

М.Э. Дәуренбек¹, А.А. Бакибаев²¹Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Томская область, Россия

(E – mail: 1mdaurenbek@mail.ru, 2bakibaev@mail.ru)

Исследование микроструктуры комплексного соединения сульфида ZnIn

Аннотация. В настоящее время получение новых неорганических материалов на основе синтеза сульфидов является магистральным и весьма перспективным направлением. Это объясняется явной потребностью общества в высокочувствительных, быстродействующих, а также экономически привлекательных материалах для различных отраслей науки и техники. К числу подобных материалов относится сульфид ZnIn уже нашедший различное практическое применение.

В данной работе изложены методики синтеза сульфидного материала. По разработанным методикам осуществлён синтез указанного сульфида. Произведён анализ полученного материала на энергодисперсионном спектрометре Quantax 70, позволяющий проводить рентгеновское картирование, элементный анализ по линии и мультиэлементный анализ в точке. Выявлены специфические особенности микроструктуры этого материала, характер поверхности его структурных элементов.

Полученные результаты позволяют предсказывать многие физико – химические свойства комплексных соединений сульфидов и судить об их изменениях при различных воздействиях. Познание особенностей микроструктуры такого материала, а также понимание сложных процессов, влияющих на его свойства является непременным условием при создании новых материалов на основе сложных сульфидов.

Ключевые слова. Сложный сульфид, методика синтеза, микроструктура, мультиэлементный анализ, качественный и количественный анализ, спектральный анализ.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-132-3-61-72>

Введение. На сегодняшний день получение новых неорганических материалов на основе синтеза сульфидов является магистральным и весьма перспективным направлением. Это объясняется явной потребностью общества в высокочувствительных, быстродействующих, а также экономически привлекательных материалах для различных отраслей науки и техники. Кроме того усложнение атомного состава алмазоподобных веществ путём легирования различными элементами обеспечивает расширение круга полупроводниковых материалов и открытие новых физических явлений. К числу подобных материалов принадлежит и обширный класс тройных соединений типа АПВ2ПС4IV. Одним из таких соединений является смешанный сульфид цинка и индия уже нашедший различное практическое применение [1-6].

Материалы и методы. Образцы получены методом химического осаждения из водных сред. Этот метод перспективен так как относительно дешёв, прост, удобен, не требует сложного оборудования.

В данной работе использовалась тиомочевина $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, а также кристаллические соли металлов: азотнокислый индий 4.5-й водный $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ и хлорид цинка ZnCl_2 . Исходные растворы готовились на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709-72.

Выделен смешанный сульфид ZnIn по ниже разработанным методикам.

Методика 1.

К 100 см³ 0,1М раствора нитрата индия добавлялся 0,1М раствор хлорида цинка объёмом 100 см³. В полученную смесь растворов вносился аммиак до pH = 9. Затем в 1-ом способе до-

бавлялся 1М раствор тиомочевины объёмом 50 см³, а во 2-ом способе 1,75М раствор тиомочевины того же объёма. Полученная взвесь нагревалась до 90 - 100°С и кипятилась в течение нескольких часов. По окончании синтеза полученный осадок жёлтого цвета отфильтровывался, промывался несколько раз дистиллированной водой и сушился при комнатной температуре в течение 24 часов.

Методика 2.

К 100 см³ 0,1М раствора нитрата индия добавлялся 0,1М раствор хлорида цинка объёмом 100 см³. Затем, как и в методике 1, к полученной смеси растворов добавлялся в 1-ом способе 1М раствор тиомочевины объёмом 50 см³, во 2-ом способе – 1,75М раствор указанного объёма. Полученная взвесь кипятилась до твёрдой фазы. По окончании синтеза полученный осадок жёлтого цвета отфильтровывался, промывался несколько раз дистиллированной водой и сушился при комнатной температуре в течение 24 часов.

Одним из важных факторов, определяющих свойства материала является их микроструктура т.е. размер и форма частиц и микроагрегатов, тип структурных связей и их взаимная ориентация. В микроструктуре также отражено влияние разных физико-химических факторов на процессы структурообразования. Таким образом, микроструктура является как бы «изображением» условий образования того или иного материала.

Для изучения поверхности и элементного состава образцов использовался энергодисперсионный спектрометр Quantax 70, позволяющий проводить рентгеновское картирование, элементный анализ по линии и мультиэлементный анализ в точке.

Результаты и обсуждения.

На рисунке 1 представлены общие микрофотографии, где зафиксирована микроструктура полученного смешанного сульфида при различном увеличении по 1-ой методике (способ 1).

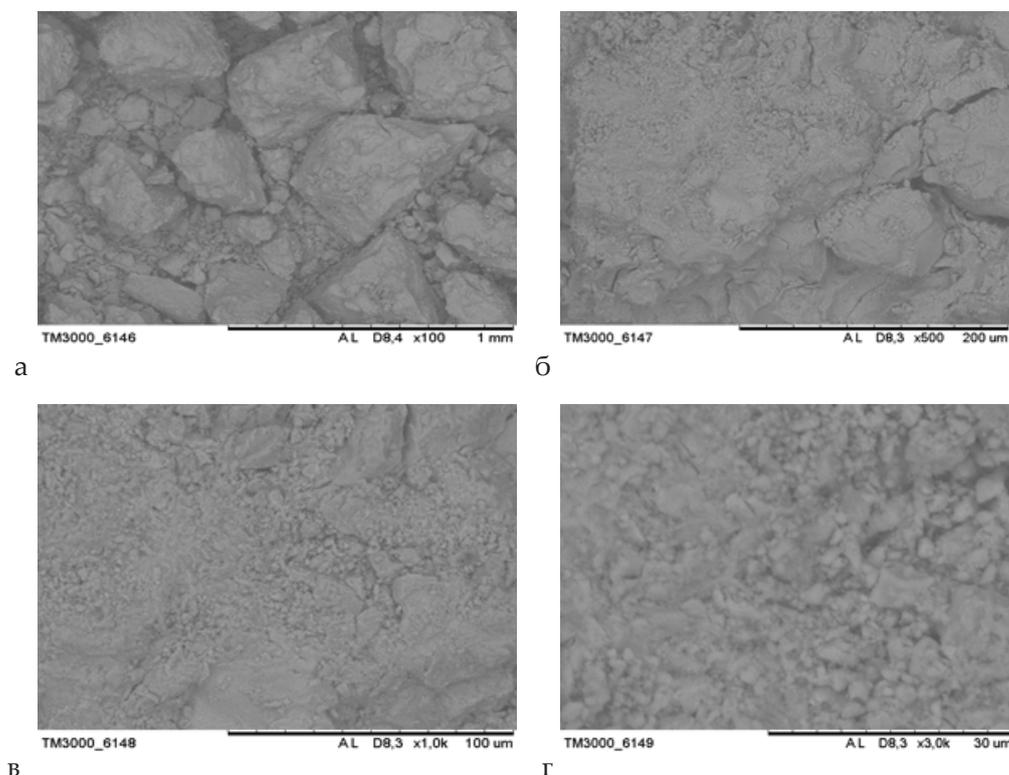


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности образца смешанного сульфида при различном увеличении: а – × 100; б – × 500; в – × 1,0к; г – × 3,0к

Определён элементный качественный и количественный состав микроструктуры образца, изображённого на рисунке 1 в. Мультиэлементный анализ в точке проводили в разных обла-

стях поверхности образца, в круге. Результаты представлены на рисунке 2. В таблице 1 приведены результаты мультиэлементного анализа в точке.

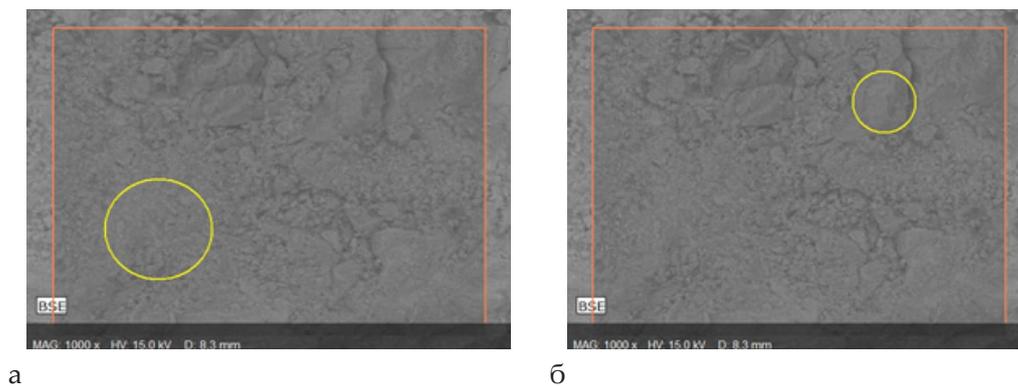


Рисунок 2 - Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении × 1000: а – в 1-ой точке; б – во 2-ой точке

Таблица 1 – Результаты количественного элементного анализа образца

№	El AN	Series	Unn C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
1	2	3	4	5	6	7
Point №1 / Point №2						
1	O	K-series	13,01 / 17,39	13,38 / 19,41	41,61 / 50,41	1,9 / 2,7
2	In	L-series	53,75 / 42,79	55,26 / 47,76	23,95 / 17,29	1,6 / 1,3
3	S	K-series	12,99 / 15,51	13,35 / 17,31	20,73 / 22,44	0,5 / 0,6
4	Zn	K-series	17,52 / 13,91	18,01 / 15,52	13,71 / 9,86	0,6 / 0,5
Total			97,27/89/61	100,00 / 100,00	100,00 / 100,00	

На рисунке 3 приведены электронные микрофотографии поверхности образца по линии при увеличении × 1000: а – область распределения элементов на поверхности образца; б – данные линейного распределения элементов.

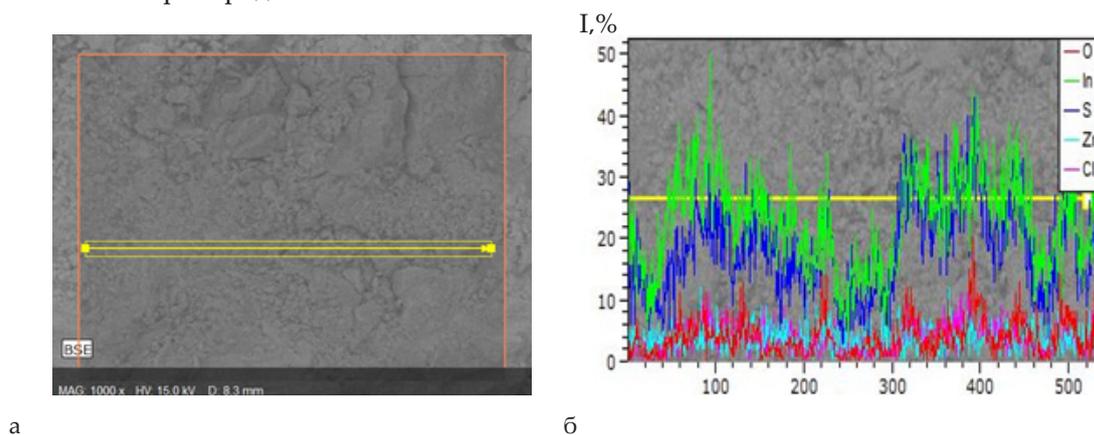


Рисунок 3 - Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении × 1000: а – область распределения элементов на поверхности образца; б – данные линейного распределения элементов.

На рисунке 4 представлены: *а* - электронная микрофотография элементов образца и *б* - спектр распределения элементов в образце.

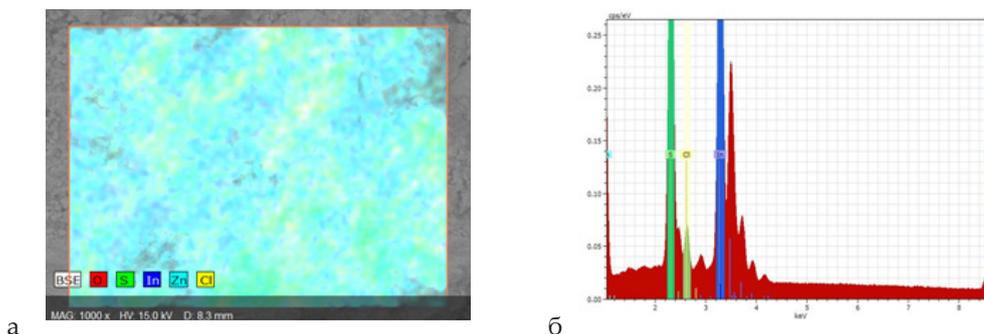


Рисунок 4 - Электронные микрофотографии при увеличении $\times 1000$:
а - элементов в образце; *б* - спектр распределения элементов образце

На рисунке 5 представлены общие микрофотографии, где зафиксирована микроструктура полученного смешанного сульфида при различном увеличении по 1-ой методике (способ 2).

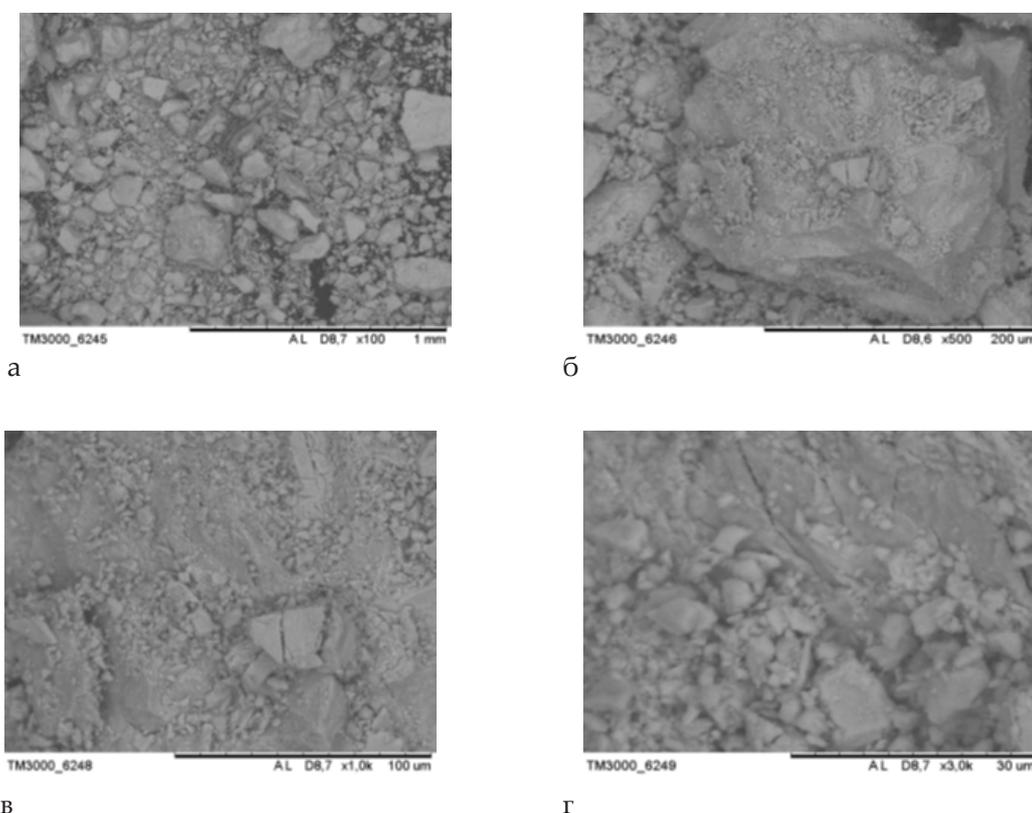


Рисунок 5 - Электронные микрофотографии поверхности образца смешанного сульфида при различном увеличении: *а* - $\times 100$; *б* - $\times 500$; *в* - $\times 1,0\text{k}$; *г* - $\times 3,0\text{k}$

Определён элементный качественный и количественный состав микроструктуры образца, изображённого на рисунке 5 в. Мультиэлементный анализ в точке проводили в разных областях поверхности образца, в круге. Результаты представлены на рисунке 6. В таблице 2 приведены результаты мультиэлементного анализа в точке.

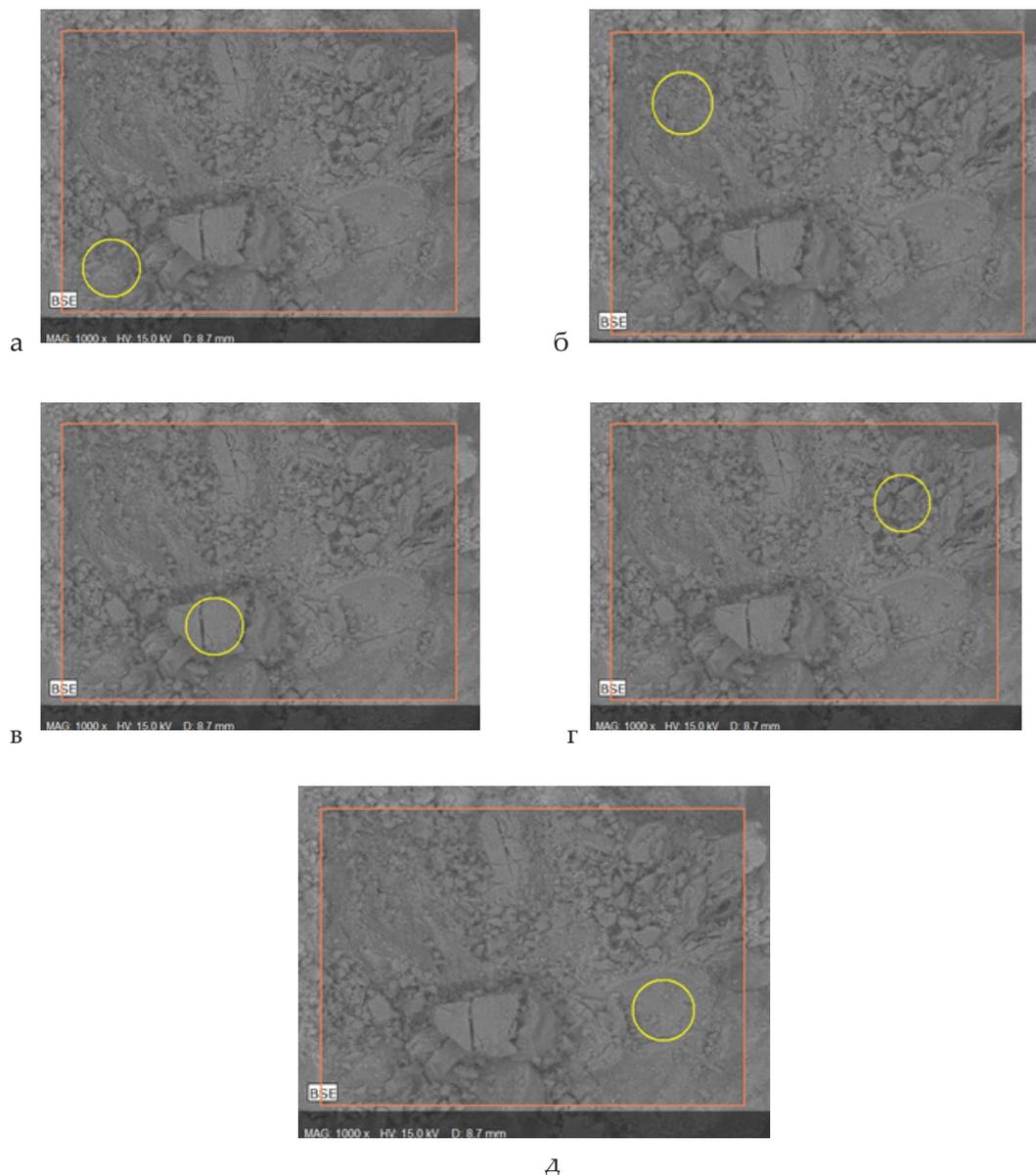


Рисунок 6 - Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении $\times 1000$: а – в 1-ой точке; б – во 2-ой точке; в – в 3-ей точке; г – в 4-ой точке; д – в 5-ой точке

Таблица 2 – Результаты количественного элементного анализа образца

№	El AN	Series	Unn C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
1	2	3	4	5	6	7
Point №1 / Point №2 / Point №3 / Point №4 / Point №5						
1	O	K-series	12,59 / 15,94 / 10,29 / 12,96 / 6,73	14,76 / 19,72 / 11,67 / 16,39 / 7,78	41,37 / 50,04 / 34,08 / 45,73 / 25,71	2,5 / 2,9 / 2,2 / 2,7 / 2,3
2	In	L-series	38,82 / 36,63 / 40,33 / 39,28 / 45,02	45,50 / 45,32 / 45,73 / 49,66 / 52,07	17,77 / 16,03 / 18,60 / 19,31 / 23,97	1,2 / 1,1 / 1,2 / 1,2 / 1,4
3	S	K-series	16,28 / 15,33 / 20,07 / 13,13 / 18,38	19,08 / 18,96 / 22,75 / 16,60 / 21,26	26,68 / 24,01 / 33,15 / 23,12 / 35,05	0,6 / 0,6 / 0,7 / 0,5 / 0,7

4	Zn	K-series	17,63 / 12,93 / 17,50 / 13,72 / 16,33	20,66 / 16,00 / 19,84 / 17,35 / 18,89	14,17 / 9,93 / 14,17 / 11,84 / 15,27	0,6 / 0,4 / 0,6 / 0,5 / 0,6
Total			85,32 / 80,83 / 88,19 / 79,09 / 86,46	100,00 / 100,00 / 100,00 / 100,00 / 100,00	100,00 / 100,00 / 100,00 / 100,00 / 100,00	

На рисунке 7 приведены электронные микрофотографии поверхности образца по линии при увеличении $\times 1000$: а, в – область распределения элементов на поверхности образца; б, г – данные линейного распределения элементов.

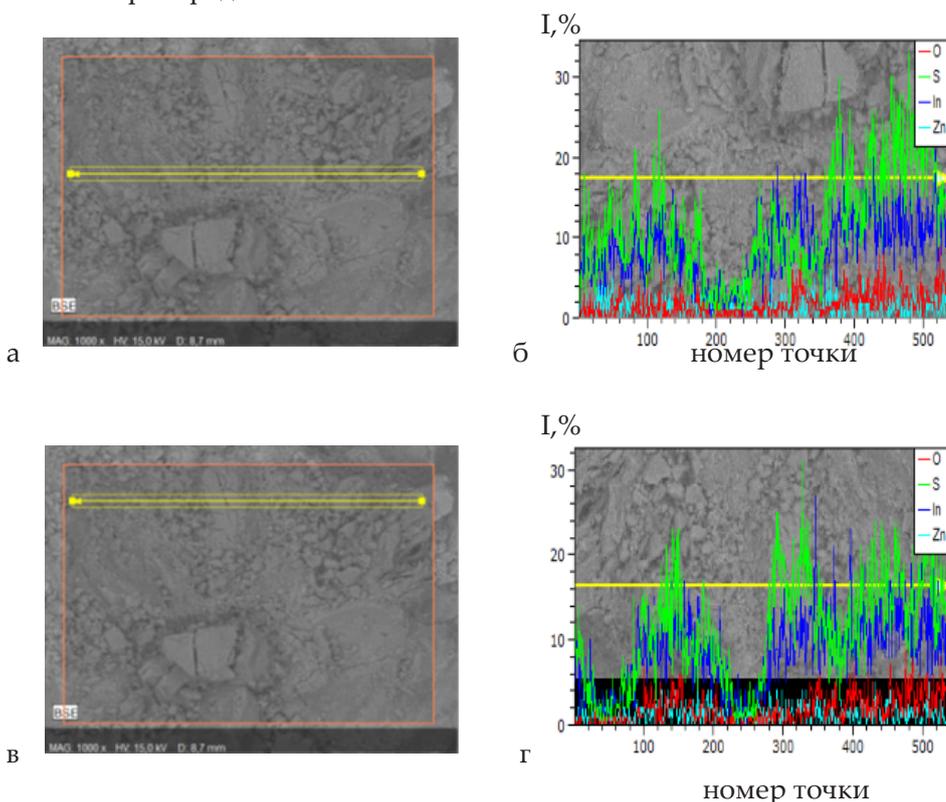


Рисунок 7 - Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении $\times 1000$: а, в – область распределения элементов на поверхности образца; б, г – данные линейного распределения элементов.

На рисунке 8 представлены: а - электронная микрофотография элементов образца и б – спектр распределения элементов в образце.

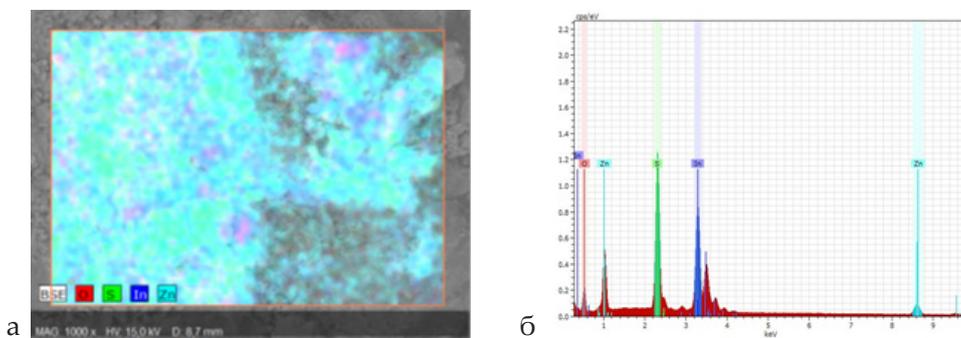


Рисунок 8 - Электронные микрофотографии при увеличении $\times 1000$: а - элементов в образце; б - спектр распределения элементов образце

Выводы. Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа данный образец вероятнее всего представляет смесь оксида цинка и сульфида индия, (примерно 50% оксида цинка и 50% сульфида индия).

На рисунке 9 представлены общие микрофотографии, где зафиксирована микроструктура полученного смешанного сульфида при различном увеличении по 2 – ой методике (способ 1).

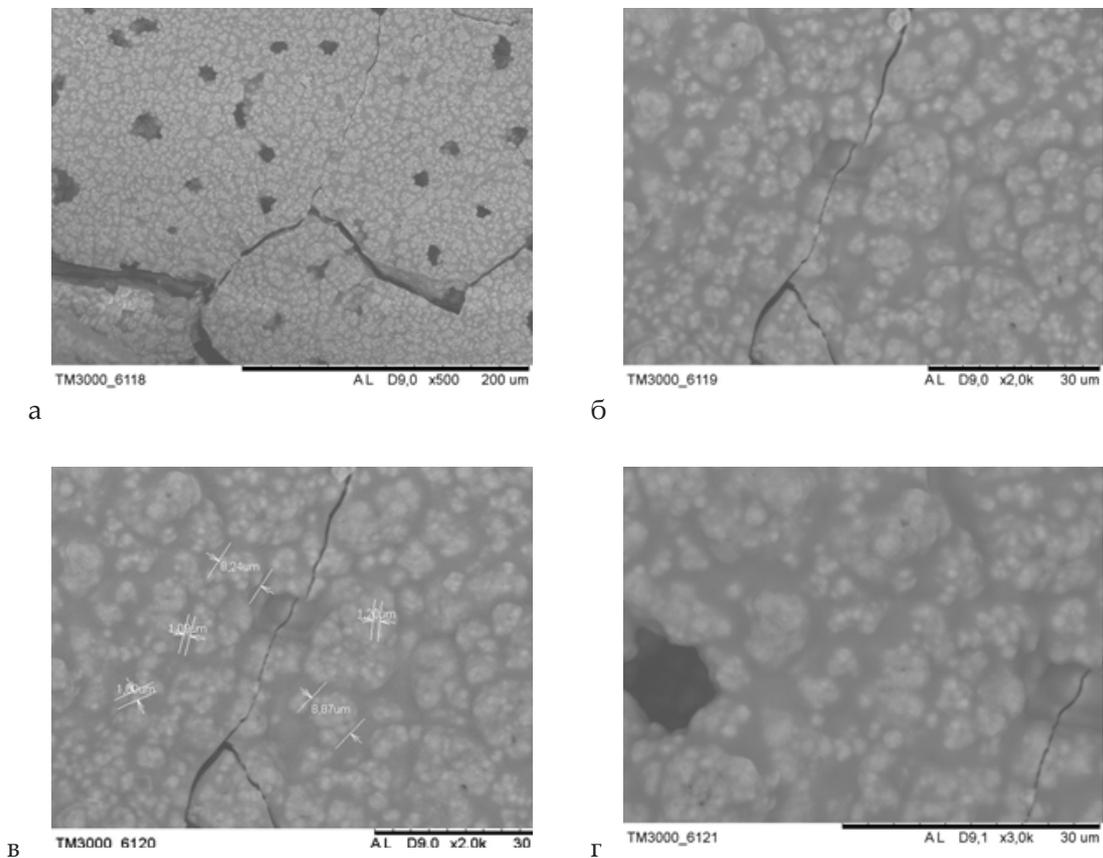
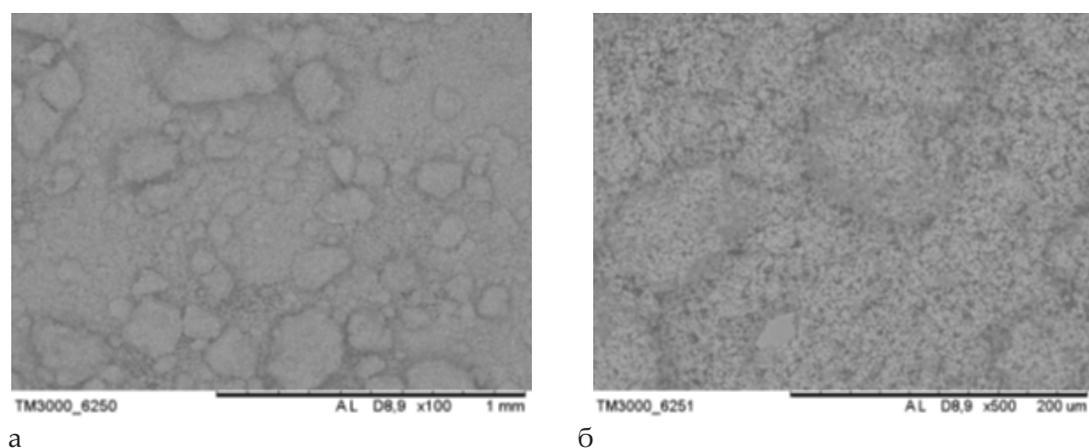


Рисунок 9 - Электронные микрофотографии поверхности образца смешанного сульфида при различном увеличении: а – × 500; б – × 2,0к; в – × 2,0к; г – × 3,0к

На рисунке 10 представлены общие микрофотографии, где зафиксирована микроструктура полученного смешанного сульфида при различном увеличении по 2 – ой методике (способ 2).



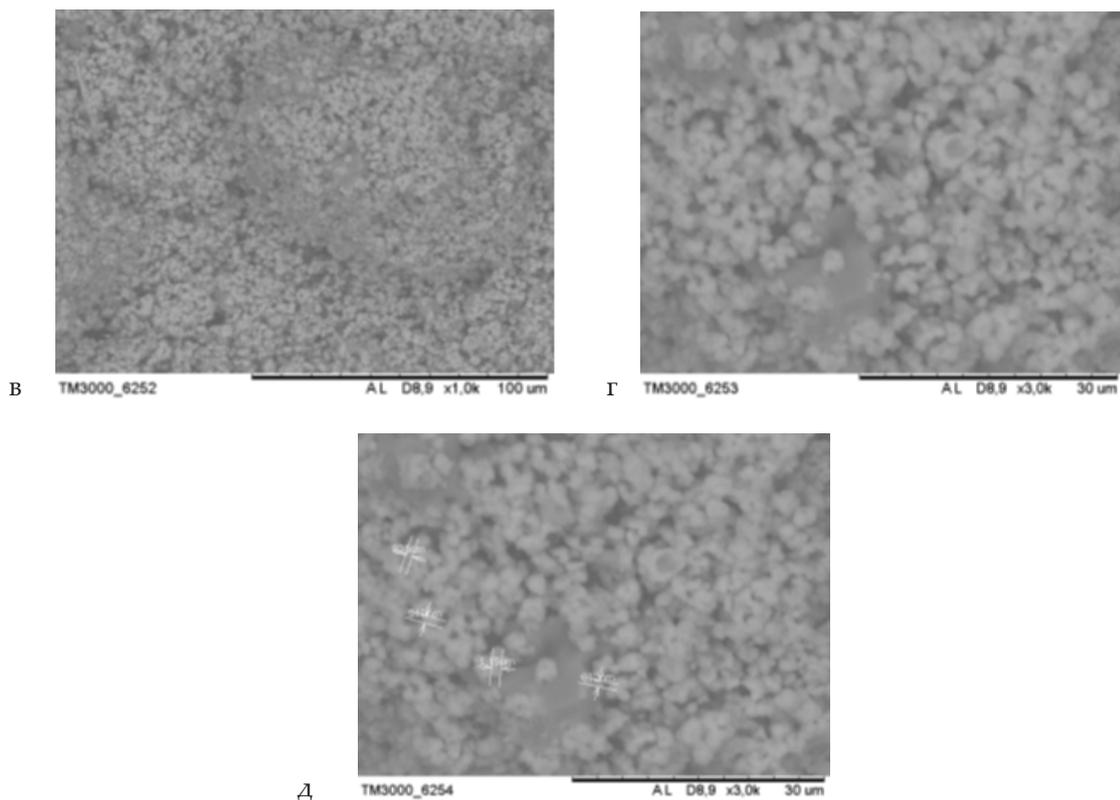
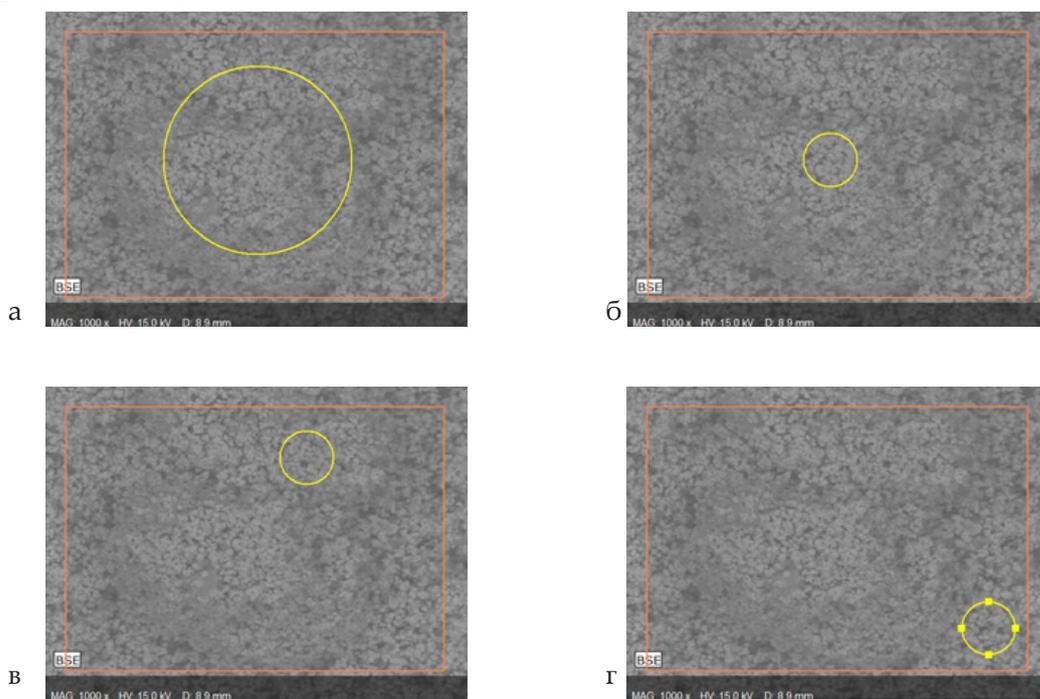


Рисунок 10 - Электронные микрофотографии поверхности образца смешанного сульфида при различном увеличении: а – $\times 100$; б – $\times 500$; в – $\times 1,0\text{k}$; г – $\times 3,0\text{k}$; д – $\times 3,0\text{k}$

Определён элементный качественный и количественный состав микроструктуры образца, изображённого на рисунке 10 в. Мультиэлементный анализ в точке проводили в разных областях поверхности образца, в круге. Результаты представлены на рисунке 11. В таблице 3 приведены результаты мультиэлементный анализа в точке.



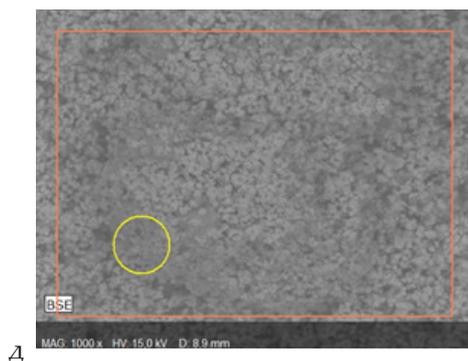
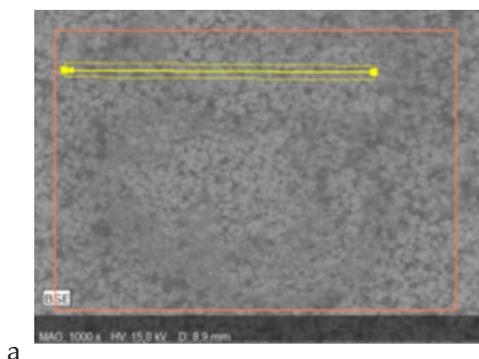


Рисунок 11 - Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении $\times 1000$: а – в 1-ой точке; б – во 2-ой точке; в – в 3-ей точке; г – в 4-ой точке; д – в 5-ой точке

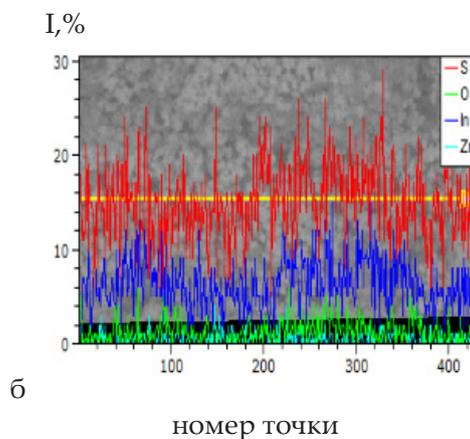
Таблица 3 – Результаты количественного элементного анализа образца

№	El AN	Series	Unn C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
1	2	3	4	5	6	7
Point №1 / Point №2 / Point №3 / Point №4 / Point №5						
1	O	K-series	9,97 / 8,22 / 12,99 / 8,27 / 14,85	10,96 / 10,04 / 15,56 / 10,05 / 17,42	29,47 / 26,71 / 39,50 / 28,06 / 39,47	1,5 / 2,3 / 3,1 / 3,4 / 3,6
2	In	L-series	41,77 / 34,60 / 39,08 / 38,85 / 30,39	45,88 / 42,27 / 46,82 / 47,24 / 35,65	17,20 / 15,67 / 16,56 / 18,38 / 11,25	1,3 / 1,1 / 1,2 / 1,2 / 0,9
3	S	K-series	33,19 / 32,19 / 26,59 / 28,26 / 34,43	36,46 / 39,33 / 31,85 / 34,37 / 40,38	48,93 / 52,19 / 40,35 / 47,86 / 45,64	1,2 / 1,2 / 1,0 / 1,0 / 1,2
4	Zn	K-series	6,10 / 6,83 / 4,82 / 6,86 / 5,59	6,70 / 8,35 / 5,77 / 8,34 / 6,56	4,41 / 5,43 / 3,58 / 5,70 / 3,63	0,2 / 0,2 / 0,2 / 0,2 / 0,2
Total			91,04 / 81,84 / 83,48 / 82,25 / 85,26	100,00 / 100,00 / 100,00 / 100,00 / 100,00	100,00 / 100,00 / 100,00 / 100,00 / 100,00	

На рисунке 12 приведены электронные микрофотографии поверхности образца по линии при увеличении $\times 1000$: а, в – область распределения элементов на поверхности образца; б, г – данные линейного распределения элементов.



а



б

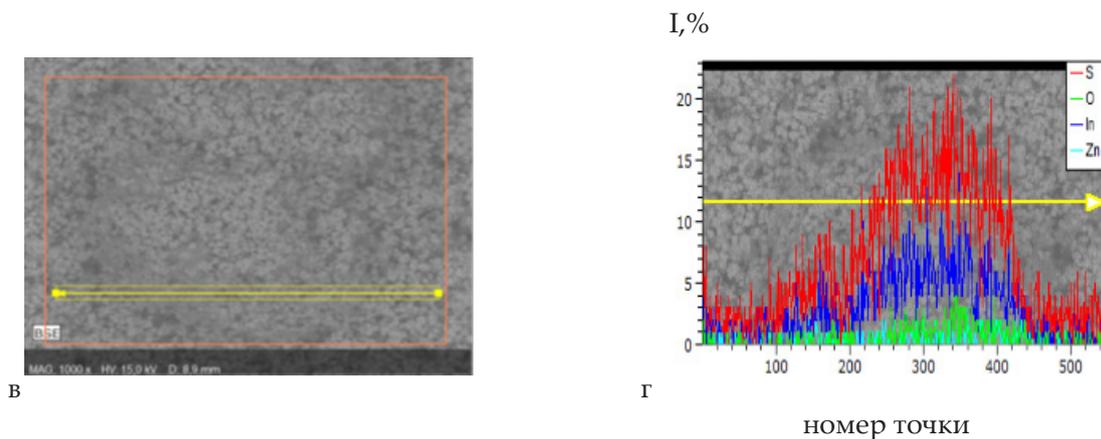


Рисунок 12 - Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении $\times 1000$: а, в – область распределения элементов на поверхности образца; б, г – данные линейного распределения элементов

На рисунке 13 представлены: а - электронная микрофотография элементов образца и б – спектр распределения элементов в образце.

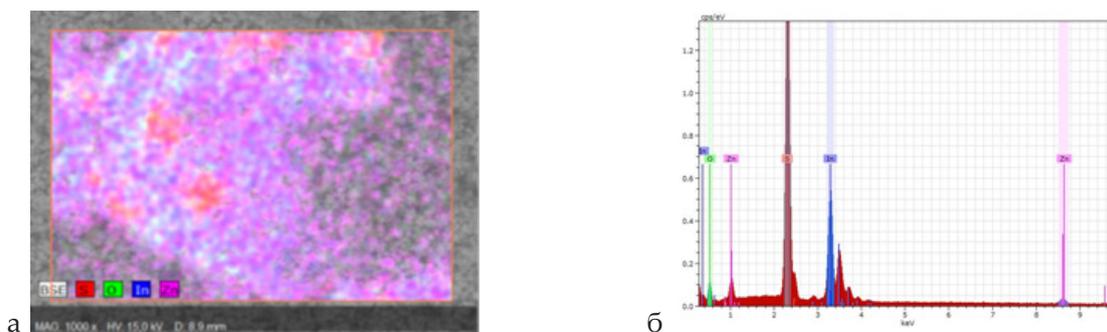


Рисунок 13 - Электронные микрофотографии при увеличении $\times 1000$: а - элементов в образце; б - спектр распределения элементов образца

Выводы. Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа в данном образце оксида цинка очень мало, что говорит о том, что хлорид цинка не разложился и в процессе промывания водой перешёл в маточный раствор. Образец представляет собой смесь сульфида индия с небольшим содержанием оксида цинка и возможно гидроксида цинка.

Заключение.

1. Разработаны две методики синтеза смешанного сульфида двумя различными способами;
2. Осуществлён элементный качественный и количественный анализ сложного сульфида, синтезированного по указанным методикам и способам;
3. Представлены результаты электронной микроскопии микроструктуры и спектрального анализа образцов;
4. Сделаны выводы по результатам качественного и количественного анализов синтезированного материала.

Список литературы

1. Cao S, Zheng JJ, Zhao JL, Yang ZB, Shang MH, Li CM, Yang WY, Fang XS. Robust and Stable Ratiometric Temperature Sensor Based on Zn-In-S Quantum Dots with Intrinsic Dual-Dopant Ion Emissions // Advanced functional materials. – 2016. – Vol.26. – P. 7224-7233. DOI:10.1002/adfm.201603201

2. Cao S, Zhao JL, Yang WY, Li CM, Zheng JJ. Mn²⁺-doped Zn-In-S quantum dots with tunable bandgaps and high photoluminescence properties // Journal of materials chemistry c. – 2015. – Vol.3. – P. 8844-8851. DOI: 10.1039/c5tc01370d
3. Peng SJ, Li LL, Wu YZ, Jia L, Tian LL, Srinivasan M, Ramakrishna S, Yan QY, Mhaisalkar SG. Size- and shape-controlled synthesis of ZnIn₂S₄ nanocrystals with high photocatalytic performance // Crystengcomm. – 2013. – Vol.15. – P. 1922-1930. DOI: 10.1039/c2ce26593a
4. Shen SH, Chen J, Wang XX, Zhao L, Guo LJ. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of transition-metal doped ZnIn₂(2)S(4) and its photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light // Journal of power sources. – 2011. - Vol.196. – P. 10112-10119 (). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.103
5. Shen SH, Zhao LA, Guo LJ. Zn_mIn₂S_{3+m} (m=1-5, integer): A new series of visible-light-driven photocatalysts for splitting water to hydrogen // International journal of hydrogen energy. – 2010. - Vol.35. - P. 10148-10154. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.171
6. Вайполин А.А., Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Fernelius N. Создание и свойства фоточувствительных структур на монокристаллах ZnIn₂S₄ // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37. – С.187-191.

М.Ә. Дәуренбек¹, А.А. Бакибаев²

¹М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті, Тараз қ., Қазақстан

²Ұлттық зерттеу Томск мемлекеттік университеті, Томск қ, Томск облысы, Ресей

Сульфидтің ZnIn кешенді қосылыстарының микроқұрылымдарын зерттеу

Аннотация. Қазіргі уақытта сульфидтерді синтездеуге негізделген жаңа бейорганикалық материалдарды өндіру негізгі және өте перспективті бағыт болып табылады. Бұл қоғамның жоғары сезімтал, тез әсер ететін, сонымен қатар ғылым мен техниканың әр түрлі салалары үшін экономикалық тартымды материалдарға айқын қажеттілігімен түсіндіріледі. Мұндай материалдар қатарына әр түрлі практикалық қолданыс тапқан ZnIn сульфиді жатады.

Бұл жұмыста сульфидті материалды синтездеу әдістері сипатталған. Жасалынан әдістермен аталған сульфидті синтездеу жүзеге асырылды. Алынған материалға Quantax 70 энергия дисперсиялық спектрометрінде талдау жүргізілді, бұл рентгендік картаға, сызық бойынша элементтік талдауға және нүктеде көп элементті талдауға мүмкіндік береді. Бұл материалдың микроқұрылымының ерекшеліктері, оның құрылымдық элементтерінің бетінің табиғаты анықталды.

Алынған нәтижелер сульфидтердің күрделі қосылыстардың көптеген физико-химиялық қасиеттерін болжауға және олардың әр түрлі әсер ету кезінде өзгеруін бағалауға мүмкіндік береді. Мұндай материалдың микроқұрылымдық ерекшеліктерін білу, сондай-ақ оның қасиеттеріне әсер ететін күрделі процестерді түсіну - күрделі сульфидтерге негізделген жаңа материалдар жасаудың таптырмас шарты болып табылады.

Түйін сөздер: Күрделі сульфид, синтез әдістемесі, микроқұрылым, мультиэлементті талдау, сапалық және сандық талдау, спектрлік талдау.

М.А. Daurenbek¹, А.А. Bakibaev²

¹Taraz State University by named M.Kh. Dulati, Taraz, Kazakhstan

²National research Tomsk State University, Tomsk, Tomsk region, Russia

Study of the microstructure of the complex sulphide compound ZnIn

Annotation. Currently, the production of new inorganic materials based on the sulfides synthesis is a major and promising direction. This is due to the obvious society needs for highly sensitive, fast-acting as well as economically attractive materials for various science branches and technologies. Such materials include ZnIn sulfide which has already found various practical applications.

This work describes the methods for synthesis of sulfide material. The synthesis of the indicated sulfide was carried out by the developed methods. The obtained material was analyzed on an energy dispersive spectrometer

Quantax 70, which allows for X-ray mapping, line elemental analysis and multielement point analysis. The specific features of the material microstructure and a surface nature of its structural elements are revealed.

The obtained results make possible to predict many physicochemical properties of complex sulfides compounds and to judge their changes under various influences. Knowledge about microstructure features of such material as well as understanding of complex processes that affect its properties is an indispensable condition for new materials creation based on complex sulfides.

Key words. Complex sulfide, synthesis procedure, microstructure, multielement analysis, qualitative and quantitative analysis, spectral analysis.

References

1. Cao S, Zheng JJ, Zhao JL, Yang ZB, Shang MH, Li CM, Yang WY, Fang XS. Robust and Stable Ratiometric Temperature Sensor Based on Zn-In-S Quantum Dots with Intrinsic Dual-Dopant Ion Emissions, *Advanced functional materials*, 26, 7224-7233(2016). DOI:10.1002/adfm.201603201
2. Cao S, Zhao JL, Yang WY, Li CM, Zheng JJ. Mn²⁺-doped Zn-In-S quantum dots with tunable bandgaps and high photoluminescence properties, *Journal of materials chemistry c*, 3, 8844-8851(2015). DOI: 10.1039/c5tc01370d
3. Peng SJ, Li LL, Wu YZ, Jia L, Tian LL, Srinivasan M, Ramakrishna S, Yan QY, Mhaisalkar SG. Size- and shape-controlled synthesis of ZnIn₂S₄ nanocrystals with high photocatalytic performance, *Crystengcomm*, 15, 1922-1930(2013). DOI: 10.1039/c2ce26593a
4. Shen SH, Chen J, Wang XX, Zhao L, Guo LJ. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of transition-metal doped ZnIn₂S₄ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light, *Journal of power sources*, 196, 10112-10119(2011). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.103
5. Shen SH, Zhao LA, Guo LJ. Zn_mIn₂S_{3+m} (m=1-5, integer): A new series of visible-light-driven photocatalysts for splitting water to hydrogen, *International journal of hydrogen energy*, 35, 10148-10154(2010). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.171
6. Vaipolin A.A., Nikolaev Yu.A., Rud V.Yu., Rud Yu.V., Terukov E.I., Fernelius N. Sozdanie i svoistva photochuvstvitelnyh struktur na monokristallah ZnIn₂S₄ [Creation and properties of photosensitive structures on ZnIn₂S₄ single crystals], *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Semiconductor physics and technique]*, 37, 187-191(2003).

Сведения об авторах:

Дауренбек М.А. – автор для корреспонденции, Докторант кафедры «Химия и химическая технология» Таразский государственный университет имени М.Х. Дулати, ул. Сулейменова, 7, Тараз, Казахстан.

Бакибаев А.А. – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических исследований Национального исследовательского Томского государственного университета, проспект Ленина, 36, Томск, Томская область, Россия.

Daurenbek M.A. – corresponding author, PhD. student of specialty chemistry of the Chemistry & chemical technology department, M.H. Dulaty Taraz state university, Suleimenov str., 7, Taraz, Kazakhstan.

Bakibaev A.A. – doctor of chemistry sciences, professor, leading researcher, laboratory of catalytic research, National research Tomsk State University, Lenin Avenue, 36, Tomsk, Tomsk region, Russia.