгідегі РН мен температураның өзгеруі айтарлықтай өзгерістерге әкелмеді, бірақ температура 95°С-қа дейін көтерілгенде, шар пішіндерінің өлшемдері үлкейгенін байқауға болады. Бұл температура көтерілген кезде олардың мөлшерінің ұлғаюын көрсетеді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Дипломдық жұмыста мырыш сульфидінің қасиеттері, қолданылуы, синтездеу әдісіне тоқталдық. Синтездеу әдісі ретінде гидротермалды синтез әдісі таңдалды. Бұл әдістің артықшылығы, төмен шығынды, сулы ортада жоғары температураны қажет ететін, улы әдіс емес. Хромпик ерітіндісінде майсыздандыру үшін, калий карбонаты мен азот қышқылы қолданылды. Шыны кремний төсеніштерін майсыздандыру 30 минутта 70° С температурада жүзеге асырылды. Келесі сатысында дистелденген суда тазалау процесі орындалды. Дистелденген суда кремний шыны төсеніштерін 1-2 минут 2-3 рет тазалап алынды. Жұмыс кезінде төсеніш тефлон ұстағыштарындағы ыдыстың қабырғаларына тігінен орналастырып, 90° С температурада 30 минутқа қойдық. Келесі сатысында тиомочевина мен мырыш ацетатын қосып, ерітінді дайындап, магнитты араластырғышта араластырылды. Ерітіндіні 3 сағатқа 85° С қайнатуға жібердік. Қайнатуға жіберіп болған соң, пеште кептіру процесі 1 сағат 100° С орындалды. Кептіріп алынған кремний шыны төсеніштері СЭМ-ға жіберілді. Гидротермалды әдіс арқылы кремний шыны төсеніштеріндегі ZnS қабықшаларының морфологиясы СЭМ және құрылымдық қасиеттері зерттелінді. Зерттеу барысында параметрлер ауысқан кезде сәйкесінше нәтиженің түрленгенін байқадым. Яғни ондағы параметрлерге: концентрация, температура, уақытқа тікелей қатысты екенін көрдік. 100 градус температурада 3 сағат бойы синтездеген кезде өлшемдері өскенін байқай аламыз. Температура жоғарылаған сайын сәйкесінше өлшемі өскенін байқадық. Реагенттердің көлемін 50 мл етіп алғанда мырыш сульфидінің қабықшасының өте жіңішке өскенін 30,83 мкм, 100 мл етіп алғанда 271 мкм дейін өскенін көре аламыз.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ZnS-Мырыш сульфиді
СЭМ-сканерлеуші электрондық микроскоп
ZB-текше мырыш
WZ-алтыбұрышты вюрцит
Cds-кадмий сульфиді
(Zn(CH₃COOH)₂, 2H₂O)-мырыш ацетаты
ZnSO₄, 7H₂O-амоний сульфаты
(CH₃CSNH₂-тиоацетамид
MOVPE-органикалық эпитакция
CVD-фазаның химиялық тұндыруы
MBE-сәулеләк эпитакция
PLD-лазерлік тұндыру
(NH₂)₂CS)-тиомочевина
LED-сәуле шығаратын диодтар
BaSO₄-барий сульфаты
CIGS -кадмий индий галлий селен

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 → Lai, C.; Lu, M.; Chen, L. Metal sulfide nanostructures: Synthesis, properties and applications in energy conversion and storage.// J. Mater. Chem. 2012, 22, 19–30.
- Trukhanov, S.V.; Bodnar, I.V.; Zhafar, M.A. Magnetic and electrical properties of $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ solid solutions.// J. Magn. Mater. 2015, 379, 22–27.
- Bodnar, I.V.; Jaafar, M.A.; Pauliukavets, S.A.; Trukhanov, S.V.; Victorov, I.A. Growth, optical, magnetic and electrical properties of $\text{CuFe}_{2.33}\text{In}_{9.67}\text{S}_{17.33}$ single crystal.// Mater. Res. Express 2015, 2, 85901.
- 2 → Schrier J., Demchenko D.O., Wang L.-W. Optical Properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe Heterostructures for Photovoltaic Applications // Nano Lett. 2007. V. 7. № 8. P. 2377–2382
- Dimitrova V., Tate J. Synthesis and Characterization of Some ZnS-Based Thin Film Phosphors for Electroluminescent Device Applications // Thin Solid Films. 2000. V. 365. P. 134–138
- 3 → Roy P., Ota J.R., Srivastava S.K. A New Route for Preparing Crystalline ZnS Thin Films by Chemical Bath Deposition Method and Its Characterization // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 1912–1917
- 4 → Violas, A.F.; Oliveira, A.J.N.; Teixeira, J.P.; Lopes, T.S.; Barbosa, J.R.S.; Fernandes, P.; Salomé, P.M.P. Will ultrathin CIGS solar cells overtake the champion thin-film cells? Updated SCAPS baseline models reveal main differences between ultrathin and standard CIGS.// Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2022, 243, 111792. [CrossRef]
- Nakamura, M.; Yamaguchi, K.; Kimoto, Y.; Yasaki, Y.; Kato, T.; Sugimoto, H. Cd-Free $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. // IEEE J. Photovolt. 2019, 9, 1863–1867.
- Kato, T.; Wu, J.L.; Hirai, Y.; Sugimoto, H.; Bermudez, V. Record Efficiency for Thin-Film Polycrystalline Solar Cells Up to 22.9% Achieved by Cs-Treated $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$. // IEEE J. Photovolt. 2019, 9, 325–330.
- 5 → Zhang, and M. Yu, One-pot Synthesis and Characterization of ZnS Nanoparticles in The Mixed Surfactant System.// Material Chemical Physics, 197-202. (2014).
- YJ. Yang. One-pot Synthesis of Reduced Graphene Oxide Zinc Sulfide Nanocomposite at Room Temperature for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid.// Sensors and Actuators B: Chemical: 750-759 (2015).
- Y. W. Ni, PbS Microcrystals with a Magic-square-like Structure Prepared by a Simple Hydrothermal Method.// Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 41(9): 885-888 (2004).
- R. Xie, Y. Li, X. Zhang, and H. Liu, Synthesis, Structure, Optical Properties, and Band Gap Tuning of Fe: ZnSe Colloidal Nanocrystal. Chemical Engineering Journal, 249, 42-47 (2014).

F. Dong, et al., Size Controllable Hydrothermal Synthesis of ZnS Nanospheres and The application in Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. //Material Letter: 59-63 (2013).

S. Ummartyotin, and Y. Infahsaeng, A Comprehensive Review on ZnS: from Synthesized to an Approach on Solar Cell.//. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 55: 17-24 (2016).

G. Li, et al., One-pot Synthesis of Monodispersed ZnS Nanospheres with High Antibacterial Activity. Journal of Materials Chemistry, 20: 9215-9219 (2010).

6 → S.I.Sadovnikov, A.I.Gusev, A.A.Rempel. Poluprovodnikovye Nanostrukturny Sul'fidov Svintsa, Cadmiya i Serebra. (Semiconductor Nanostructures of Lead, Cadmium and Silver Sulfides).//. (Moscow: Fizmatlit, 2018)

N.Verma, A.K.Singh, N.Saini. Sensing Bio-sens. Res., 15, 41 (2017)

S.Tarish, Y.Xu, Z.Wang, F.Mate, A.Al-Haddad, W.Wang, Y.Lei.//. Nanotechnology, 28, 405501 (2017)

Y.Zhao, X.We, N.Peng, J.Wang, Z.Jiang. Sensors, 17, 1235 (2017)

J.S.Hu, L.L.Ren, Y.G.Guo, H.P.Liang, A.M.Cao, L.J.Wan, C.L.Bai. Angew. Chem., Int. Ed., 44, 1269 (2005)

T.Nakada, M.Mitzutani. Jpn. J. Appl. Phys., 41, 165 (2002) 176. M.Bredol, M.Kaczmarek. J. Phys. Chem. A, 114, 3950 (2010) 177. J.S.Steckel, P.Snee, S.Coe, J.P.Zimmer, J.E.Halpert, P.Anikeeva, L.Kim, V.Bulovic, M.G.Bawendi. Angew.//. Chem., Int. Ed., 45, 5796 (2006)

J.Lim, S.Jun, E.Jang, H.Baik, H.Kim, J.Cho. Adv. Mater., 19, 1927 (2007)

7 → A. Mergen, E. Tektas, G. Karakoc, M. Gunduz, CFI Ceram Forum Int. 80 (2003) 40–45. X.H. Sun, Chin. //Mod. Chem. Ind. 11 (1996) 24–26.

Wulf VB. U.S.Patent.1991; 5, 034, 056. Y.F. Zhou, M.C. Hong, Y.Q. Xu, B.Q. Chen, C.Z. Chen, Y.S. Wang, J. Cryst. Growth 276 (2005) 478–484.

J.B. Chang, P.X. Yan, Q. Yang, J. Cryst. Growth 286 (2006) 184–187.

Y.M. Tian, Y.P. Guo, M. Jiang, Y. Sheng, B.L. Hari, G.Y. Zhang, et al., Mater. Lett. 60 (2006) 2511–2515. X.X. Shi, M. Li, H. Yang, S.P. Chen, L.J. Yuan, K.L. Zhang, et al.,//. Mater. Res. Bull. 42 (2007) 1649–1656. J. Li, S.P. Xia, S.Y. Gao, Spectrochim. Acta 51A (1995) 519–532. W. Zhao, X.Y. Song, Z.L. Yin, C.H. Fan, G.Z. Chen, S.X. Sun, Mater. Res. Bull. (in press). [10] L. Suber, I. Sonodi, E. Matijevic, D.V. Goia, J. Colloid Interface Sci. 288 (2005) 489–495.

ГИДРОТЕРМАЛДЫ СИНТЕЗДЕУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН ZnS ЖҰҚА ҚАБЫҚШАЛАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ

С.З. Абдуллаева, Ж.А. Досымханова, Г.С. Миталиева

Satbaev University, Алматы қ., Қазақстан

Бұл жұмыста гидротермалды әдіспен синтездеу арқылы мырыш сульфидінің (ZnS) морфологиясы бақыланатын жұқа қабықшалары алынды. Гидротермалды синтездеу әдісі меңгеріліп, алу технологиялары мен режимдері анықталды. Технологиялық параметрлерді реттей отырып, синтезделген ZnS үлгілерінің морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен, кристалдық құрылымы рентгенді құрылымдық талдау көмегімен, жұтылу және өткізу спектрлері оптикалық спектроскопия арқылы зерттелді.

In this work, thin films were obtained, controlled by the morphology of zinc sulfide (ZnS) by synthesis by hydrothermal method. Methods of hydrothermal synthesis are mastered, technologies and modes of production are defined. The morphology of the synthesized ZnS samples with the adjustment of technological parameters was studied by scanning electron microscopy, using x-ray structural analysis of the crystal structure, absorption spectra and transmission through optical spectroscopy.

Түйін сөздер: Мырыш сульфиді, гидротермалды синтез, сканерлеуші электрондық микроскоп, рентгенді құрылымдық талдау, спектрофотометр.

Key words: Zinc sulfide, hydrothermal synthesis, scanning electron microscopy, x-ray diffraction, spectrophotometer.

Қазіргі таңда ғылым мен техниканың дамуына бейорганикалық заттардың алатын орны ерекше. Атап айтсақ, бейорганикалық заттар болып табылатын жартылай өткізгіш (ЖӨ) негізіндегі материалдар алынады. ЖӨ материалдардың қасиеттерін бақылау $A^{II}B^{VI}$ тобындағы қосылыстар үшін өте маңызды. $A^{II}B^{VI}$ тобы негізіндегі материалдарды алуға басты қызығушылық – қабықшаларды алу процесі қарапайым және арзан болып келеді. Сондай-ақ бұл топтағы қосылыстар және олардың негізіндегі қатты ерітінділерге деген қызығушылық олардың электрлік, фотоэлектрлік және оптикалық қасиеттеріне байланысты. Бұл топтың негізіндегі материалдардың аз зерттелуі және ақаулық әрекеттесу процестерін басқарудың күрделі болуына байланысты әр түрлі материалдарды жасап шығаруда әлі күнге дейін орнын таппай келеді [1].

Синтезделген мырыш сульфидінің нанөлшемді қабықтарының морфологиясы және құрылымы пайдаланылған компоненттердің концентрациясы, температурасы және өзара әрекеттесуі сияқты синтез параметрлеріне тікелей тәуелді.

Синтез нәтижесінде процесс параметрлерін бақылау арқылы мырыш сульфидінің мөлдір, біртекті тұтас қабықшалары алынды. Бір өлшемді ZnS қабықшаларын өсіру кезінде субстрат бетінде пайда болған нанобөлшектер сфералық пішінге ие болғаны атап өтілді. 80°C температурада 3 сағат бойы синтезделгенде, ZnS наносфераларының өлшемдері 43,7 нм-ден 271 нм-ге дейін болды. Температура 95°C-қа дейін көтерілгенде, сфера пішіндерінің өлшемдері 49-дан 306 нм-ге дейін болды бұл температура көтерілген кезде олардың мөлшерінің ұлғаюын көрсетеді.

Рентгендік құрылымдық талдау нәтижелері үлгілердің құрылымы поликристалдарға, яғни сфалерит түріндегі мырыш сульфидінің құрылымына сәйкес келетінін көрсетті. Бұл мырыш пен күкірт атомдары бір-бірімен тығыз байланысты текше торды құрайды деп болжайды. Температура жоғарылаған сайын үлгілер поликристалды күйден кристалды күйге ауысады.

ПАЙДАЛЫНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1 Юрий Шретер, Юрий Ребане, Валерий Зыков, Валерий Сидоров, Широкозонные полупроводники // *Наука. Ленинградское отделение*, 2001.

2 Мидерос Мора Даниэль Алехандро, Оптические свойства соединений $A^{II}B^{VI}$ с изоэлектронной примесью кислорода с позиций теории непересекающихся зон: на примере системы ZnS-ZnSe // Москва, 172 с.