



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Ligita Luščikaitė

VARIO SLUOKSNIO FORMAVIMAS IR TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
Prof. Ingrida Ancutienė

KAUNAS, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

TVIRTINU

Katedros vedėjas
(parašas) Prof. dr. Giedrius Laukaitis
(data)

VARIO SULFIDŲ SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS IR TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Medžiagų mokslas (kodas 621J50005)

Vadovas

(parašas) Prof. Ingrida Ancutienė
(data)

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. Brigita Abakevičienė
(data)

Projektą atliko

(parašas) Ligita Luščikaitė
(data)

KAUNAS, 2015

Turinys

SUMMARY	5
1. ĮŽANGA	6
2. LITERATŪROS APŽVALGA	7
2.1 ELEMENTINĖ SIERA	7
2.2. ŠARMINIŲ METALŲ POLISULFIDAI.....	8
2.3. POLITIONATŲ RŪGŠTYS	9
2.4. TIOKARBAMIDAS	10
2.5. ANGLIES DISULFIDAS.....	10
2.6 VARIO SULFIDŲ SAVYBĖS, SANDARA IR STUKTŪRA	10
2.7 DIELEKTRIKŲ VARIAVIMUI NAUDOJAMI TIRPALAI.....	12
2.7.1 VARIO (I) CHLORIDAS	12
2.8. Cu_xS SLUOKSNIŲ SUDARYMO METODAI	13
2.8.1 DIFUZINIS METODAS	13
2.8.2 ADSORBCINIS METODAS	14
2.8.3 NUSODINIMAS IŠ TIRPALŲ.....	15
2.9 Cu_xS NAUDOJIMO SRITYS	16
3 . MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA	16
3.1 NAUDOTOS MEDŽIAGOS.....	16
3.2 STIKLO PARUOŠIMAS	17
3.3 SIEROS SLUOKSNIO GAVIMAS.....	17
3.4 VARIO SULFIDO SLUOKSNIO GAVIMAS	17
3.5 Cu^{2+} + KIEKIO NUSTATYMO METODIKA.....	17
3.6 RENTGENODIFRAKcinĖ ANALIZĖ	18

3.7 SLUOKSNIO STORIO NUSTATYMO METODIKA	18
3.8 SEM, EDS ANALIZĖS METODIKA.....	19
4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	19
4.1 SIEROS SLUOKSNIO MORFOLOGIJA	19
4.1.1 SIEROS SLUOKSNIO FAZINĖ SUDĖTIS.....	19
4.2 SIEROS SLUOKSNIO MASĖ IR STORIS	21
4.2.1 SIEROS SLUOKSNIO MASĖ.....	21
4.2.2 SIEROS SLUOKSNIO STORIS.....	21
4.3 VARIO (I) JONŲ KONCENTRACIJA TIRPALE	22
4.3.1 VARIO SULFIDŲ SLUOKSNIO STORIS.....	23
4.3.2 VARIO SULFIDŲ SLUOKSNIŲ MORFOLOGIJA	24
4.4 VARIO SULFIDŲ SLUOKSNIŲ FAZINĖ SUDĖTIS.....	36
IŠVADOS.....	42
LITERATŪROS SARAŠAS	43

Luščikaitės L. Vario sulfidų sluoksnių ant stiklo gavimas ir apibūdinimas. *Magistro kvalifikacinio laipsnio* baigiamasis projektas / vadovas prof. Ingrida Ancutienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas, fizikos katedra.

Kaunas, 2015. 47 psl.

SUMMARY

Surfaces coated with electrically conductive or semi- conductive copper sulphide Cu_xS layer takes on surfaces of copper sulphides and the characteristics of the combination. Of copper chalcogenide layers deposited on various dielectrics used as semiconductors, photoconductor, light, heat and gas detectors. The aim is on the glass form copper sulfide layers and to describe the layers obtained morphology , elemental and phase composition using SEM, EDS, X- ray analysis methods.

Copper sulfide layer on the surface formed as individual crystallites or aggregates. Longer term exposure to elevated temperatures of copper (II / I) salt solution followed larger aggregates of crystallites , which are evenly borne sulfur layer. EDS showed that the longer treatment with a copper (II / I) salt solution and increasing the temperature of the solution , the copper content of the layer increases, but the layers remain many unreacted sulfur.

X-ray diffraction analysis found several copper sulfide phases: $Cu_{31}S_{16}$, Cu_9S_5 , Cu_7S_4 , $Cu_{39}S_{28}$ and $Cu_{34}S_{32}$. The longer the duration of treatment, increasing the temperature of the solution and the reducing agent concentration produces more copper sulfides.

SANTRUPOS

EDS – energijos dispersinė spektroskopija

ELS - elektrai laidus sluoksnis

PE - polietilenas

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas

XRD – rentgeno spindulių difrakcinė analizė

1. ĮŽANGA

Varis jau nuo seno žinomas elementas. Bronzos amžiuje iš vario buvo gaminami ginklai, instrumentai, indai. Varis ir jo lydiniai turi geras elektrines ir šilumines savybes, yra gana minkštas. Grynas varis yra labai geras laidininkas, todėl plačiai yra naudojamas elektrotechnikoje. Vario junginiai savo savybėmis labai skiriasi. Vario oksidai ir sulfidai yra labai plačiai naudojami puslaidininkų pramonėje įvairiems ELS.

Paviršiai, padengti elektrai laidžiu arba pusiau laidžiu vario sulfido Cu_xS sluoksniu, įgauna paviršiams ir vario sulfidams būdingų savybių derinį. Vario chalkogenidų sluoksniai, nusodinti ant įvairių dielektrikų (plastikų, stiklo), naudojami kaip puslaidininkiai, fotolaidininkai, šviesos, šilumos ir dujų jutikliai, mineraliniai pigmentai, stiklo dekoravimo priedai, optiniai filtrai ir kt.

Šiame darbe dielektrikas – stiklas, kuris pirmiausia padengiamas išlydyta elementine sierą, o po to veikiamas vario (II/I) vandeniniu druskų tirpalu. Ant stiklo gaunamas plonas vario sulfidų sluoksnis.

Vario chalkogenidų sluoksnių įvairių medžiagų paviršiuje praktinė reikšmė įvairioms technikos sritims didelė. Todėl skatina kurti vis daugiau naujų jų gavimo būdų.

Darbo tikslas - suformuoti vario sulfidų sluoksnius ant stiklo padėklo ir juos apibūdinti jų morfologinę sudėtį.

Tiksli pasiekti keliami uždaviniai:

1. Suformuoti sieros sluoksnį ant stiklo padėklo,
2. Ištirti vario(II/I) druskų tirpalo sudėties priklausomybę nuo reduktoriaus (hidroksilamonio chloride) koncentracijos ir tirpalo temperatūros.
3. Suformuoti vario sulfidų sluoksnius ant stiklo padėklo.
4. Apibūdinti gautų sluoksnių morfologiją, elementine ir fazinę sudėtį.

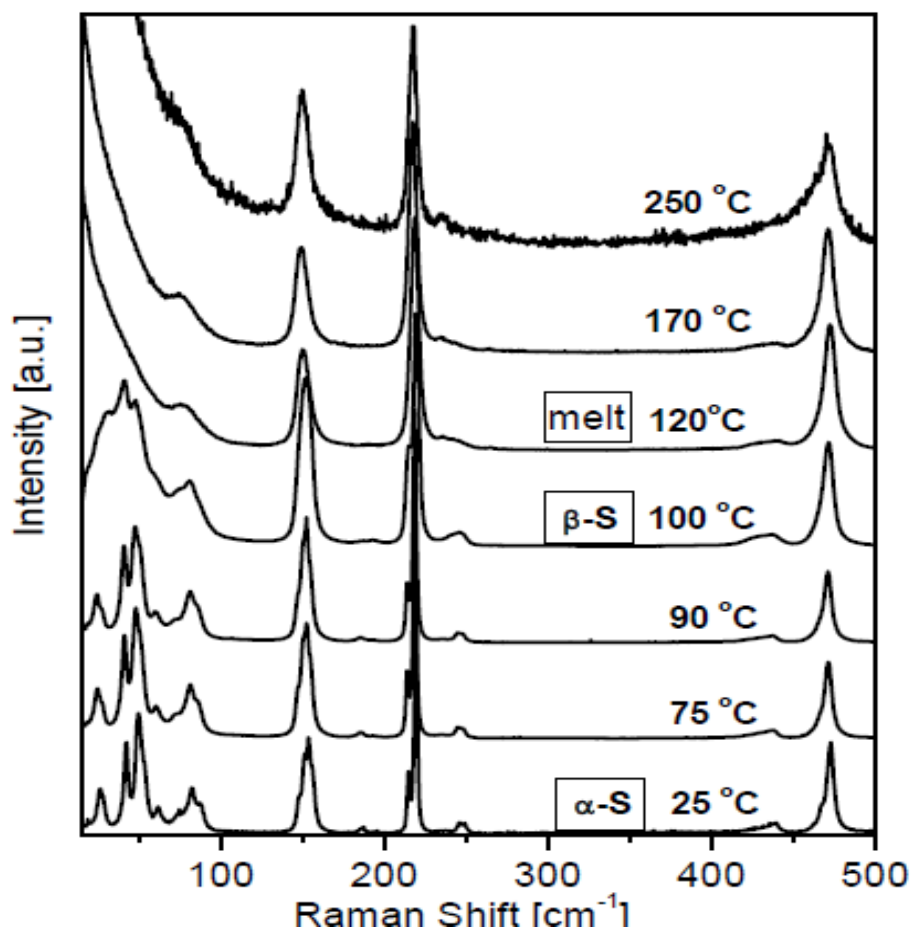
2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1 ELEMENTINĖ SIERA

Siera (Sulfur) – cheminės periodinės elementas, nemetalas. Pasižymi dideliu elektroneigiamumu, ir blogu laidumu šilumai. Kietos būsenos siera yra silpnas oksidatorius.

Siera – chemiškai aktyvus elementas, ypač aukštesnėje temperatūroje, kuri palengvina S-S ryšių skilimą. Ji tiesiogiai reaguoja su visais elementais, išskyrus inertines dujas, azotą, telūrą, jodą, iridį, platiną ir auksą. Sieros junginių įvairovė didelė dėl šio elemento galimų oksidacijos laipsnių gausumo (nuo -2 iki +6), taip pat dėl sieros gebos junginiuose sudaryti skirtingus ryšius (kovalentinius, joninius, koordinacinius ir metališkuosius)[3].

Kieta siera turi dvi modifikacijas - rombinę ir monoklininę (α -S ir β -S) sudaro žiedinės sandaros S_8 molekulės. Žemiau 160°C temperatūros išlydyta siera yra geltonas, skaidrus ir takus skystis. Pasiekus 160°C temperatūrą lydalas pasikeičia. Skystis pasidaro tamsus ir klampus. Taip atsitinka todėl, kad S_8 molekulių žiedai atsiveria ir susijungia į ilgas spiralinės formos grandines. Laikoma plastinė siera palapsniui keičiasi, darosi trapi ir galiausiai virsta stabiliausia alotropine modifikacija - rombine siera. Stabiliausioji vieninė medžiaga, 298 K ir 1 atm yra siera (kieta). Dvi kietos kristalinės formos ir daug skirtingos sandaros molekulių skystoje ir dujų būsenose[1].



1pav. Temperatūrinė, grynos sieros priklausomybė, Raman'o spektre[1]

Raman spektroskopija yra naudojama, kontroliuojant struktūros pasikeitimus priklausančius nuo temperatūros (1 pav.)[1]. Iš šio paveikslo matome, kad esant žemai temperatūrai siera yra α –S, tačiau keliant temperatūrą įvyksta struktūriniai pokyčiai ir siera tampa β – S. Pasiekus 120°C temperatūra siera pradeda lydėtis.

Sieros alotropinių atmainų yra daugiau ir sudėtingesnių, nei kitų elementų. Didelę sieros molekulių įvairovę aiškinama jos atomų geba sudaryti –S – S - grandines ir molekulių savybę įvairiai išsidėstyti kristale [3].

Patvariausia yra α atmaina – geltona rombinė S, atmaina. Kambario temperatūroje šia atmaina virsta visos kitos S atmainos [3].

Siera turi savybę sublimuotis. Yra pastebėta, kad dujos pradeda išsiskirti esant 280K. temperatūrai. Dujų išsiskirimas virš skystos sieros smarkiai padidėja esant 717,6K temperatūrai, kai siera pasiekia virimo temperatūra. Garų turi S_8, S_6, S_4, S_2 molekules. Kaip yra žinoma, kuo mažiau sieros atomų yra sieros molekulėje, tuo ji yra labiau linkusi reaguoti. Tai reiškia, kad homograndininė siera, kurioje yra du nesuporuoti elektronai, statmeni p –orbitalei yra daug judresnė. Būtent šie valentiniai elektronai stato polimerines molekules [2].

Elementinė siera yra pašildoma virš skystėjimo temperatūros, virš 113°C [24]. Bandinys yra padengiamas išlydyta siera, jį panardinant.

2.2. ŠARMINIŲ METALŲ POLISULFIDAI

Šarminių metalų polisulfidai Na_2S_n gaunami sierai tiesiogiai reaguojant su elementinės sieros pertekliumi:



Vykstant (2.1) reakcijai, susidaro neigiamai įkrautų grandinių struktūros S_n^{2-} jonų mišinys, turintis skirtingą sieros atomų skaičių sieros grandinėse. Polisulfidų tirpalo priklauso nuo temperatūros, pH, koncentracijos [4-7].

Polisulfide esančios sieros kiekį n , galima apytiksliai nustatyti iš tirpalo spalvos [8], t.y. kai $n=2$ – tirpalas geltonos spalvos, kai $n=6$ - raudonos spalvos. Polisulfidai, priešingai monosulfidams, turi žema lydymosi temperatūrą (Na_2S - 1180°C, Na_2S_2 – 484°C, Na_2S_5 – 255°C) [9].

Na_2S_n gali būti naudojama, kaip sierinimo agentas įvairių Cu_xS sluoksnių gavimui.

Vandenilio sulfanų (polisulhidų) mišinys gaunamas lydant Na_2S su įvairiais sieros kiekiais ir veikiant gautų polisulfidų tirpalą HCl -10°C temperatūroje[9].

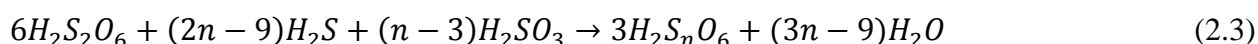


(2.2) reakcijos metu susidaranti geltona alyva yra mišinys H_2S_n ($n= 4-7$).

2.3. POLITIONATŲ RŪGŠTYS

Politionatų rūgštys - tai seniai žinomi junginiai, molekulėje turintys sieros atomų grandinę. Jų bendra formulė $H_2S_nO_6$ čia $n \geq 3$. Tai sulfanų H_2S_n dariniai, kuriuose vandenilis yra pakeistas SO_3H^- grupėmis, todėl politionatų rūgštis būtų tiksliau vadinti sulfan – disulfoninėmis rūgštimis [8].

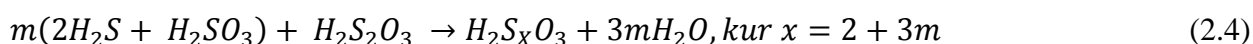
J.Janickis, J.Valančius ir O. Tučaitė [11] sukūrė aukštųjų politionatų rūgščių tirpalų, turinčių iki 18 sieros atomų molekulėje, gavimo metodą. J.Janickis, J.Valančius ir O. Tučaitė nustatė sąlygas, kuriose beveik kiekybiškai susidaro politionatų rūgštys iš sieros vandenilio, sulfitinės ir tiosieros rūgščių pagal bendrą lygtį:



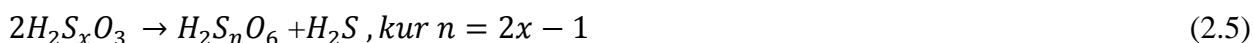
Keičiant pradinių medžiagų santykį, galima gauti norimą vidutinę politionatų rūgščių sudėtį. Autoriai pažymi, kad gautų aukštųjų politionatų rūgščių tirpalų analizę galima atlikti tik sekancia diena, kadangi ką tik gauti tirpalai turi sieringų vandenilių (sulfanų) pėdsakus, kurie palaipsniui virsta į H_2S , sieros perteklių atiduodami politionatų rūgštims. Po visiško jų suskilimo išnyksta ir sieros vandenilis, ir tada be kliūčių galima atlikti tirpalo analizę pagal Kurtenacker'io metodą [12].

Naudojant (2.3) reakcija nepavyko gauti politionatų rūgščių, turinčių vidutiniškai daugiau nei 20 sieros atomų molekulėje.

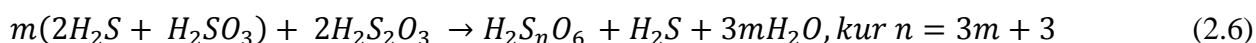
[14] darbe rašoma, kad aukštosios sulfan – monosulfoninės rūgštys susidaro iš sieros vandenilio ir sulfitinės ir tiosieros rūgščių, dalyvaujant nitro arba trans – dipiridino – bis(dimetilglioksimato), kobalto (III) katijonams, kiekybiškai pagal bendrą lygtį:



[15,16] darbuose rašoma, kad sulfan – monosulfoninės rūgštys, susidarančios sieros vandenilio sąveikoje su sulfonine ir tiosieros rūgštimi parūgštintame (HCl) tirpale, neturinčiame katijonų, galinčių sujungti tas rūgštis į mažai tirpias druskas, kondensuojasi į politionatų rūgštis pagal lygtį:



Taigi sąveikaujant anksčiau minėtoms pradinėms medžiagoms, susidaro politionatų rūgštys pagal lygtį:



Ši lygtis skiriasi nuo (2.3) lygties reaguojančių medžiagų santykių. Naudojantis (2.6) lygtimi buvo gautos aukštosios politionatų rūgštys, turinčios virš 50 sieros atomų molekulėje.

2.4. TIOKARBAMIDAS

Iš įvairių šaltinių žinoma, kad tiokarbidavimas gali būti naudojamas, kaip sierinimo agentas vario sulfidinių dangų susidarymui [17]. Cu_xS dangai susidaryti į $CuSO_4$ arba $CuCl_2$ ir ligando (amoniako arba organinių aminių) tirpalą, kurio pH =10-12, dedamas tiokarbamidas [18].

Su druskos rūgštimi tiokarbamidas reaguoja taip[19]:



Reaguojant tiokarbamidui su bazėmis gaunamos druskos, o su metalu druskomis sudaro kompleksinius junginius. Veikiant tiokarbamidą oksidatoriais, jo molekulėje susidaro sieros grandinės [20].

2.5. ANGLIES DISULFIDAS

Pastaraisiais metais polietileno sierinimui pradėtas naudoti anglies disulfido tirpalas CS_2 . Anglies disulfidas yra geras riebalų, dervų, kaučiuko tirpiklis. Jame tirpsta jodas, sidabro nitratas [21]. Taip pat jis yra vienas geriausių rombinės sieros (α), sudarytos iš ciklinės S_8 molekulių, neorganinis tirpiklis [22,23]. 20 °C temperatūroje CS_2 ištirpsta 50,4g, 30 °C temperatūroje – 61,3g, 40°C temperatūroje – 100g, 50°C temperatūroje – 143,9g sieros 100gramų tirpiklio [24]. Toks sieros tirpumas žymiai supaprastina polietileno sierinimo procesą – sumažina jo trukmę ir temperatūrą [25].

2.6 VARIO SULFIDŲ SAVYBĖS, SANDARA IR STUKTŪRA

Visi vario sulfidai kambario temperatūroje yra kietos kristalinės medžiagos, netirpūs vandenyje, bet tirpsta karališkame vandenyje [94].

Išskirtinis vario sulfidų bruožas yra polimorfizmas, Cu_xS . Jis kinta 0,5-2 ribose.

Yra žinomos šios Cu_xS modifikacijos: Cu_2S –chalkocitas, $Cu_{1,96}S$ – jurlitas, $Cu_{1,80}S$ – digenitas, $Cu_{1,78}S$ – roksbyitas, $Cu_{1,75}S$ – anilitas, $Cu_{1,60}S$ – džiritas, $Cu_{1,40}S$ – spionkopitas, CuS – kovelitas, $Cu_{0,5}S$ – vilmanitas [95].

Galima išskirti 5 pagrindinius Cu_xS mineralus:

Chalkocitas Cu_2S – blizganti švino pilkumo medžiaga su mėlynu atspalviu, žinomas kaip vario blizgis [62,63]. Lydymosi temperatūros intervalas 1085-1135 °C. Iš lydinio Cu_2S išsikristalina kubiniais kristalais. Kubinis Cu_2S yra mažiau laidus elektrai negu rombinis. Cu_2S yra diamagnetikas [64].

Cu_2S gaunamas iš elementų, kaitinant sierą ir varį vandenilio atmosferoje arba vandenilio sulfidu nusodinant iš amoniakinio vario (II) druskos tirpalo [62, 63]. Sulfide Cu_2S , kaip ir kituose

šio tipo vario chalkogeniduose vyrauja kovalentinės jungties tipas [65]. Cu_2S netirpus vandenyje, bet tirpsta skaidydamasis azoto rūgštyje ir koncentruotoje sieros rūgštyje, šarminiuose cianidų tirpaluose, susidarant kompleksams [62, 63]. Geras Cu_2S tirpiklis – parūgštinti Fe (III) druskų tirpalai ir $CuCl$ tirpalas [63].

Digenitas ($Cu_{1,80}S$) yra labai „išsigimęs“ p - tipo puslaidininkis [66]. $97\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje Cu_9S_5 turi kubinę šonuose centruotą gardelę ($a = 5,57\text{ \AA}$). *Digenito* homogeniškumo sritis didinant temperatūrą prasiplečia didesnių x reikšmių kryptimi. Didesnėje temperatūroje kubinio *digenito* homogeniškumo sritis pasiekia $x = 2,0$ ribą, o $435\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje heksagoninis *chalkocitas* virsta aukštatemperatūriniu *digenitu* [65].

Jurlitas ($Cu_{1,96}S$) stabilus žemesnėje nei $93\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, turi ortorombinę rstruktūrą, heksagoninio sieros atomų susipakavimo pagrindu. Darbe [67] nustatyta žematemperatūrinio *jurlito* sudėtis $Cu_{1,93}S - Cu_{1,97}S$.

Kovelitas – vario (II) monosulfidas CuS , mėlynai juodi heksagoniniai ar monoklininiai kristalai [62]. *Kovelitas* turi nepaprastą struktūrą. Keturi iš šešių sieros atomų kartu yra sujungti į dvi S_2 grupes, kurių krūvis -2 , o kiti du yra izoliuoti. Du iš šešių vario atomų, kurių krūvis $+2$, yra trikampės koordinacijos, o kiti keturi, kurių krūvis $+1$, – tetraedrinės koordinacijos. Tokiu būdu *kovelite* gali būti dviejų rūšių $Cu-S$ jungtys, kurių ilgiai $2,32$ ir $2,19\text{ \AA}$. Smulkiai vario chalkogenidų elektroninė sandara ir jos ryšys su elektriniu laidumu aprašyta darbe [68].

CuS netirpsta vandenyje, alkoholyje ir praskiestose rūgštyse. Silpnai tirpsta $(NH_4)_2S$ tirpale ir šarminių metalų polisulfidų tirpaluose (didėjant sieros kiekiui polisulfiduose, tirpumas didėja), gerai tirpsta KCN tirpale. CuS gaunamas lydant sieros perteklinį kiekį su vario (I) sulfidu arba nusodinant vandenilio sulfidu iš bevandenio vario (II) chlorido bevandeniame etanolyje [62, 63].

Anilitas $Cu_{1,75}S$ (Cu_7S_4) yra ortorombinės modifikacijos, $D = 5,68\text{ g/cm}^3$. Sieros atomai išsidėsto kubine tankiąja sanglauda, kurios ertmėse išsidėsto vario atomai. *Anilito* struktūroje yra penkių rūšių vario atomai, esantys tetraedrinėse ir trikampėse koordinacijose [81]. *Anilito* struktūra yra panaši į aukštatemperatūrinio *digenito* superstruktūrą. Labai aukštoje temperatūroje *anilitas* taip pat, kaip ir *kovelitas*, skyla, išskirdamas sieros garus [82]:



Pagal sieros atomų išsidėstymą kristalinėje gardelėje ištirti vario sulfidai skirstomi į 3 grupes [94]:

- Kubinė tankioji sanglauda
- Heksagoninė tankioji sanglauda
- Heksagoninės tankiosios ir kovalentinio ryšio su sieros atomais derinys

Vario sulfidų puslaidininkes savybes apibūdina draustinės juostos plotis. Didėjant sieros kiekiui sulfide savitoji varža mažėja ir stebimas perėjimas nuo puslaidininkio Cu_2S į laidininką CuS .

Draustinė juosta kinta nuo 0,6 iki 2,53 eV [96].

Vario sulfidas yra žinomas kaip *p*- tipo puslaidininkis, kuriame krūvį perneša Cu^{2+} jonai, t.y. jam būdingas „skylinis“ laidumas. Didelėje temperatūroje Cu^+ jonai gali lengviau pereiti iš vienos galimos padėties į kitą: to pasekmė – joninis laidumas [98].

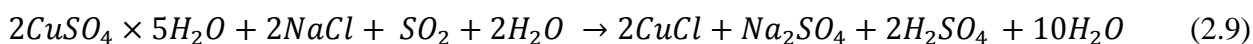
Cu(II) sulfidai elektros srovę praleidžia geriau nei Cu(I) sulfidai [97].

2.7 DIELEKTRIKŲ VARIAVIMUI NAUDOJAMI TIRPALAI

Pagrindinis Cu_xS sluoksnių gavimo etapas yra variavimas. T.y. dielektriko padengto sieros sluoksniu cheminė reakcija su vario druskos tirpalu.

2.7.1 VARIO (I) CHLORIDAS

1. būdas



Į 60-70°C vandeninį tirpalą, sudarytą iš 50g $CuSO_4 \times 5H_2O$ ir 24g $NaCl$, leidžiama SO_2 dujų, tol kol didėja $CuCl$ nuosėdų kiekis. Po to filtruojama, atskirtos nuosėdos išvalomos ištirpinant koncentruotoje HCl , tada praskiedžiama distiliuotu vandeniu. Po to dekantuojama, ant filtro perplaunama ledine acto rūgštimi ir dehidratuojama eteriu. Druska yra išdžiovinama 110°C temperatūroje ir laikoma sausoje beorėje aplinkoje [28-31].

2 būdas. $CuCl_2 \times 2H_2O$ redukavimas Na_2SO_3 tirpalu [34].

3 būdas. $CuCl_2$ kaitinamas su glicerinu 150 - 200°C temperatūroje. Susidaręs $CuCl$ nufiltruojamas, perplaunamas spiritu ir džiovinamas vakuume [33].

4 būdas. Į acto rūgštį $Cu(CH_3COO)_2$, kurioje ne mažiau kaip 50% acto anhidrido, lašinamas acetilochloridas, tol kol tirpalas tampa geltonu. Po to 15 min virinama, naudojant grįžtamąjį šaldytuvą. Mišinys šaldytuvo dugne tampa baltas. Mišinys yra filtruojamas nusiurbiant, perplaunamas acto rūgšties anhidridu ir išdžiovinamas 140 - 150°C temperatūroje [32].

5 būdas. $CuCl_2$ redukavimas $N_2H_4 \cdot H_2O$ pagalba [35].

6 būdas. $CuCl_2 \times 2H_2O$ redukavimas elektrolitiniu variu į verdančia HCl . Po tirpalo skiedimo vandeniu, vakuume kristalizuojasi $CuCl$ [36].

7 būdas. $CuCl$ sublimacija HCl sraute arba Ar virš Cu , 900°C [37].

8 būdas. $CuSO_4$ redukavimas hidroksilamino hidrohloridu [39].

Kiti būdai. $CuSO_4$ ir NaH_2PO_2 tirpalų kaitinimas (molinis santykis 1:4), sieros rūgštyje (pH nuo -0,3 iki +0,5) 2 valandas $50^\circ C$ temperatūroje [38].

2.8. Cu_xS SLUOKSNIŲ SUDARYMO METODAI

2.8.1 DIFUZINIS METODAS

Pats paprasčiausias difuzijos tipas – savidifuzija, kuri charakterizuojama dalelių susimaišymo greičiu vienarūšėse medžiagose. Tačiau pereinant prie sudėtingesnės heterodifuzijos, iškyla įvairių sunkumų, kuomet susidaro įvairių rūšių asociatai ir kt. Procesas yra dar labiau sudėtingas, kuomet vyksta cheminė difuzija ir kinta medžiagų cheminė sudėtis, susidarant nestechiometriniais junginiams [52].

Polimerinės medžiagos, kurios yra sorbavusios sulfidinimo agentą arba vario junginį, paveiktos atitinkamai vario druskos arba sulfidinimo reagento tirpalu, pasidengia Cu_xS danga. Kadangi vario junginius sorbuoja tik nedaugelis polimerų, o pats procesas trunka dešimtis valandų [54], šis metodas turi mažai praktinės reikšmės neturi. Cu_xS gavimui polimerų paviršiuje dažniausiai naudojamas būdas, kai polimeras pirmiausia yra prisotinamas siera, ir tik po to veikiamas vario druskos tirpalu. Šis procesas yra taikomas ne tik polimerams, bet ir kitiems dielektriniams paviršiams.

Vario sulfido sluoksniai buvo formuojami sierintus Na_2S_n tirpaluose bandinius veikiant sočiu [56] arba 0,003 mol/l [58] $CuCl$ tirpalu praskiestoje HCl (1:200), arba 0,3 mol/l $CuSO_4$ tirpalu su 0,06 mol/l priedu reduktoriaus (hidroksilamino sulfato) [59].

[56] darbe nustatyta, kad kartu su difuziniu procesu fazių „ $CuCl$ tirpalas – vario sulfidas“ riboje vyksta mainų reakcija ir susidaro Cu_2S :



o fazių „vario sulfidas – ištirpusi polietilene siera“ riboje vyksta Cu^+ jonų oksidacija siera, ir susidaro CuS :



[59]darbe autoriai nustatytatė, kad vario sulfido nusodinimo pradžioje susidaro *jarovito* ($Cu_{1,12}S$) struktūra. Ilgiau išlaikant Cu^+ tirpale *jarovitas* virsta *anilitu* ($Cu_{1,75}S$) ir danga tampa dvifaze. Vėliau paviršiuje *anilitas* virsta tetragoniniu *jurlitu* ($Cu_{1,92}S$) ir danga tampa trifaze. Šie faziniai virsmai įvyksta žymiai greičiau maišant Cu^+ tirpalą. Pirmą kartą nustatyta, kad limituojančiu veiksniu yra Cu^+ difuzija tirpale, o vėlesnėje stadijoje – sulfidinimo reagento

srautas polimere, o taip pat vidinė Cu^+ difuzija dangoje. Daugiafazėse dangose reakciją limituoja sulfidų fazinių virsmų kinetika, kuri labiau pasireiškia nusodinant dangą maišomame tirpale.

Sulfidiniais reagentais galima naudoti ir H_2S arba Na_2S , įvedant juos į polimerą iš Na_2S tirpalų [60,61].

Difuzinio metodo privalumas – vario sulfido sluoksnis susidaro paviršiuje, kaip pagerindamos sukibimą su pagrindu.

2.8.2 ADSORBCINIS METODAS

Adsorbcinio metodo esmė ta, kad, pirmiausia dengiamas paviršius apdorojamos vario druskų tirpalu, praplaunamos vandeniu, o po to veikiamos sulfidinimo agentu. Yra trys technologiniai būdai, kuomet dielektrikai apdorojami:

1. Cu^{2+} junginio tirpalu, praplaunami vandeniu ir sulfidinami Na_2S tirpale [43, 69-72];
2. Cu^+ junginio tirpalu, praplaunami vandeniu ir sulfidinami Na_2S_n tirpale [73,58];
3. Cu^{2+} ir Cu^+ junginių tirpalu, praplaunami vandeniu ir sulfidinami Na_2S_n tirpale [74, 57, 58, 75-78].

Praplaunant vandeniu susidaro mažai tirpūs vario junginiai (pvz., Cu_2O , CuO , $Cu(OH)_2$), kurie yra adsorbuotų druskų hidrolizės produktai). Hidrolizės produktai, reaguodami su sulfidinimo agentu, sudaro Cu_xS sluoksnius. Hidrolizę rekomenduojama vykdyti karštame vandenyje, tuomet ji vyksta pilniau ir greičiau. Adsorbcinis metodas, lyginant jį su kitais, yra paprastas ir leidžia formuoti sulfidinius sluoksnius ant skirtingų plastmasių. Privalumas yra tas, kad visos operacijos atliekamos kambario temperatūros tirpaluose, o trūkumas – kad po vieno ciklo gaunamos plonos (maždaug 10^{-2} μm storio) sulfidinės dangos su didele varža (10^5 Ω/cm^2 eilės) [69]. Sluoksnių laidumas pagerinamas 3-4 kartus kartojant apdorojimo vario druskos tirpalu, vandeniu ir sulfidinimo agento tirpalu ciklus. Pakartojus ciklą 3 kartus, plastmasių paviršiuje gaunami sluoksniai, kurių varža yra 10^3 - 10^4 Ω/cm^2 eilės [41]. Didesnių varžų sluoksniai yra gaunami ant šiurkštesnių paviršių. Varžas ant minėtų paviršių galima sumažinti, į vario druskos tirpalą įdėjus cinko druskos. Cinko junginiai „išlygina” gruoblėtą, šiurkštų paviršių [41, 79]. Be to, cinko druskų įvedimas leidžia sumažinti ciklų skaičių nuo 4-5 iki 2-3 [41, 79]. Cinko junginiai bei kitų junginių (amonio nitrato, amonio sulfato) priedai sumažina tirpalo temperatūrą iki kambario temperatūros [80]. Šis metodas daugiausia yra taikomas pasluoksnių gavimui ant įvairių plastmasių tolimesnei metalizacijai. Todėl labai svarbu yra ne tik sluoksnių paviršiaus varžos dydis, bet ir suformuoto sluoksnio sukibimas su polimeru. Šiame metode bene svarbiausia yra plastmasių paviršiaus adhezinio paruošimo stadija. Inertiškų poliolefinų paviršiaus paruošimas ir yra pagrindinis šio metodo trūkumas.

Darbe [74] Cu_xS sluoksnių gavimui siūloma naudoti kompleksinius vario junginių tirpalus su 0,05-0,5 mol/l reduktorium (hidrazino, hidrochinono ar natrio sulfito), o sulfidinimo agentu – mažos (0,002-0,12 mol/l) koncentracijos vandeninį polisulfidų Na_2S_n ($n \approx 4,8$) tirpalą.

[73] darbe Cu_xS sluoksnių sudarymui PE paviršiuje buvo naudojamas difuziniame metode [41] naudotas vario druskos tirpalas, susidedantis iš $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (100 g/dm³), $NaOH$ 25 % tirpalas (110 g/dm³), Na_2SO_3 (20 g/dm³). Sulfitas Cu^{2+} redukuoja iki Cu^+ . Svarbu yra parinkti tinkamą polisulfidų koncentraciją, kad netirpintų susidariusio sulfidinio sluoksnio.

Adsorbcinio metodo privalumai - tirpalų stabilumas, naudojamų medžiagų pigumas ir universalumas (galimybė sudaryti sluoksnius ant įvairių plastmasių). Trūkumai - proceso daugia ciklų kartojimas, adhezinis polimerų paviršinių sluoksnių paruošimas.

2.8.3 NUSODINIMAS IŠ TIRPALŲ

Pagrindinis ir dažniausiai naudojamas metalų chalkogenidinių dangų gavimui metodas. Šis metodas - gerai žinomas ir nesudėtingas cheminio nusodinimo iš tirpalų metodas. Pigus, paprastas metodas su plačiomis taikymo galimybėmis. Metodo esmė yra ta, kad naudojami termodinamiškai nestabilūs tirpalai, į kurių sudėtį įeina visi elektrai laidaus produkto sudarymui būtini komponentai. Nusodinant sulfidinius elektrai laidžius sluoksnius reaguojantys komponentai yra metalo jonai ir sierą turintis agentas. Žema proceso temperatūra leidžia naudoti įvairius pagrindus: izoliatorius, puslaidininkius arba metalus, tuomet išvengiama metalinių pagrindų oksidacijos arba korozijos. Tačiau sluoksnių sudarymas polimero paviršiuje yra galimas tik suteikus iš anksto paviršiui katalitines savybes [100,101,91]. Tai lėtas procesas, kuris palengvina geresnę dangų kristalitų orientaciją. Priklausomai nuo nusodinimo sąlygų, sluoksniai auga vykstant medžiagų joninei kondensacijai ant pagrindo arba vykstant koloidinių dalelių adsorbcijai iš tirpalo pagrindo paviršiuje. Šiuo metodu buvo nusodinti II-IV, IV-VI, V-VI, I-III-VI grupių elementų ploni sluoksniai [90].

Chemiam nusodinimui yra naudojami tiosulfato[89], tioacetamido[87], $InCl_3$, tioacetamidą (TA) ir acto rūgštį[86], $NH_3/NH_2-NH_2/SC(NH_2)_2/ZnSO_4$ [85] tirpalai.

Cheminio nusodinimo iš tirpalų metodas yra plačiai taikomas ir vario sulfido dangų gavimui. Daugelyje darbų kaip sieros šaltinis naudojamas $Na_2S_2O_3$ tirpalas [84].

[53] darbe ploni (>0,5 μm) vario sulfido sluoksniai buvo nusodinti ant stiklo iš vario (II) chlorido, natrio tiosulfato ir dimetilkarbamido tirpalo 70 °C temperatūroje. Nusodintus sluoksnius iškaitinus 200 °C temperatūroje azoto atmosferoje, jų sudėtyje nustatytas mineralas *kovelitas*. Kaitinant didesnėje (300 ir 400 °C) temperatūroje, *kovelitas* atitinkamai pereina į

digenitą $Cu_{1,8}S$ ir *chalkocitą* $Cu_{1,96}S$. Sluoksnių paviršinė varža kito priklausomai nuo kaitinimo temperatūros. 0,5 μm storio sluoksnio varžų reikšmės yra šios: 180 Ω/\square (ką tik gauto), 6 Ω/\square (kaitinto 200 $^{\circ}\text{C}$), 17 Ω/\square (kaitinto 300 $^{\circ}\text{C}$), ir 30 Ω/\square (kaitinto 400 $^{\circ}\text{C}$). Mažų varžų (t.y. gero laidžio, $10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sluoksniai pasižymi geru atspindėjimu infraraudonojoje srityje (65 % CuS ir 40 % $Cu_{1,96}S$). Darbe [88] 0,3 μm storio vario sulfido sluoksnyje, nusodintame ant bismuto sulfido pasluoksnio, buvo nustatyta CuS (kovelito) fazė. [88] darbe nustatyta, kad CuS sluoksniai, nusodinti ant bismuto sulfido sluoksnio, išlaiko elektrines ir optines savybes netgi kaitinami iki 300 $^{\circ}\text{C}$.

Darbe [55] Cu_xS sluoksnių nusodinimas ant stiklo iš trietanolamino, kaip kompleksinančio Cu (II) druskų agento ir tiokarbamido, S^{2-} jonų donoro. Buvo nustatyta, kad sluoksnių sudėtis yra artima CuS . Sluoksnio storis didėja, didėjant nusodinimo greičiui, temperatūrai ir tiokarbamido kiekiui.

2.9 Cu_xS NAUDOJIMO SRITYS

Cu_xS dėl savo cheminių, fizikinių, mechaninių savybių, bei pigumo ir prieinamumo yra plačiai naudojamas įvairiose pramonės šakose.

Cu_xS sluoksniai ant dielektrikų dėl gerų optinių savybių naudojami dekoratyvinių stiklų, infraraudonųjų spindulių veidrodžių, optinių filtrų ir poliaroidų gamybai [46].

Cu_xS dangų elektrinė varža labai priklauso nuo deformacijos, todėl jas galima naudoti didelių deformacijų jutiklių gamybai [47]. Yra nustatyta, kad ploni Cu_xS sluoksniai, gauti polietileno arba akyto silicio paviršiuje, yra jautrūs amoniako dujoms, todėl gali būti naudojami kaip jutikliai aplinkos dujų koncentracijos nustatymui [48-51].

Vario sulfido dangos ant polimerinės plėvelės yra naudojamos saulės elementų gamyboje [93].

Sulfidai naudojami metalų nusodinimui iš jų druskų tirpalų [99].

3 . MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

3.1 NAUDOTOS MEDŽIAGOS

Tyrimui atlikti buvo naudojamos šios medžiagos:

1. 25x25mm stiklas
2. elementinė siera (99 %, Merck)
3. $\text{NH}_2\text{OH}\times\text{HCl}$ (98 %, Sigma- Aldrich)

4. Krakmolas (96 %, Eurochemicals)
5. CuSO₄ (99 %, Eurochemicals)
6. KSCN (98 %, Merck)
7. Na₂S₂O₃×5H₂O (99,5 %, Merck)

3.2 STIKLO PARUOŠIMAS

1. Stiklas šiaušiamas, švelniu švitrinu popieriumi
2. Valymas
 - 2.1 Nuplaunamas skystu muilu ir vandeni
 - 2.2 Plaunamas 10 min, ultragarso vonelėje, acetone, 40°C temperatūroje, „sweep“ režimu
3. Džiovinama kambario temperatūroje
4. Kiekvienas bandinys sveriamas

3.3 SIEROS SLUOKSNIO GAVIMAS

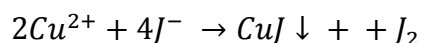
Elementinė siera yra išlydoma 160°C temperatūroje. Bandinys yra pamerkiamas į lydinį ir po 2s ištraukiamas. Ant bandinio susiformuoja sieros sluoksnis. Bandinys paliekamas išdžiūti kambario temperatūroje. Po to sveriamas.

3.4 VARIO SULFIDO SLUOKSNIO GAVIMAS

Cu_vS sluoksnio gavimui ant stiklo buvo naudojamas CuSO₄ 0,4M koncentracijos vandeninis tirpalas su reduktoriaus priedu (hidroksilamonio chloridu). Sierinti bandiniai buvo veikiami vario sulfato tirpalu su 0,4 M ir 0,8M koncentracijos reduktoriaus priedu 40 ir 60 °C temperatūrose. Sierintų bandinių veikimo trukmė vario druskų tirpalu 1 min, 5 min, 10 min, 20 min.

3.5 Cu²⁺ KIEKIO NUSTATYMO METODIKA

Vario kiekis yra nustatomas Jodometrinu metodu [92].



(3.1)



2 ml tiriamojo tirpalo įpilama į kūginę kolbą, įpilama vandens, pridedama 5 ml 10% KJ , 20 ml $2N H_2 SO_4$, $pH \leq 4$.

Titruojame 0,1N $Na_2S_2O_3$ tirpalu. Patitravus įpilama 4 ml $KCNS$ (0,5M), krakmolo ir titruojama, kol išnyksta mėlyna spalva. $CuJ \downarrow$ nuosėdos absorbuoja J^- jonus ir sumažina rezultatus. Šiam faktoriui sumažinti yra dedamas $KCNS$.



$\rho_{CuSCN} < \rho_{CuJ} \approx 10$ kartų ir $CuSCN$ neabsorbuoja J^- ir be to, pagreitina titravimą, tačiau jo pradžioje dėti negalima, nes gali oksiduotis jodu.



Cu^{2+} kiekis skaičiuojamas:

$$V_{Cu^{2+}} \times N_{Cu^{2+}} = V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3} \quad (3.5)$$

$$N_{Cu^{2+}} = \frac{v \cdot 0,1}{2} \quad (3.6)$$

3.6 RENTGENODIFRAKCIŅĖ ANALIZĖ

Sluoksnio fazinei sudėčiai nustatyti buvo naudojama rentgenodifrakcinė analizė. Rentgenodifrakcinė analizė pagrįsta rentgeno spindulių sąveika su tiriamosios medžiagos kristaline gardele. Rentgeno spindulių difrakcinis vaizdas priklauso nuo rentgeno spinduliavimo bangos ilgio ir kristalinės medžiagos sandaros. Analizuojant difrakcinį vaizdą, galima analizuoti medžiagos cheminę ir fazinę sudėtį, kristalinę sandarą.

Sieros ir vario sulfidų sluoksnių rentgeno difrakcinė analizė atlikta rentgeno difraktometru (Rusija) ДРОН -6 (maitinimo blokas ПИР 5.50), spinduliuotė - CuK_{α} Ni filtras, monochromatorius – kampinis, srovė vamzdelyje - $30\mu A$, darbinė įtampa – 30 kV.

Duomenys analizuoti kompiuterinėmis programomis: *Seach Match*, *Xfit*, *ConvX*, *Dplot95*, *Microsoft Excel*.

3.7 SLUOKSNIO STORIO NUSTATYMO METODIKA

Sluoksnio storiui apskaičiuoti buvo naudojamas svėrimo metodas. Išmatuojamas bandinio plotas, pasveriamas prieš atliekant nusodinimą ir po nusodinimo analitinėmis svarstyklėmis GR 202.

Nusodinto sluoksnio storis apskaičiuojamas pagal šią formulę :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (3.7)$$

čia: d - storis; Δm – masė, ($\Delta m = m_2 - m_1$) m_1 – pradinė masė prieš užnešimą, m_2 – masė po nusodinimo; ρ - tankis nusodintos medžiagos, teorinis. S – plotas

$$(S = a \cdot b) \quad (3.8)$$

3.8 SEM, EDS ANALIZĖS METODIKA

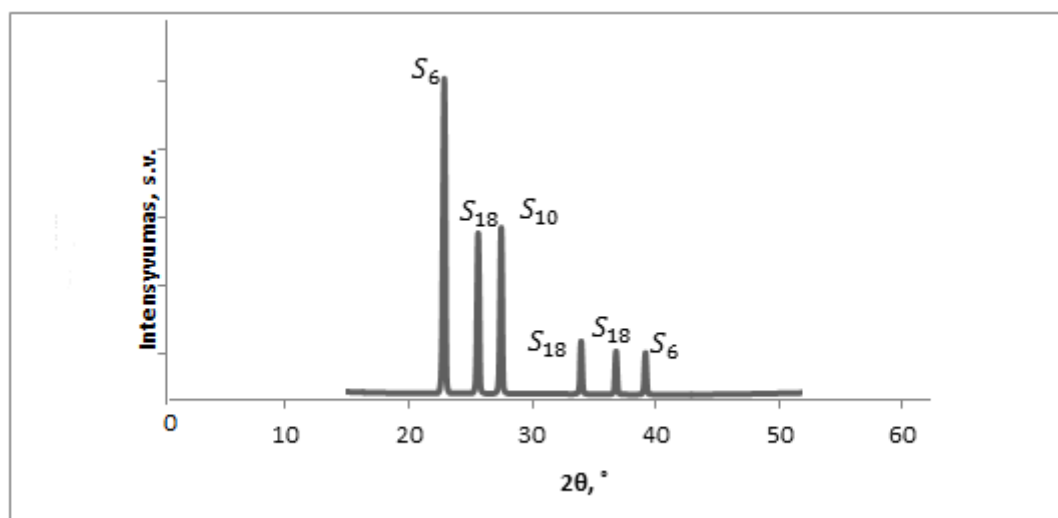
Vario sulfidų sluoksnių ant stiklo paviršius analizuotas aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Quanta 200 FEG su Šotki tipo elektronų patranka. Gautų sluoksnių kiekybinė elementinė analizė atlikta elektroninės dispersinės spektroskopijos metodu naudojant Bruker AXS Microanalysis GmbH QUANTAX EDS sistemą su Bruker XFlash[®] 4030 rentgeno spindulių energijos dispersijos detektoriumi. Elementų kiekiams įvertinti buvo naudojamos EDS spektruose esančios K juostos.

4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1 SIEROS SLUOKSNIO MORFOLOGIJA

4.1.1 SIEROS SLUOKSNIO FAZINĖ SUDĖTIS

Panardinus pašiauštą mikroskopinį stiklą į išlydytą elementinę sierą, jo paviršius pasidengia sieros sluoksniu. Sieros sluoksniu ant stiklo fazinė sudėtis buvo nustatyta rentgeno difrakcinės analizės metodu.

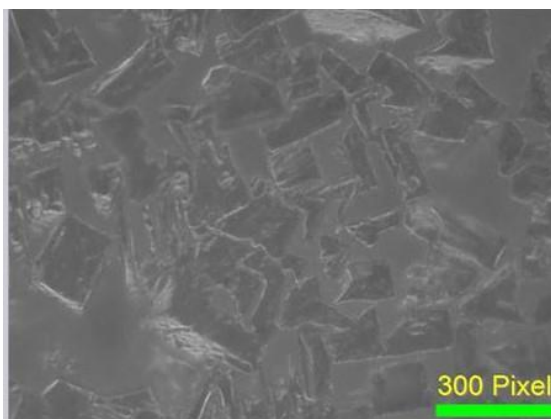


2 pav. Sieros sluoksniu rentgeno difrakcinė analizė

Sieros dangos rentgeno difraktogramoje (2 pav.) matomos šešios įvairaus intensyvumo smailės ties $2\theta = 22,846; 25,592; 27,458; 33,946; 36,773$ ir $39,154^\circ$ (tarpplokštuminiai atstumai (d) atitinkamai lygūs $3,889; 3,478; 3,246; 2,639; 2,442$ ir $2,299$ Å). Intensyviausia smailė ties $2\theta = 22,846^\circ$ priskirtina S_6 (72-2402) [25] fazei. Mažiau ryški šios fazės smailė stebima ties $2\theta = 39,154^\circ$.

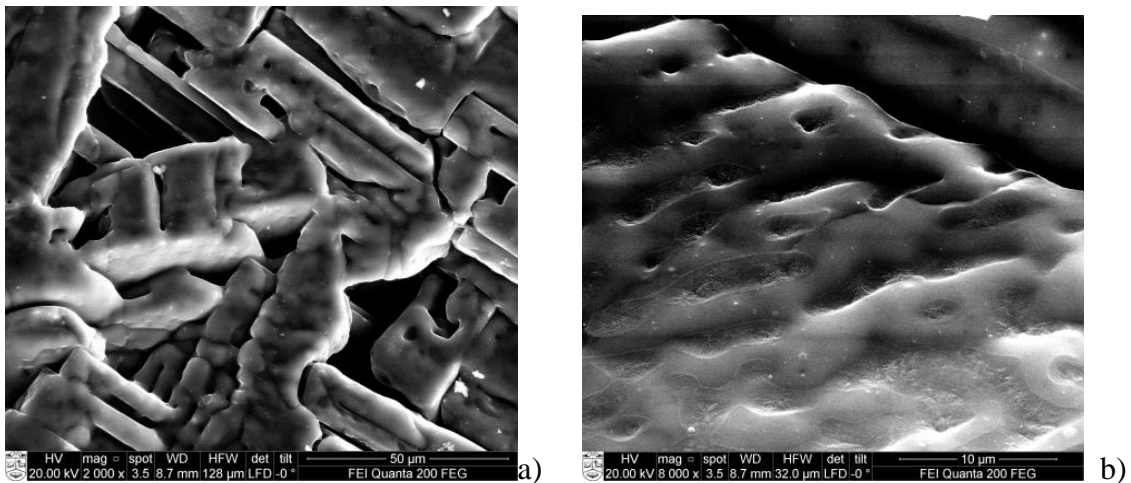
Pateiktoje rentgeno difraktogramoje stebimos dar dviųjų sieros fazių – S_{18} (71-569) [27] ir S_{10} (77-227) [26] – smailės. S_{10} fazės smailė stebima ties $2\theta = 27,458^\circ$. O S_{18} fazės smailės difraktogramoje yra net trys – ties $2\theta = 25,592; 33,946$ ir $36,773^\circ$.

Įvertinus smailių intensyvumus nustatyta, kad sieros dangoje daugiausia yra S_6 fazės (45,42 %), S_{18} ir S_{10} fazių yra mažiau, atitinkamai 33,88 ir 20,7 %.



3 pav. Sieros dangos nuotrauka, elektroniniu mikroskopu

3 paveiksle pateikta sieros sluoksnio ant stiklo nuotrauka, daryta elektroninių mikroskopu. Joje matyti, kad sluoksnis nėra vienalytis, sudarytas iš įvairios formos dalelių aglomeratų. Tačiau šioje nuotraukoje neįmanoma pamatyti iš ko sudaryti aglomeratai. Sluoksnio struktūra geriau matome SEM nuotraukose, pateiktose 3 paveiksle.



4 pav. Sieros sluoksnio ant stiklo SEM nuotraukos, a) didinimas 2000x, b) didinimas 8000x

Pateiktose morfologinėse nuotraukose matyti, kad sieros sluoksnis yra nevienalytis. 4 paveikslo a nuotraukoje (didinimas 2000x) matome susiformavusias skirtingos formos dalelių matricas, kurios yra nanokristalitų aglomeratai. Sieros sluoksnio paviršiaus struktūroje yra mikroporų. 4 paveikslo b nuotraukoje, kuri padaryta naudojant 4 kartus didesnę didinimą (8000x), matome, kad sieros sluoksnio paviršius sudarytas iš mažiausiai dviejų morfologinių segmentų. Skirtingo dydžio kristalitų aglomeratai yra pasiskirstę amorfinio pobūdžio matricoje. Galime daryti išvadą, kad išlydyta siera kristalizavosi nepilnai.

4.2 SIEROS SLUOKSNIO MASĖ IR STORIS

4.2.1 SIEROS SLUOKSNIO MASĖ

Sieros sluoksnio masė yra apskaičiuojama taip:

$$\Delta m = m_2 - m_1 \quad (4.1)$$

m_1 – pradinė masė prieš užnešimą, m_2 – masė po nusodinimo;

$$\Delta m = m_2 - m_1 = 3,745 - 3,114 = 0,631 \text{ g.}$$

Visų bandinių sieros masė – 17,70g, vidutinė masė – $17,70/23 = 0,769 \text{ g.}$

Paklaida apskaičiuojama taip: $0,769 - 0,631 = 0,138 \text{ g.}$

$$m_{vid} = 0,769 \text{ g} \pm 0,139 \text{ g}$$

4.2.2 SIEROS SLUOKSNIO STORIS

Ant mikroskopinio stiklo sudarius sieros sluoksnį, jo storis yra nustatomas svėrimo metodu, naudojant (3.8) formulę.

$$S = 0,025 * 0,025 = 0,000625 \text{ m}^2$$

$$\rho S_{18} = 2,009 \text{ g/cm}^3 [27]$$

$$\rho S_6 = 2,186 \text{ g/cm}^3 [25]$$

$$\rho S_{10} = 2,103 \text{ g/cm}^3 [26]$$

Rentgeno difrakcine analize buvo nustatyta, kad sieros sluoksnis sudarytas iš kelių elementinės sieros fazių (2 pav.) ir nevienodo tų fazių kiekio sluoksnyje. Įvertinus fazių intensyvumus, buvo apskaičiuotas sieros fazių mišinio tankis:

$$\rho S_{18} = 2,009 * \left(\frac{33,88}{100} \right) = 0,680 \text{ g/cm}^3,$$

$$\rho S_6 = 2,186 * \left(\frac{45,42}{100} \right) = 0,992 \text{ g/cm}^3,$$

$$\rho S_{10} = 2,103 * \left(\frac{20,70}{100} \right) = 0,435 \text{ g/cm}^3,$$

$$\rho = 0,680 + 0,992 + 0,435 = 2,107 \text{ g/cm}^3.$$

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} = \frac{0,631 \text{ g}}{2,107 \text{ g/cm}^3 * 0,000625 \text{ m}^2} = 0,048 \text{ cm}.$$

Įvertinus gautuose bandiniuose sieros fazes ir jų intensyvumus, buvo apskaičiuotas vidutinis sieros sluoksnio storis $d_{vid} = 0,058 \text{ cm} \pm 0,035 \text{ cm}$.

Gauti duomenys parodė, kad mūsų pasirinktas sierinimo būdas, būtent stiklo dengimas išlydyta elementine siera, yra labai paprastas ir pigus.

4.3 VARIO (I) JONŲ KONCENTRACIJA TIRPALE

Darbe buvo analizuojami vario (II) sulfato tirpalai su keturiais skirtingais to paties reduktoriaus (hidroksilamonio chlorido) priedais trijose temperatūrose. Vario kiekis yra nustatomas jodometrinio metodu [92]. Buvo tiriama priedo ir temperatūros įtaka vario(I) koncentracijai. Analizės rezultatai pateikti 1 lentelėje.

Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad tiek didinant reduktoriaus koncentraciją, tiek ir keliant tirpalo temperatūrą, tirpale didėja vario(I) jonų koncentracija. Kadangi su elementine siera reaguoja vario(I) jonai, tai mums aktuali didesnė jų koncentracija. Dėl šios priežasties vario sulfidų sluoksnių gavimui buvo pasirinkti tirpalai su 0,4 ir 0,8 molių hidroksilamonio chlorido priedais. Taip pat variavimas turėtų būti atliekamas aukštesnėje nei kambario temperatūroje, nes 40 ir 60 °C temperatūroje priedo įtaka didesnė, nes vario(I) jonų koncentracijos yra žymiai didesnės.

1 lentelė. Vario(I) jonų koncentracija (mol/l) tirpaluose

0,4 M CuSO ₄ tirpalas su reduktoriaus priedu	Tirpalo temperatūra		
	20°C	40°C	60°C
0,1 mol hidroksilamonio chlorido	0,01	0,02	-
0,2 mol hidroksilamonio chlorido	0,015	0,04	-
0,4 mol hidroksilamonio chlorido	0,035	0,055	0,065
0,8 mol hidroksilamonio chlorido	0,05	0,09	0,125

4.3.1 VARIO SULFIDŲ SLUOSNIO STORIS

Vario sulfidų sluoksnio storis priklauso nuo šių faktorių: reduktoriaus koncentracijos ir išlaikymo trukmės, variavimo tirpale.

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (4.2)$$

čia: d - storis; Δm – masė, ($\Delta m = m_2 - m_1$) m_1 – pradinė masė prieš užnešimą, m_2 – masė po nusodinimo; ρ - tankis nusodintos medžiagos, teorinis. S – plotas ($S = a \cdot b$).

$$S = 2,5 \cdot 2,5 = 6,25 \text{ cm}^2$$

$$\rho_{Cu^{2+}} = 8,92 \text{ g/cm}^3$$

Vidutinis vario sulfido dangos storis ir sureagavusio vario kiekis:

$$d_{vid} = 0,058567 \text{ cm} \pm 0,000502 \text{ cm}; \quad m_{vid} = 0,770 \text{ g} \pm 0,028 \text{ g}.$$

Vario sulfidų sluoksnių storis ženkliai nepasikeitė lyginant su sieros sluoksnio storiu, taip pat ženkliai nepasikeitė ir vario sulfidų dangos masė.

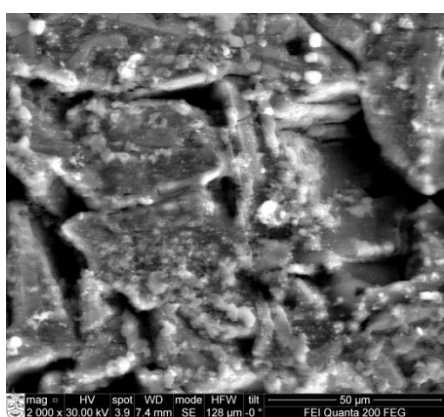
4.3.2 VARIO SULFIDŲ SLUOKSNIŲ MORFOLOGIJA

2 lentelė: Apdorojimo Cu(II/I) druskų tirpalu sąlygos

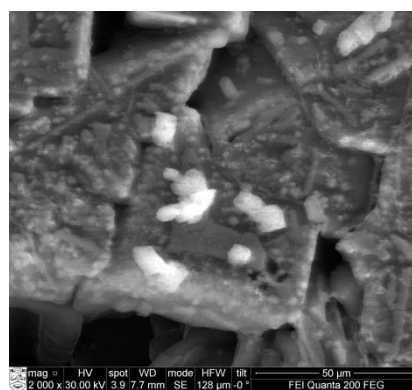
Cu(II/I) druskų tirpalo temperatūra, °C	40				40				60			60			
Reduktoriaus koncentracija, M	0,4				0,8				0,4			0,8			
Apdorojimo Cu(II/I) druskų tirpalu trukmė, min	1	5	10	20	1	5	10	20	5	10	20	1	5	10	
Bandinio Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	

5 – 8 paveiksluose pateiktos vario sulfidų sluoksnių, gautų stiklą su sieros sluoksniu paveikus Cu(II/I) druskų tirpalu, kai reduktoriaus priedas buvo 0,4 mol ir 0,8 mol, o veikimo trukmė nuo 1 iki 20 min, SEM nuotraukos. Šiuose nuotraukose matyti, kad įvairaus dydžio ir formos vario sulfidų dalelės padengia sieros sluoksnį. Dažniausiai vario sulfidai yra kristalintų aglomeratai.

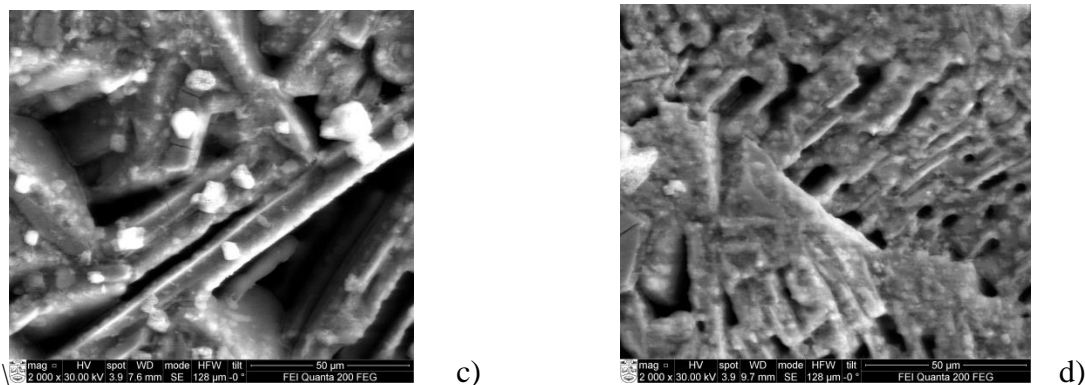
Iš nuotraukų galime matyti, kad susidariusių kristalų kiekis ir dydis tiesiogiai priklauso nuo stiklo padengto siera veikimo Cu(II/I) druskų tirpalu trukmės (1-4, 5-8, 9-11, 12-14 bandiniai), reduktoriaus koncentracijos (1-4 ir 9-11, 5-8 ir 11-14 bandiniai) ir temperatūros (1-8, 9-14 bandiniai). Ilgiau tirpale, aukštesnėje temperatūroje ir didesnėje koncentracijoje išlaikyti bandiniai pasidengia didesniu kristalų kiekiu, kristalai yra didesni, tolygiau išsidėstę.



a)

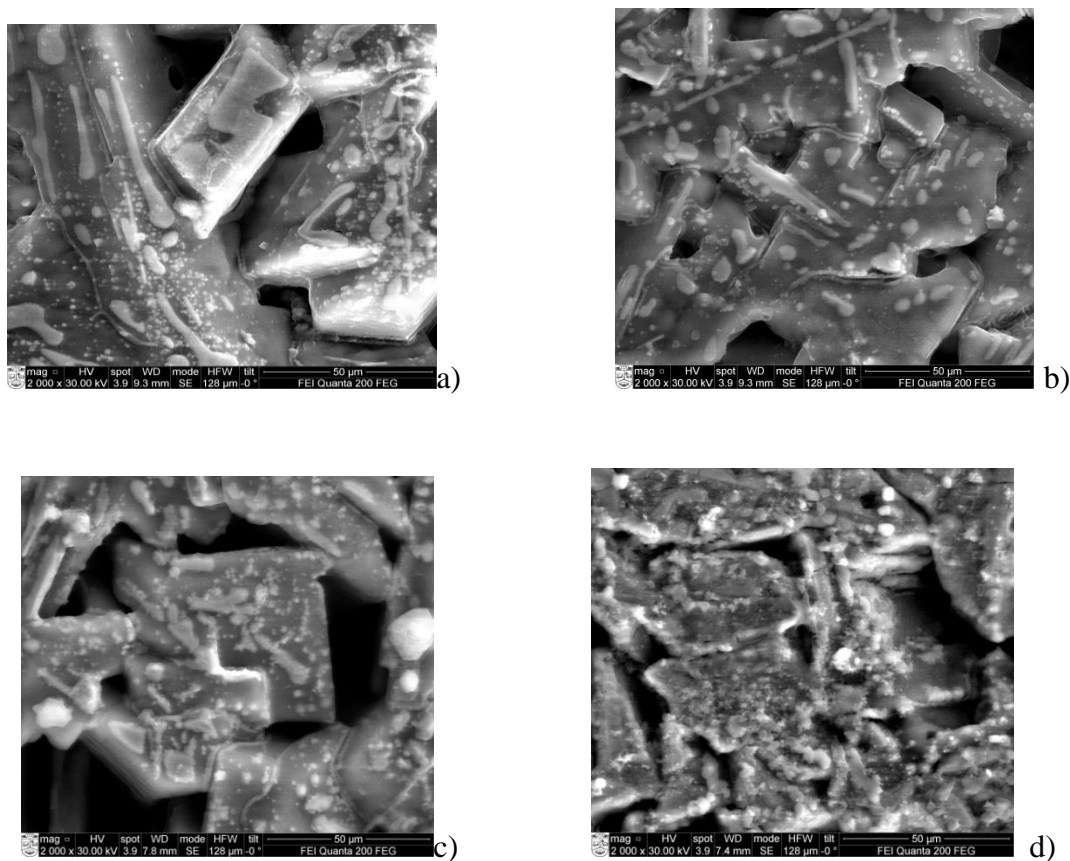


b)



5 pav. SEM nuotraukos vario sulfidų sluoksnių, reduktoriaus koncentracija 0,4M, 40°C temperatūroje, apdorojimo laikas: a)1, b) 5, c)10, d)20 min.

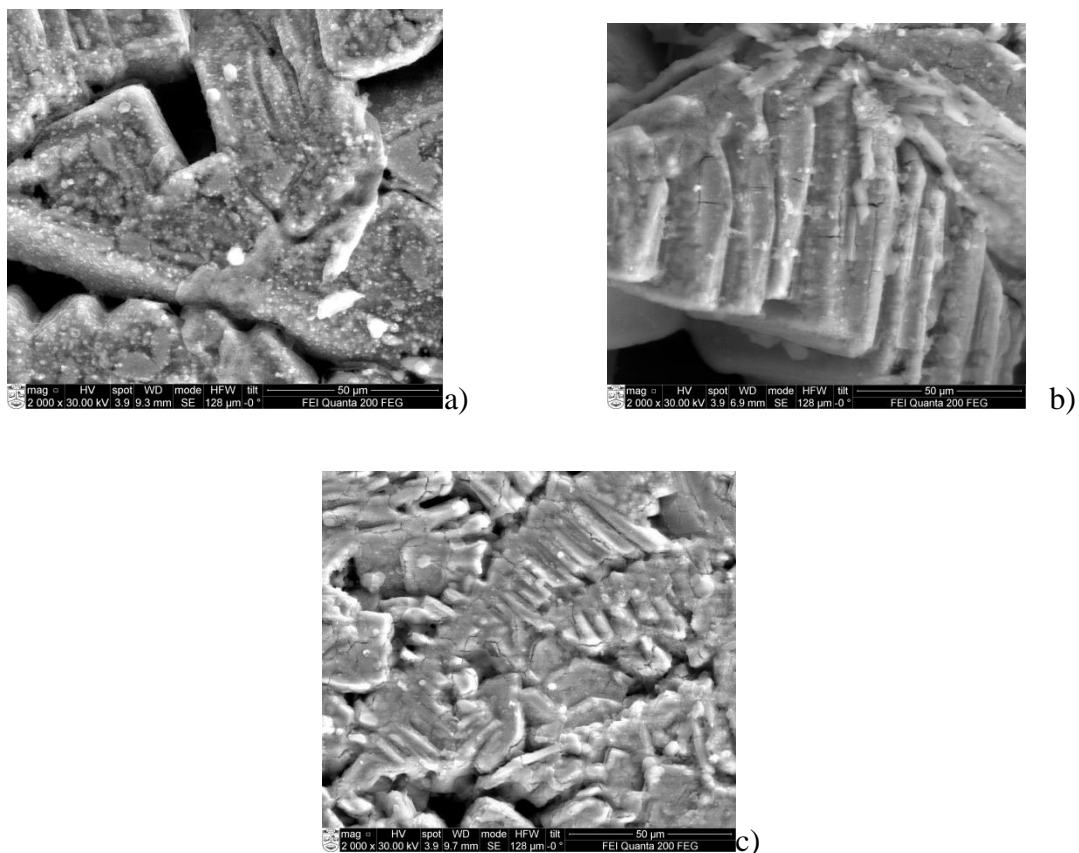
Po 1 min apdorojimo Cu(II/I) druskų tirpale matyti, kad sieros sluoksnio paviršiuje formuojasi smulkūs vario sulfidų kristalitai. Ilgesnį laiką paveikus vario druskų tirpalu, galime stebėti, kad iš kristalitų formuojasi stambesni agregatai.



6 pav. SEM vario sulfidų sluoksnių nuotraukos, reduktoriaus koncentracija 0,8M, 40°C temperatūroje, apdorojimo laikas: a)1, b) 5, c)10, d)20 min.

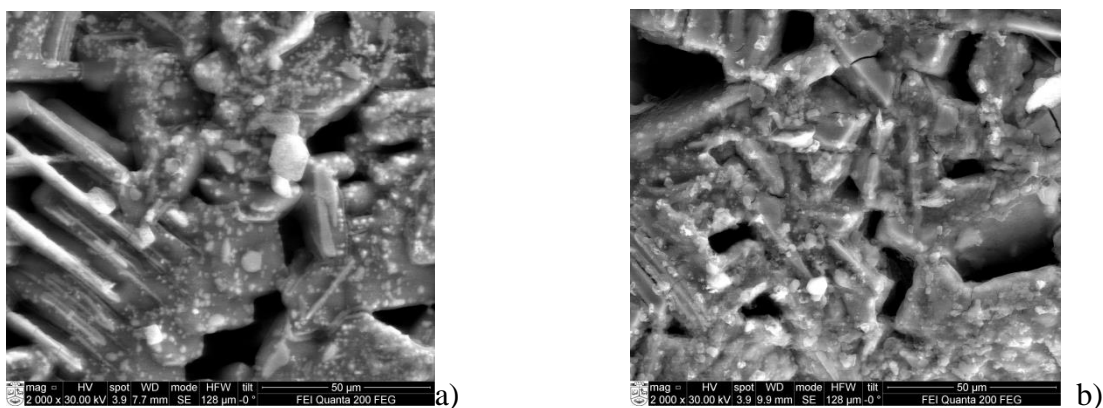
Nuotraukose matyti, kad ilgejant apdorojimo trukmei, formuojasi tolygesnis vario sulfidų sluoksnis. Po 1 ir 5 min apdorojimo Cu(II/I) druskų tirpale sieros sluoksnio paviršiuje matyti

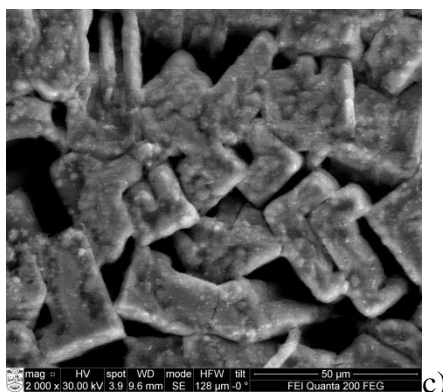
pavieniai vario sulfidų kristalitai, o po 10 ir 20 min apdorojimo vario druskų tirpalu stebime kristalitų susijungimą į agregatus, kurie tolygiau padengia sieros sluoksnį.



7 pav. SEM nuotarkos vario sulfidų sluoksnų, reduktoriaus koncentracija 0,4M, 60°C temperatūroje, apdorojimo laikas: a) 5 b) 10, c) 20 min

Šiuose paveiksluose matyti, kad aukštesnėje temperatūroje susidaro daugiau vario sulfidų, kurie gana tolygiai padengia sieros sluoksnį. Jau po 5 min apdorojimo Cu(II/I) druskų tirpale matyti, kad sieros sluoksnis yra padengtas vario sulfidų kristalitais. Ilgesnį laiką paveikus vario druskų tirpalu (20 min) stebime tolygų vario sulfidų sluoksnį.





8 pav. SEM nuotraukos, vario sulfidų sluoksnių, reduktoriaus koncentracija 0,8 M, 60°C temperatūroje, a) 1, b) 5, c) 10 min

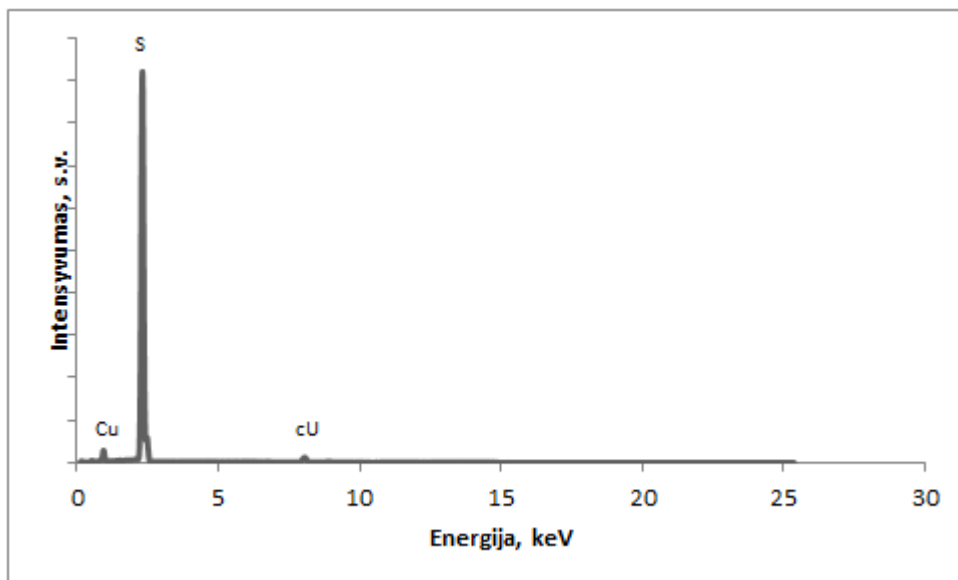
Po 1 min apdorojimo aukštesnės temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalu, kuriame yra didesnis kiekis reduktoriaus matyti, kad sieros sluoksnio paviršiuje taip pat formuojasi pavieniai vario sulfidų kristalitai ar nedideli jų agregatai. Tačiau ilgesnį laiką paveikus vario druskų tirpalu, galime stebėti, kad iš kristalitų formuojasi stambesni agregatai, jie tolygiau padengia sieros sluoksnį.

Gauti rezultatai parodė, kad tolygesnį vario sulfidų sluoksnį galime gauti naudojant 60°C temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalą ir ilginant apdorojimo trukmę.

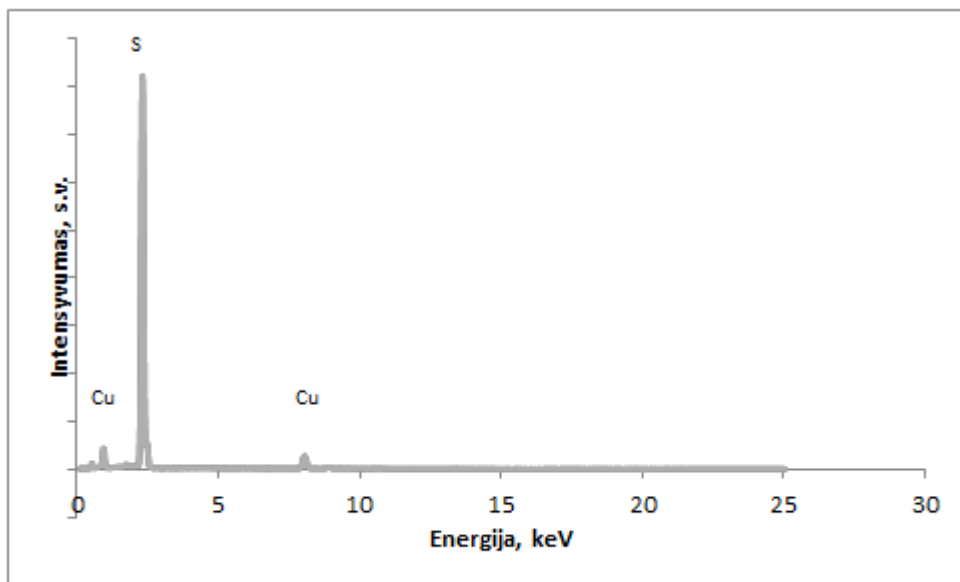
Bandinių paviršiaus elementinė sudėtis tirta elektroninės dispersinės spektroskopijos metodu.

9-12 paveiksluose pateikti bandinių EDS spektrai, kai vario sulfidų sluoksnio sudarymui naudotas 40°C temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalas su 0,4 mol reduktoriaus priedu. Apdorojimo trukmė – 1, 5, 10 ar 20 min.

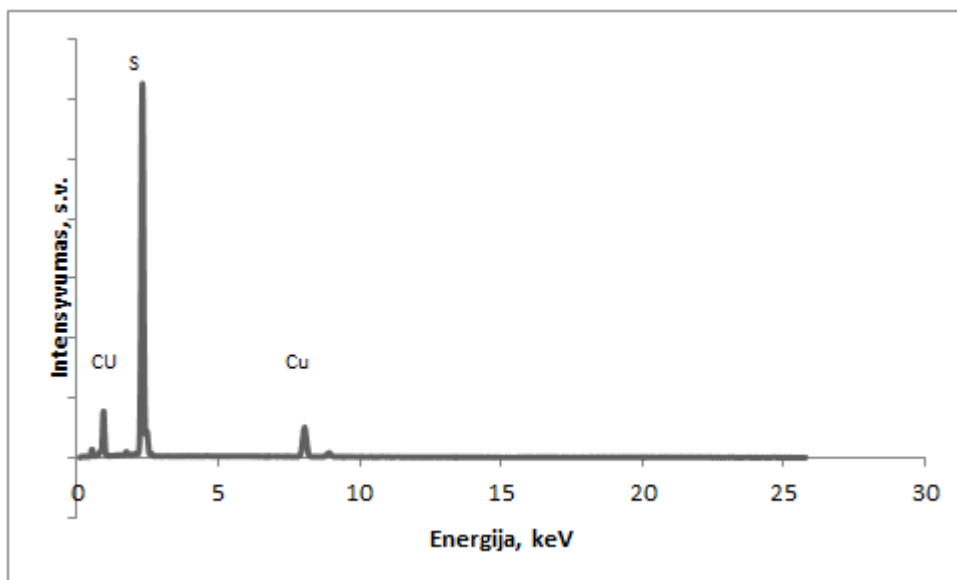
Visuose keturiuose paveiksluose vyraujanti yra sieros smailė, taip pat matyti, kad ilginant apdorojimo vario(II/I) druskų tirpale trukmę, vario kiekis sluoksnyje didėja, tai parodo intensyvėjančios smailės, priskirtos variui.



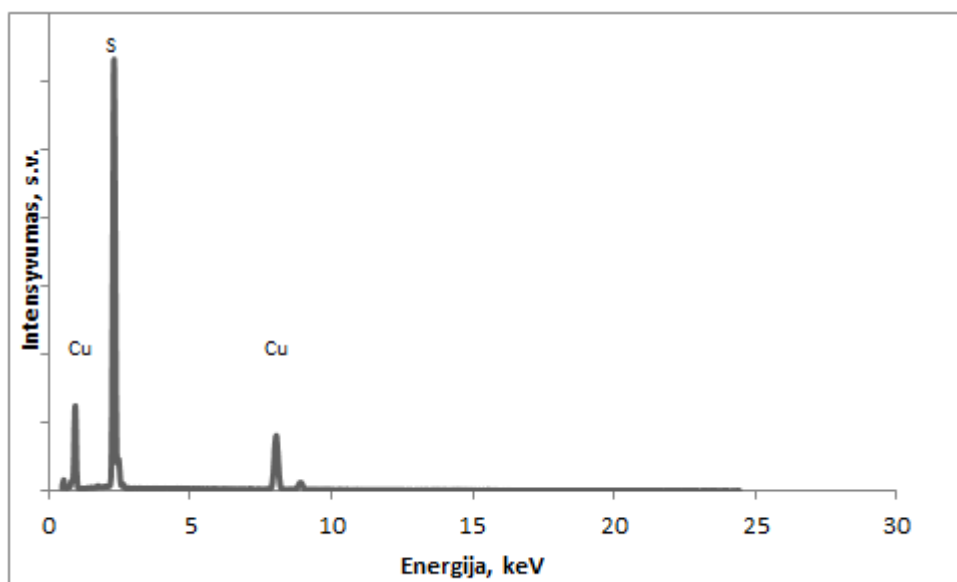
9 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,4M, 40°C, trukmė 1 min



10 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,4M, 40°C, trukmė 5 min



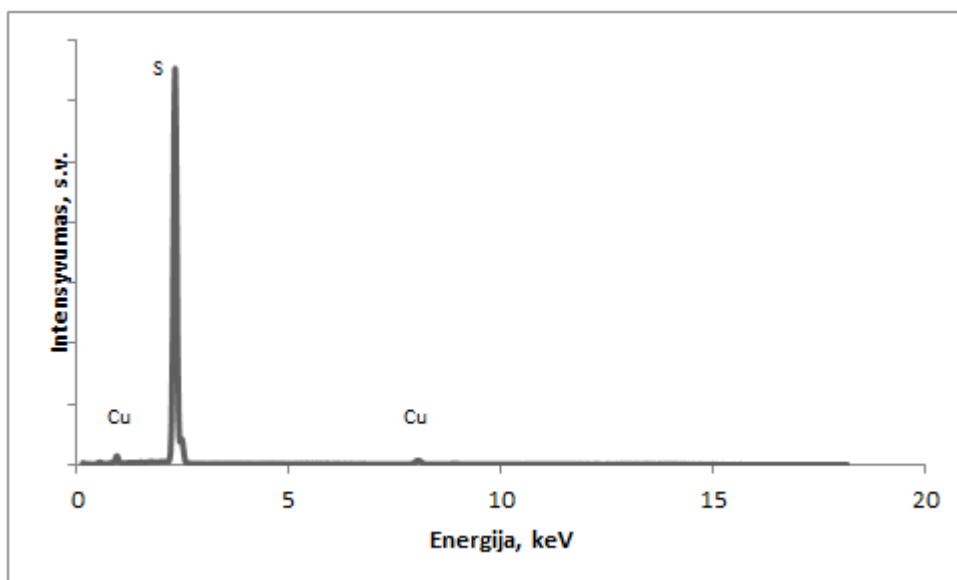
11 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,4M, 40°C, trukmė 10 min



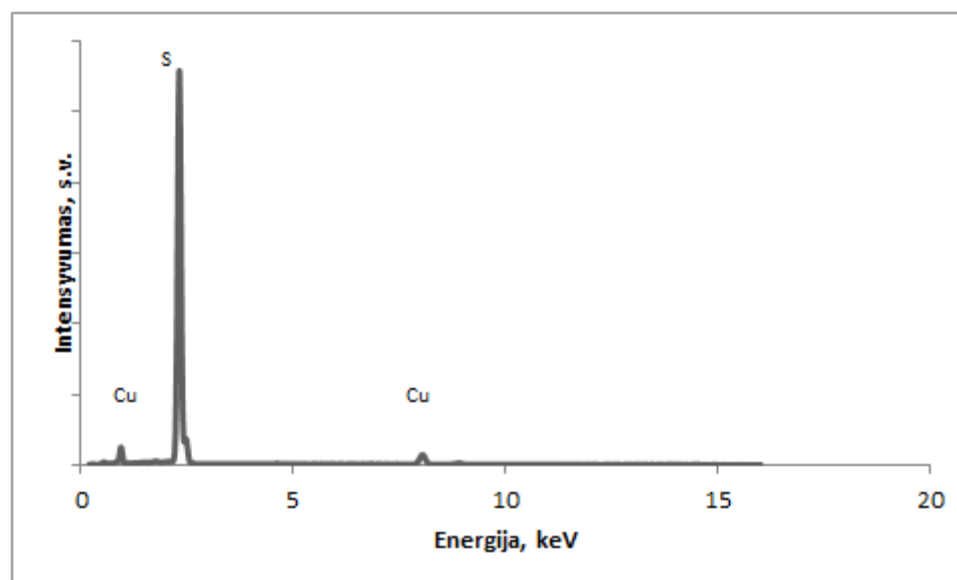
12 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,4M, 40°C, trukmė 20 min

13-16 paveiksluose pateikti bandinių EDS spektrai, kai vario sulfidų sluoksnio sudarymui naudotas 40°C temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalas su 0,8 mol reduktoriaus priedu. Apdorojimo trukmė – 1, 5, 10 ar 20 min.

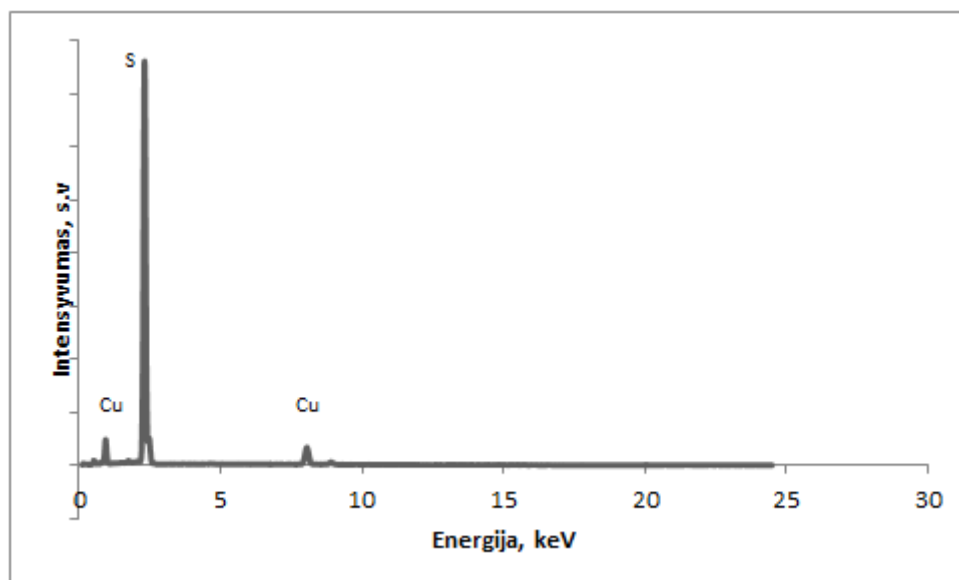
Šiuose paveiksluose matyti, kad vėlgi vyrauja sieros smailė, o vario smailės ilginant veikimo vario druskų tirpalu trukmę intensyvėja.



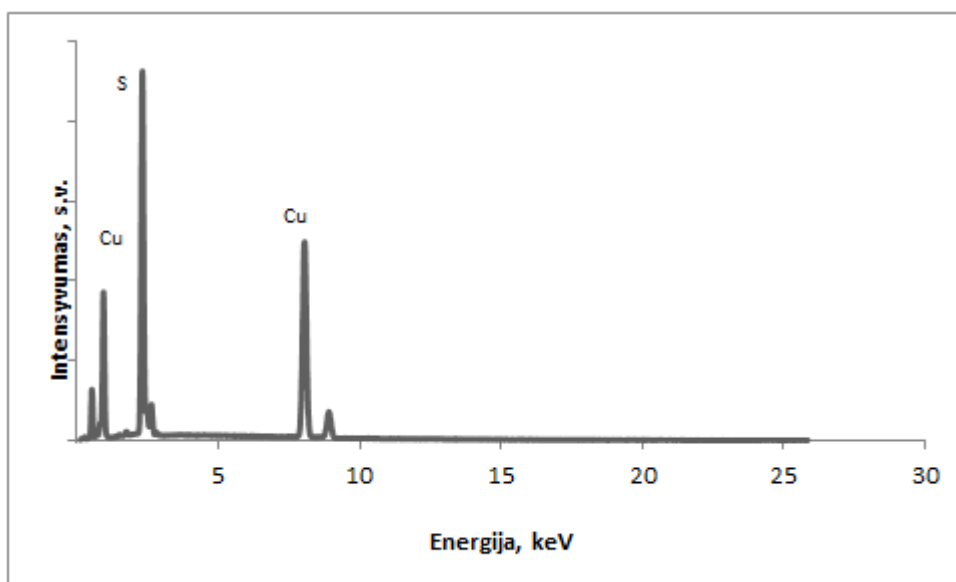
13 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,8M, 40°C, trukmė 1 min



14 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,8M, 40°C, trukmė 5 min



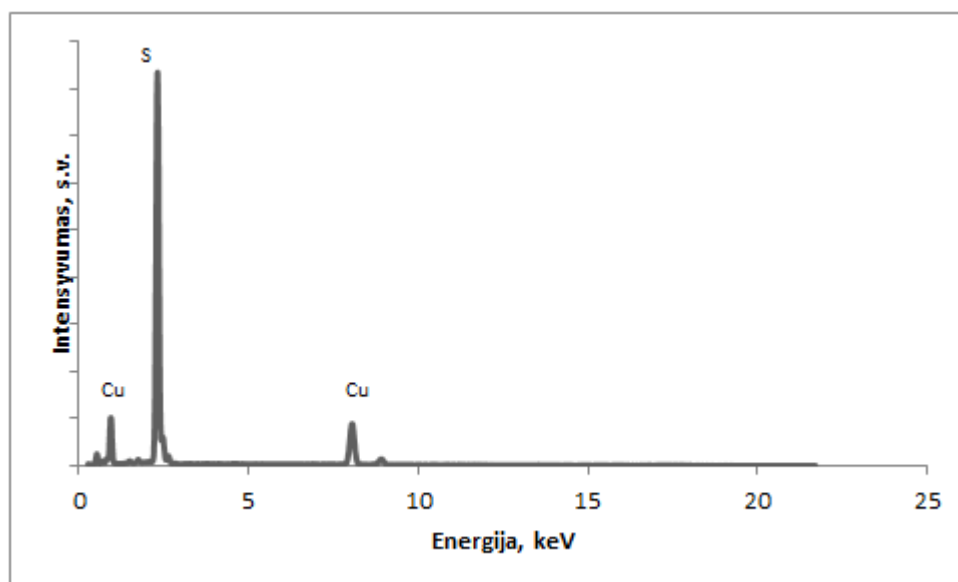
15 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,8M, 40°C, trukmė 10 min



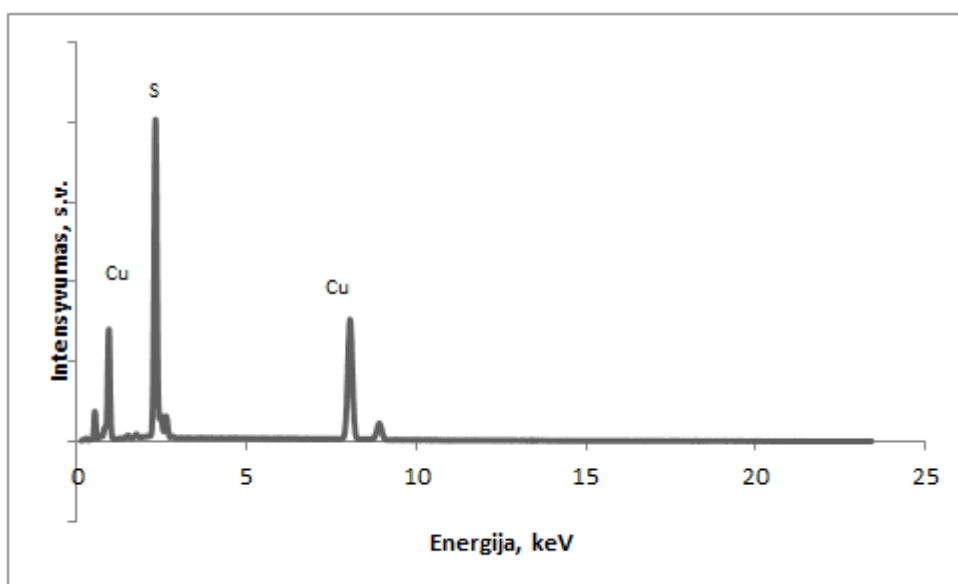
16 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,8M, 40°C, trukmė 20 min

17-19 paveiksluose pateikti bandinių EDS spektrai, kai vario sulfidų sluoksnio sudarymui naudotas 60°C temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalas su 0,4 mol reduktoriaus priedu. Apdorojimo trukmė – 5, 10 ar 20 min.

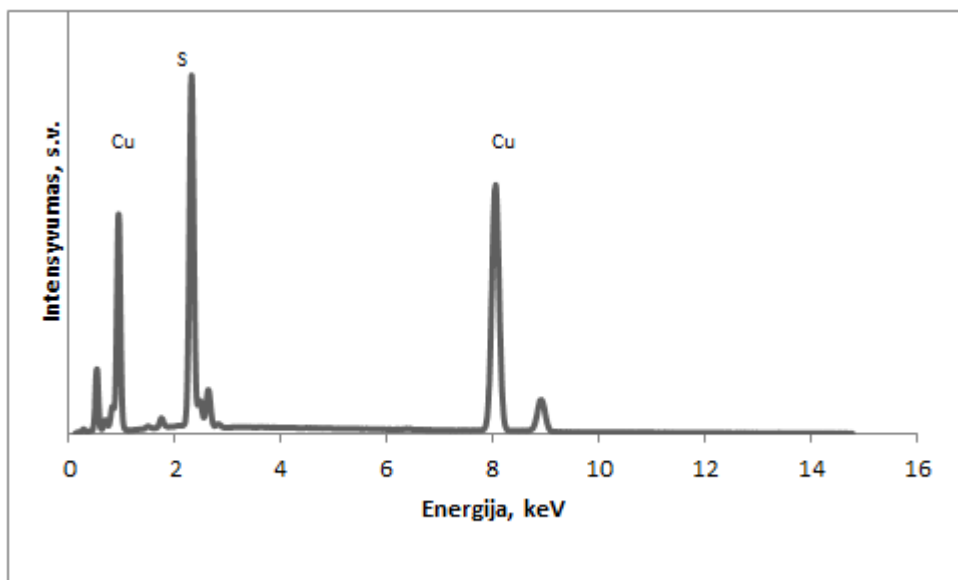
Iš paveiksluose pateiktų duomenų matyti, kad esant aukštesnei vario(II/I) druskų tirpalo temperatūrai, vario smailės yra intensyvesnės. 29 paveiksle stebime ryškų vario smailių padidėjimą, vadinasi, aukštesnėje temperatūroje vario sulfidų susidarymo reakcija vyko greičiau.



17 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,4M, 60°C, trukmė 5 min



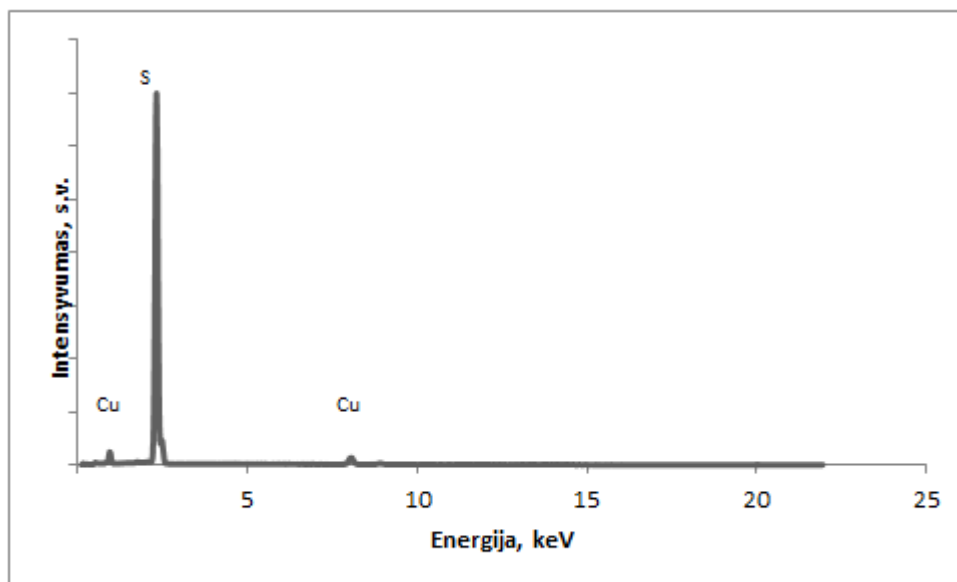
18 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,4M, 60°C, trukmė 10 min



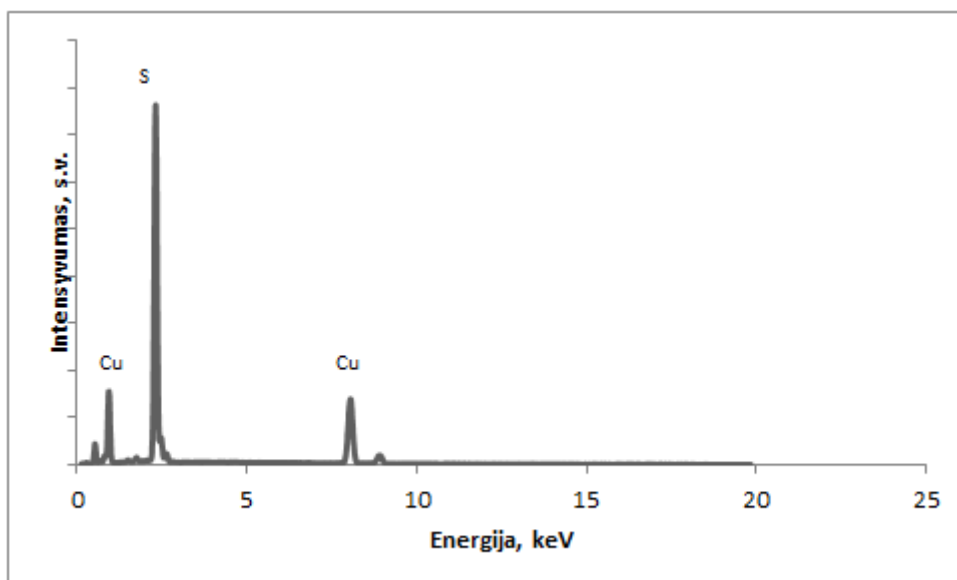
19 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,4M, 60°C, trukmė 20 min

20-22 paveiksluose pateikti bandinių EDS spektrai, kai vario sulfidų sluoksnio sudarymui naudotas 60°C temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalas su 0,8 mol reduktoriaus priedu. Apdorojimo trukmė - 1, 5 ar 10 min.

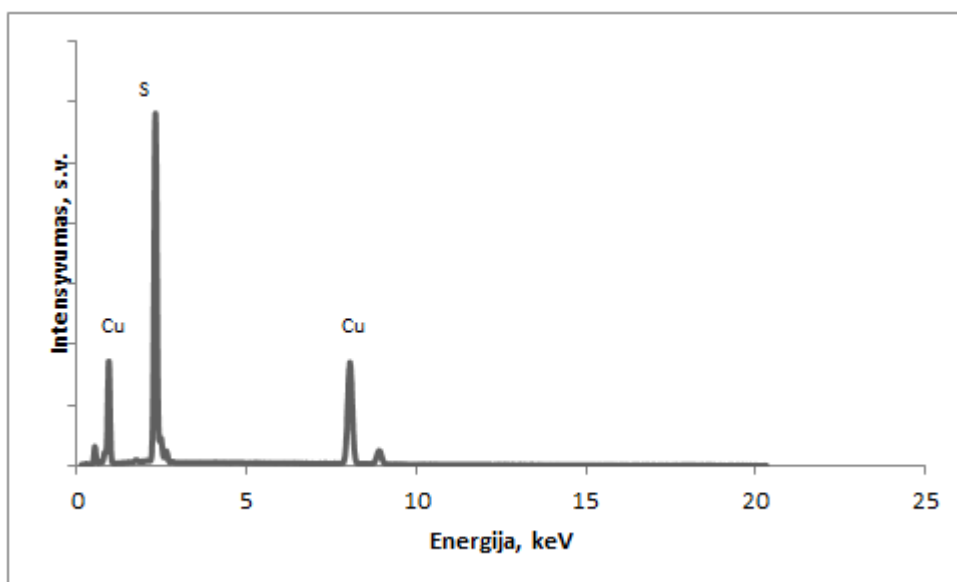
20 paveiksle matyti, kad esant tik 1 min apdorojimo vario druskų tirpale trukmei, vario smailės yra vos pastebimos, jos žymiai intensyvesnės 5 ar 10 min apdorojant bandinius Cu(II/I) druskų tirpale (21 ir 22 pav.).



20 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,8M, 60°C, trukmė 1 min



21 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,8M, 60°C, trukmė 5 min



22 pav. EDS spektras, reduktoriaus koncentracija 0,8M, 60°C, trukmė 10 min

EDS duomenys parodė, kad bandinių paviršiuje yra maži kiekiai anglies ir azoto, jų buvimas gali būti paaiškintas tuo, kad įvairios dujos iš oro gali adsorbuotis sudaryto sluoksnio nelygumuose. Šiek tiek daugiau bandinių paviršiuje aptinkama deguonies, tai gali būti susiję su deguonies iš oro adsorbcija paviršiaus nelygumuose, galimas ir $\text{Cu}(\text{OH})_2$ susidarymas sluoksnio paviršiuje, kai bandinys po apdorojimo vario (II/I) druskų tirpalu yra plaunamas distiliuotu vandeniu. 3 lentelėje pateikta sudarytų Cu_xS sluoksnių elementinė sudėtis.

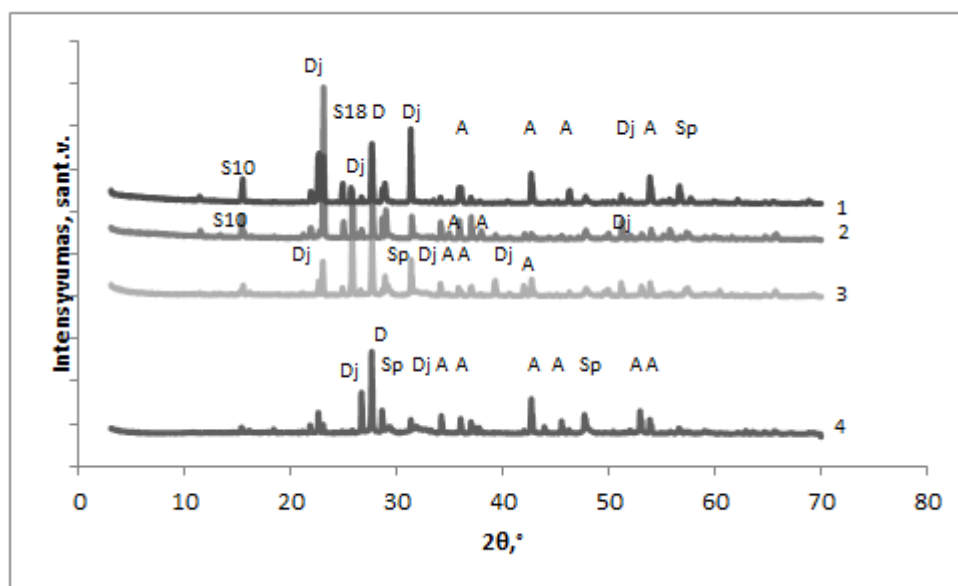
3 lentelė. Cu_xS sluoksnių elementinė sudėtis

Bandinys	S (at. %)	Cu (at. %)	Cu/S
1	38,06	9	0,24
2	41,62	8,72	0,21
3	30,11	17,92	0,6
4	61,04	20,89	0,34
5	130,77	2	0,02
6	53,58	18,4	0,34
7	46,1	24,44	0,53
8	23,14	21	0,91
9	80,54	17,54	0,22
10	20,18	12,6	0,62
11	76,03	49,06	0,65
12	67,26	12,2	0,18
13	38,17	11,07	0,29
14	28,24	12,1	0,43

Iš 3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad ilginant apdorojimo Cu(II/I) druskų tirpalu trukmę, gautuose sluoksniuose (4,7,8,10,11,14 bandiniai) vario kiekis didėja. Padidinus vario druskų tirpalo temperatūrą, sluoksniuose taip pat aptinkama daugiau vario (9–14 bandiniai). Gauti rezultatai rodo, kad sluoksniuose lieka daug nesureagavusios sieros. Tai parodo ir apskaičiuoti Cu/S santykiai. Minėtas santykis didėja tiek ilginant apdorojimo vario druskų tirpalu trukmę, tiek ir keliant šio tirpalo temperatūrą, tačiau vis tiek jis yra mažesnis už vienetą. Vadinasi, bandiniuose yra likę nesureagavusios sieros. Net 20 min (4, 8, 11 bandiniai) išlaikius stiklą su sieros sluoksniu vario druskų tirpale, vizualiai matoma nesureagavusi siera. Tai galima būtų paaiškinti tuo, kad formuojasi kompaktiškas Cu_xS sluoksnis, kuris atskiria reaguojančias medžiagas, t.y. vario druskos tirpalą ir sierą. Tačiau ir per susidariusį sluoksnį ribotas vario jonų kiekis patenka ir reaguoja su siera, nes ilginant apdorojimo trukmę (4, 7, 8, 10, 11, 14, bandiniai) vario kiekis sluoksnyje didėja. Reduktoriaus priedo įtaka didesnė, kai vario (II/I) druskų tirpalo temperatūra yra mažesnė (40 °C). Po 20 min apdorojimo vario druskų tirpale su 0,8 mol redukoriaus priedu gauto Cu_xS sluoksnio sudėtis yra artima CuS ($x = 0,91$).

4.4 VARIO SULFIDŲ SLUOKSNIŲ FAZINĖ SUDĖTIS

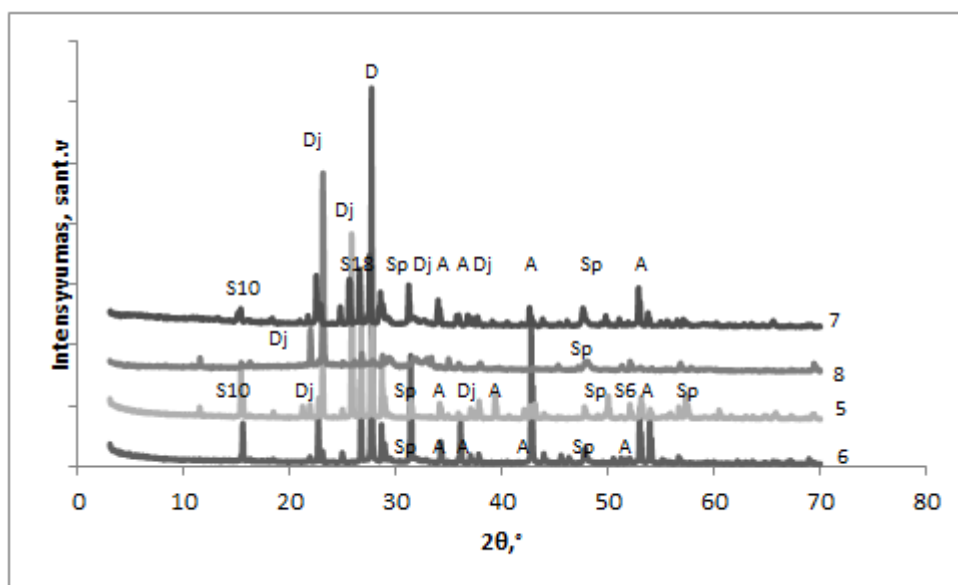
Sudarytų vario sulfidų sluoksnių fazinę sudėtį galima apibūdinti rentgenodifrakcinės analizės metodu. Darbe gauti duomenys buvo lyginami su ištirtų vario sulfidų mineralų duomenimis. Yra ištirtos daugelio Cu_xS mineralų cheminės sudėtys ir nustatytos kristalinės struktūros: chalkocito Cu_2S , jurlito $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$, digenito $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, anilito $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, džirito $\text{Cu}_{1,6}\text{S}$, spionkopito $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$, jarovito $\text{Cu}_{1,12}\text{S}$ ir kovelito CuS [83].



23 pav. Sudarytų sluoksnių ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S_{10} ir S_{18} – sieras, Dj – jurlitas $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, D – digenitas Cu_9S_5 , A – anilitas Cu_7S_4 , Sp – spionkopitas $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 40°C Cu(II/I) druskų tirpale su 0,4 mol reduktoriaus priedu trukmė, min: 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20.

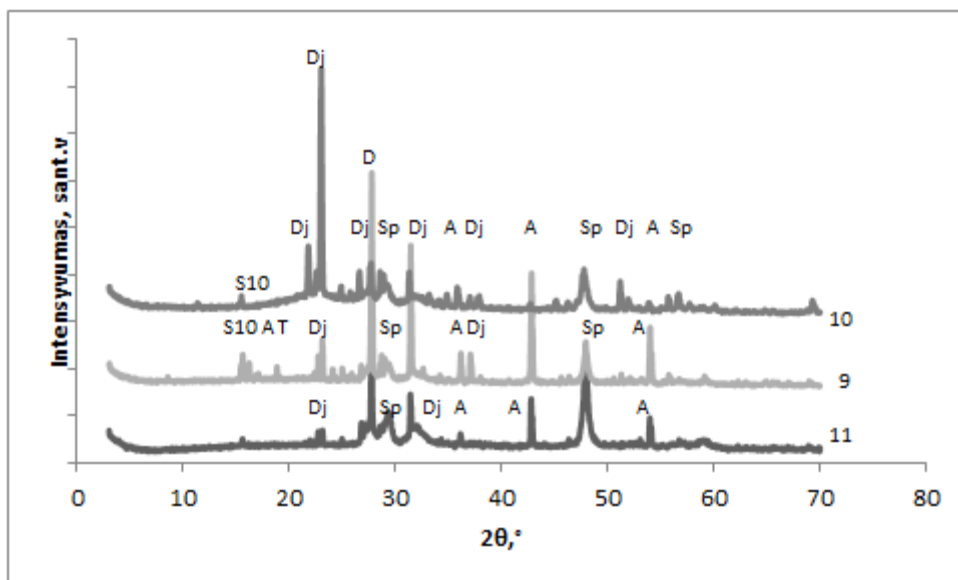
23 paveiksle pateiktose rentgeno difraktogramose galima matyti, kad stiklą su sieros sluoksniu paveikus 1-20 min 40°C vario (II/I) druskų tirpalu, gaunamos įvairių vario sulfidų fazės, taip pat sluoksnyje lieka nesureagavusios elementinės sieros. Ryškesnės S_{10} ties $2\theta=15,15^\circ$ ir S_{18} ties $2\theta=25,70^\circ$ fazių smailės matomos 3 ir 4 rentgenogramose. 1 difraktogramoje matome vario sulfido sluoksniu, gauto 1 min apdorojus vario druskų tirpale, fazinę sudėtį. Šioje difraktogramoje vario sulfidų smailės nėra intensyvios, ryškiausia digenito Cu_9S_5 (4-861) smailė ties $2\theta=27,61^\circ$, tarpplokštuminis atstumas (d) atitinkamai lygus 3,23 Å. Šioje rentgenogramoje taip pat stebime gausias anilito Cu_7S_4 (72-617) smailės ties $2\theta=34,80; 35,98; 43,76; 46,22; 53,04$ ir $55,08^\circ$, d atitinkamai lygūs 2,57; 2,53; 2,09; 1,95; 1,71; ir 1,66 Å. 1 rentgenodifraktogramoje stebime nežymias spionkopito $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$ (36-380) smailės ties $2\theta=28,43$ ir $48,71^\circ$, (d= 3,07 ir 1,91 Å) ir jurlito $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ (20-365) smailės ties $2\theta=22,92; 26,58$ ir $31,53^\circ$ (d=3,88; 3,06 ir 2,91 Å).

Antroje difraktogramoje stebime tų pačių vario sulfidų sulfidų fazių smailes: digenito, anilito, jurlito ir spionkopito. Ilginant apdorojimo vario druskų tirpale trukmę daugėja Cu_xS fazių su didesne x verte. Stebime tik vieną nežymią spionkopito smailę ties $2\theta=28,43^\circ$. Atsiranda dvi naujos jurlito fazės smailės ties $2\theta=38,24$ ir $51,41^\circ$ ($d=2,21$ ir $1,77 \text{ \AA}$). Dar ilgiau (20 min) paveikus vario (II/I) druskų tirpalu bandinį su sieros sluoksniu, stebime intensyvesnes anilito, digenito ir jurlito fazių smailes. Vadinasi, ilginant apdorojimo vario druskos tirpalu trukmę, susidaro daugiau vario sulfidų fazių, kuriose x vertė yra didesnė.



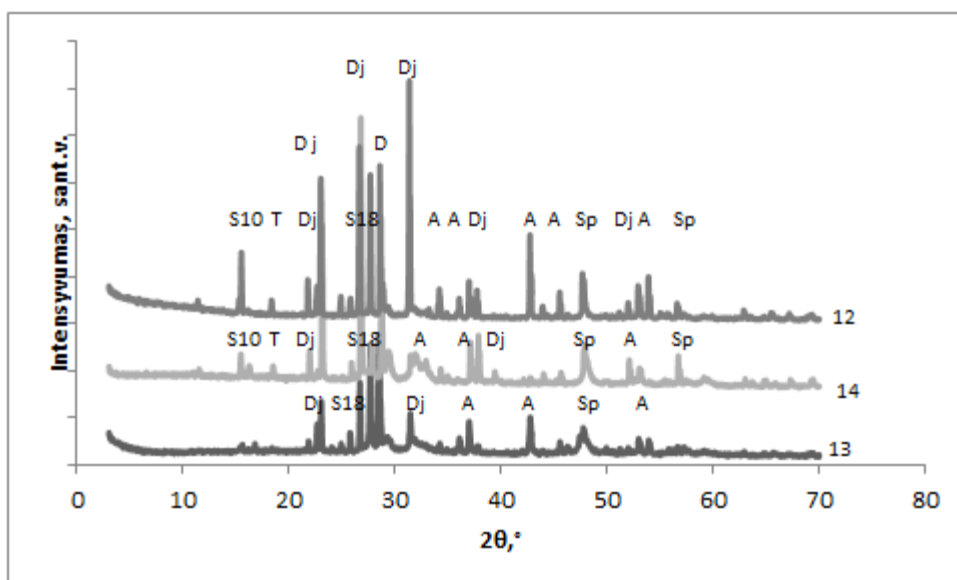
24 pav. Sudarytų sluoksnių ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S₁₀ ir S₁₈ – siera, Dj - jurlitas $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, D - digenitas Cu_9S_5 , A - anilitas Cu_7S_4 , Sp - spionkopitas $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 40°C Cu(II/I) druskų tirpale su 0,8 mol reduktoriaus priedu trukmė, min: 5 – 1, 6 – 5, 7 – 10, 8 – 20.

24 paveiksle pateiktose rentgeno difraktogramose matyti, kad stiklą su sieros sluoksniu paveikus 1-20 min 40°C vario (II/I) druskų tirpalu su didesniu reduktoriaus kiekiu (0,8 mol), gaunamos tų pačių vario sulfidų fazės, sluoksnyje taip pat lieka nesureagavusios elementinės sieros (S₁₀ ir S₁₈). Šiose rentgenogramose stebime intensyvesnes anilito, digenito ir jurlito fazių smailes. Gautame sluoksnyje dominuoja digenito Cu_9S_5 fazės smailė ties $2\theta=27,61^\circ$. Ilginant apdorojimo vario druskų tirpalu trukmę taip pat stebime intensyvesnes jurlito $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ fazės smailes ties $2\theta=22,92$ ir $26,58^\circ$. Taigi, padidinus reduktoriaus kiekį, vario druskų tirpale buvo daugiau Cu(I) jonų, kurie ir reagavo su elementine siera, todėl susidaro Cu_xS fazės su didesne x verte.



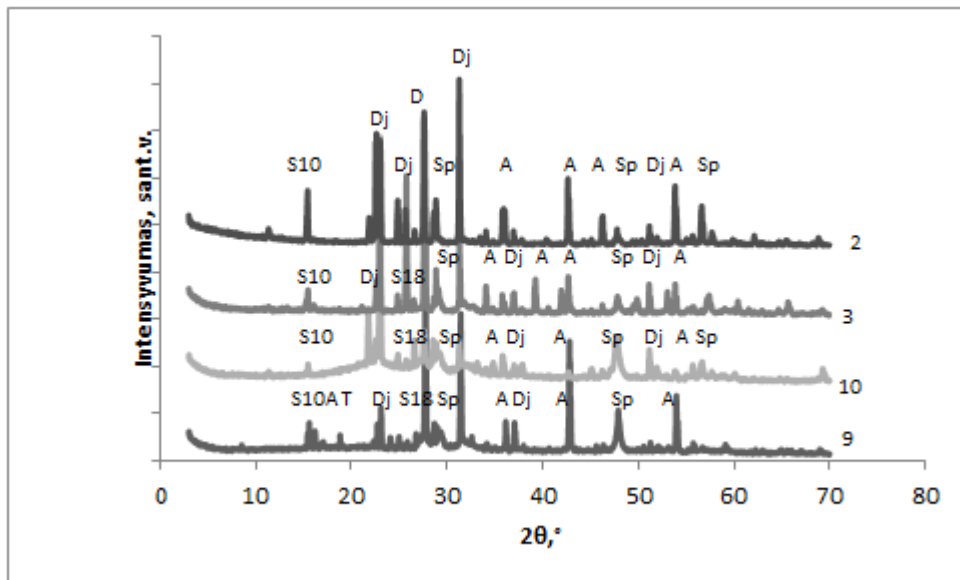
25 pav. Sudarytų sluoksnių ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S₁₀ – sieras, Dj - jurlitas Cu₃₁S₁₆, D - digenitas Cu₉S₅, A - anilitas Cu₇S₄, T – talnaktitas Cu₃₄S₃₂, Sp - spionkopitas Cu₃₉S₂₈). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 60°C Cu(II/I) druskų tirpale su 0,4 mol reduktoriaus priedu trukmė, min: 9 – 5, 10 – 10, 11 – 20

25 paveiksle pateiktose rentgeno difraktogramose galima matyti, kad stiklą su sieros sluoksniu paveikus 5-20 min 60° C vario (II/I) druskų tirpalu, stebime gausias anilito ir jurlito fazių smailes, nežymią elementinės sieros smaile. 9 ir 10 bandinių rentgenogramose intensyviausia yra digenito Cu₉S₅ fazės smailė ties $2\theta=27,61^\circ$, o po 20 min apdorojimo vario (II/I) druskų tirpale, intensyviausia yra jurlito Cu₃₁S₁₆ fazės smailė ties $2\theta=22,92^\circ$ (Å). 10 bandinio rentgenogramoje matome dar vienos vario sulfido fazės – talnaktito Cu₃₄S₃₂ (71-2438) smaile ties $2\theta=16,88^\circ$, tarplokštuminis atstumas (d) atitinkamai lygus 2,29 Å. Esant tik 5 min apdorojimo trukmei ties $2\theta=48,71^\circ$ stebime intensyvią spionkopito fazės smaile. O ilgesnį laiką veikiant vario druskų tirpalu (10 ir 11 rentgenogramos) matome gausesnes ir intensyvesnes jurlito fazės smailes.



26 pav. Sudarytų sluoksnių ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S₁₀ ir S₁₈– sieras, Dj - jurlitas Cu₃₁S₁₆, D - digenitas Cu₉S₅, A - anilitas Cu₇S₄, T – talnaktitas Cu₃₄S₃₂, Sp - spionkopitas Cu₃₉S₂₈). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 60°C Cu(II/I) druskų tirpale su 0,8 mol reduktoriaus priedu trukmė, min: 12 – 1, 13 – 5, 14 – 10

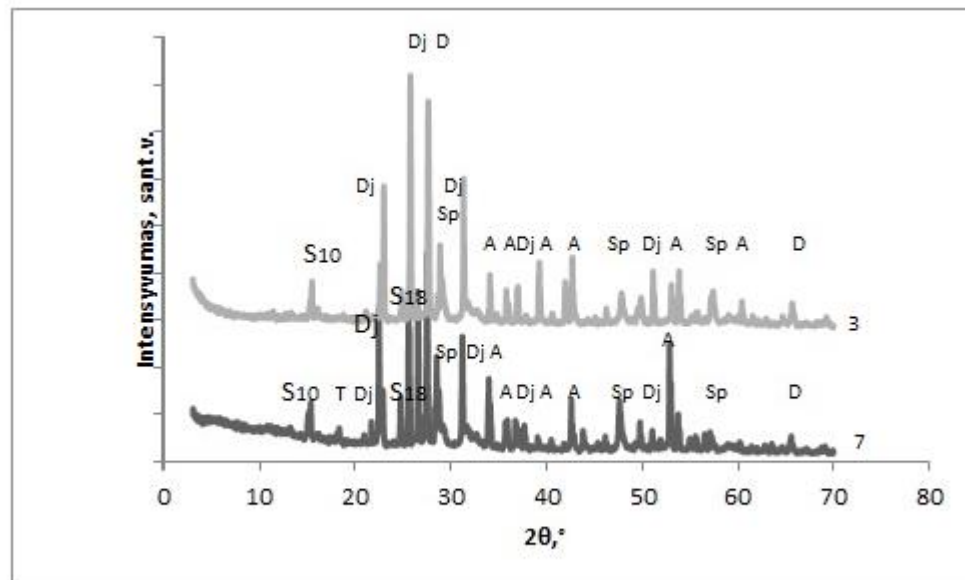
26 paveiksle pateiktose rentgeno difraktogramose matyti, kad stiklą su sieros sluoksniu paveikus 1-10 min 60° C vario (II/I) druskų tirpalu su didesniu reduktoriaus kiekiu (0,8 mol), gaunamos tų pačių vario sulfidų fazės, tačiau smailės yra žymiai intensyvesnės. Sluoksnyje taip pat lieka nesureagavusios elementinės sieros (S₁₀ ir S₁₈). Gautuose sluoksniuose stebime tris intensyvias jurlito Cu₃₁S₁₆ fazės smailės ties 2θ=22,92; 26,58 ir 31,52 °. Šių bandinių rentgenogramose intensyvi ir digenito Cu₉S₅ fazės smailė ties 2θ=27,61°. 13 ir 14 bandinių rentgenogramoje matome ir nežymią talnaktito Cu₃₄S₃₂ smailę ties 2θ=16,88°. Visų trijų bandinių rentgenogramose matome spionkopito fazės smailę ties 2θ=48,71°. Taip pat rentgenogramose gausu anilito fazės smailių. Ilginant apdorojimo vario druskų tirpalu trukmę intensyvėja jurlito fazės smailės, taigi, padidinus reduktoriaus kiekį, susidarė daugiau Cu_xS fazės su didele x verte.



27 pav. Sudarytų sluoksnių ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S₁₀ ir S₁₈– sieras, Dj – jurlitas Cu₃₁S₁₆, D – digenitas Cu₉S₅, A – anilitas Cu₇S₄, T – talnaktitas Cu₃₄S₃₂, Sp – spionkopitas Cu₃₉S₂₈). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 60°C Cu(II/I) druskų tirpale su 0,4 mol reduktoriaus priedu trukmė, min: 5 – 9, 10 – 10; 40°C Cu(II/I) druskų tirpale su 0,4 mol reduktoriaus priedu trukmė, min: 5 – 2, 10 – 3

27 paveiksle pateiktose rentgeno difraktogramose galima matyti, kad stiklą su sieros sluoksniu paveikus 5, 10 min 60 ° C ir 5,10 min 40 ° 0,4M vario (II/I) druskų tirpalu, stebime anilito, jurlito ir spionkopito fazių smailes. 2 ir 3 rentgenodifraktogramose stebimos gausios jurlito ir anilito fazinės smailes. Elementinės sieros fazinės smailes ties $2\theta=14,6^\circ$ (2 bandinio) ir $2\theta=27,6^\circ$ (3 bandinio) yra intensyvesnės, nei 9 ir 10 bandiniuose. 9-10 stebime nežymias elementinės sieros smailes. 9 bandinio rentgenogramoje intensyviausia yra digenito Cu₉S₅ fazės smailė ties $2\theta=27,61^\circ$, o po 10 min apdorojimo vario (II/I) druskų tirpale (10 bandinys), intensyviausia yra jurlito Cu₃₁S₁₆ fazės smailė ties $2\theta=22,92^\circ$. 9 bandinio rentgenogramoje matome talnaktito Cu₃₄S₃₂ smailes ties $2\theta=16,88^\circ$ ir $2\theta=38,6^\circ$. Ties $2\theta=48^\circ$ stebime intensyvią spionkopito fazės smailę.

Iš to galime spręsti, kad variavimo temperatūra turi įtakos fazinei sluoksniu sudėčiai, esant aukštesnei temperatūrai, mažėja elementinės sieros koncentracija, didėja jurlito fazės smaيليų kiekis ir intensyvumas, fazinė sudėtis vienodėja.



28 pav. Sudarytų sluoksnių ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S₁₀ ir S₁₈– sieras, Dj - jurlitas Cu₃₁S₁₆, D - digenitas Cu₉S₅, A - anilitas Cu₇S₄, T – talnaktitas Cu₃₄S₃₂, Sp - spionkopitas Cu₃₉S₂₈). Stiklas su sieros sluoksniu apdorotas 10 min 40°C Cu(II/I) druskų tirpale su reduktoriaus priedu, mol: 0,4- 3 ir 0,8 – 7

28 paveiksle pateiktose rentgeno difraktogramose galima matyti, kad stiklą su sieros sluoksniu paveikus 10 min 40° C, 0,4M ir 0,8M reduktoriaus vario (II/I) druskų tirpalu, stebime gausias anilito, spionkopito fazių smailes. Intensyviai ir gausiai jurlito ir digenito fazių smailes bei nežymias elementinės sieros smailes abejuose bandiniuose. 7 bandinyje ties 2θ=18,1°, rentgenogramoje yra vidutinio intensyvumo talnaktito Cu₃₄S₃₂ smailė, kurios nėra 3bandinyje. Tai pat 7 bandinyje ties 2θ=33,1° ir 2θ=52,5° yra intensyvesnės anilito Cu₇S₄ smailės, nei 3 bandinyje. Iš to galime spėti, kad reduktoriaus kiekis turi įtakos sluoksnių fazinei struktūrai.

Apibendrinus paveiksle pateiktas rentgeno difraktogramas, galima teigti, kad skirtingą laiką apdorojus stiklą su sieros sluoksniu vario (II/I) druskų tirpale, visose difraktogramose dominuojantys sulfidai yra jurlitas, anilitas ir digenitas. Taip pat matyti, kad ilgėjant apdorojimo trukmei, bei didinant apdorojimo tirpalo temperatūrą susidaro daugiau vario sulfidų, nes intensyvėja vario sulfidų fazių smailes.

IŠVADOS

1. **Stiklo** padėklo **dengimas** išlydyta **elementine siera** yra **priimtinausias** būdas sieros sluoksniui ant stiklo padėklo gauti.
2. **Sieros** sluoksniu **morfologinis** tyrimas **parodė**, kad sluoksnis yra **nevienalytis**, sudarytas iš **kristalitų** ir jų **aglomeratų**, jame yra ir **mikroporų**. Rentgeno difrakcine analize sluoksnyje aptiktos trys elementinės sieros fazės: S_6 , S_{10} ir S_{18} .
3. Ištyrus **reduktoriaus** priedo ir temperatūros **įtaką** vario(I) koncentracijai nustatyta, kad **didinant** hidrosilamonio chlorido **koncentraciją** ir **keliant** tirpalo **temperatūrą**, tirpale **didėja** vario(I) **jonų koncentracija**. Vario sulfidų sluoksnių gavimui naudoti 40 ir 60 °C temperatūros vario druskos tirpalai su 0,4 ir 0,8 molių hidrosilamonio chlorido priedu.
4. **Vario sulfidai** sluoksniu paviršiuje **formuojasi** kaip **pavieniai kristalitai** ar jų **agregatai**. **Ilgesnį laiką** paveikus **aukštesnės temperatūros** vario (II/I) druskų tirpalu **stebimi stambesni** kristalitų **agregatai**, kurie **tolygiau** padengia **sieros sluoksnį**. EDS rezultatai parodė, kad **ilginant** apdorojimo vario(II/I) druskų tirpale **trukmę** ir **didinant** tirpalo **temperatūrą**, **vario** kiekis sluoksnyje **didėja**, tačiau sluoksniuose lieka daug nsureagavusios sieros.
5. Rentgeno difrakcine analize rasta įvairių vario sulfidų fazių: jurlito $Cu_{31}S_{16}$, digenito Cu_9S_5 , anilito Cu_7S_4 , spionkopito $Cu_{39}S_{28}$ ir talnaktito $Cu_{34}S_{32}$. Sudarytuose sluoksniuose daugiausia yra anilito ir jurlito fazių. **Ilgėjant** apdorojimo **trukmei**, **didėjant** tirpalo **temperatūrai** ir **reduktoriaus koncentracijai**, susidaro **daugiau vario sulfidų**.

LITERATŪROS SARAŠAS

1. Černošek Z., Holubova J., Černošková E., Ružicka A. *Sulfur – a new informatikon on this seemingly well – known element* Vol. 1, No 1, 2009, 38-42 psl.
2. Yarovsky V. *New principles in the polymeric sulfur technology*, Chemical and chemical technology. Vol. 2, No 2, 2008.
3. Janickis V., Rinkevičienė E., Šukytė J., Žarnauskas A.. *Bendrosios ir neorganinės chemijos pagrindai*, Kaunas 2003, 146 – 147 psl.
4. Teder A. The equilibrium between elementary sulfur and aqueous polysulfide solutions . *Acta chem. Scand.* – 1971, V.25, No 5 – 1722- 1728.
5. Giggenbach W. Optical spectra and equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 20. *Inorg. Chem.* – 1972, V 11, No 6. P. 1201- 1207.
6. Giggenbach W. F. Equilibrium involving polysulfide ions in aqueous sulfide solutions up to 240. *Inorg. Chem.* – 1974, V. 13 No 7 P – 1724 – 1730.
7. Богомолова З. В.Б Тихонов К.И. Ротинян А.Л. К вопросу об окислительно – восстановительных потенциалах серы в полисульфидных растворах. *Электрохимия* – 1979 Т.15 No 8 –С 1237 – 1240.
8. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. – М. Высшая школа – 1975 – С. 353.
9. Janickis V. *Deguonis, siera, selenas, telūras ir polonis*. К.: Technologija – 1994. – P-59-64.
10. Fordos J., Gelis A., *Neue Sauerstoffsäure des Schwefels* .*Lieb. Ann* – 1842. B. 44 S. 227 -229.
11. Яницкий И. В. Валанчюнас И.Н. Тучайте О.Я. О высших полиотионатов посредством реакции Вакенродура. *Труды АН Лит. СССР. Сер. Б* . 1987 Т.3 (160). С.48-52.
12. Kurtennacker A., Czernotzky A., *Über hochere Polytionate*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1928. B. 174. S – 179 – 188.
13. Яницкий И. В. Валанчюнас И.Н. Зеленковайте И.В. Яницис В.И. Грявис С.А. О взаимодействии сероводорода с серистой кислотой в присутствии тиосульфата. *Труды АН. Лит. СССР Сер. Б.* – 1975. Т.2. (87) – 63 – 72.
14. Грявис С.А. Яницис В.И. Кинетика образования и разложения высших полиотионовых кислот. *Химия и хим. Технология: Каунас* - 1975 – С – 25-26
15. Яницкий И. В. Валанчюнас И.Н. Зеленковайте И.В. Яницис В.И. Грявис С.А. Образование высших полиотионатов кислот при взаимодействии сероводорода с

- серистой и тиосерной кислотами. Труд АН. Лит. СССР Сер. Б – 1975. Т.3(88). – С. 83 – 89 .
16. Volhard J. *dfxc Ber.* 1874. Bd. 7. – S. 100 – 103.
 17. Fatas E., Garcia T., Montemayor C. *Mat. Chem. Phys.* 1985. Vol. 12. – P. 121 – 128.
 18. А. с. 249436, СССР Кл. 21/С Н01Ь.
 19. Краткая химическая энциклопедия. Москва , 1967 – Т- 5. С-. 158 – 159.
 20. Бусев А.И. Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М. Наука, 1975 – Сю 272.
 21. Meyer B. *Elemental sulfur. Chemistry and physic.* New York, 1965.
 22. Справочник. – Москва. – 1964. Т. 3.
 23. Janickis V., Ancutienė I., Žukauskaitė J. Sieros difuzija į polietileną iš jos tirpalo anglies disulfide. *Cheminė technologija.* No. 3 (16) 2000 – P. 28 – 32.
 24. Internetinė nuoroda, <http://www.math24.lt/lenteles,lydymosi-temperatura.html>
 25. (72-2402) Soklahov, A.I. *Zh. Strukt. Khim.* Vol.3 P. 559 (1692).
 26. (77 – 227) Steudel R. Steidel J., Reinhardt R., *Naturforsch., B: Anorg. Chem., org. Chem.,* Vol. 28 P. 1548.
 27. (71 – 569) Debaerdemaeyer T., Kutoglu A., *Cryst. Struct. Commun.* Vol . 3P. 611 (1974).
 28. Wohler F., *Liebigs Ann. Chem.,* 130, 373 (1864).
 29. Rosenfeld M., *Ber.,* 12, 954 (1879).
 30. Gaus W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.,* 25, 2396 (1900)
 31. Mason R.B., Matthews J.H., *J. Phys Chem.* 29, 1379 (1925)
 32. Hard H.-D., *Anorg Allgem Chem.* 301, 87 (1959)
 33. Vaidya B.K., *Nature (London),* 123,414 (1929)
 34. Keller R. N., Wycoff H.D., *Inorg. Synth.,* 2,1 (1946)
 35. Adair A., *Scholl Sci. Rev.* 42,137 (1960); *C.A.* 63, 158191
 36. Jindra J., Perner B., *Chem. Prumysl.,* 15,560 (19650); *C.A.* 63,158191
 37. Wagner J.B., Wagner C., *J. Chem. Phys.,* 26,1597 (1957)
 38. Михеева В.И., Мальиева Н.Н., Кувшинников И.М. – ХИМБ 1966, т.11,с.2001
 39. В.П. Василев “Аналитическая химия“ Т.1М. ,1989С. 282,283
 40. Ставницер И. И., Клецко Н. И. *Новые технологические процессы на предприятиях местной промышленности.* Киев. С. 10-15. (1976)
 41. Ставницер И. И., Шаблій О. М. *Некоторые направления в совершенствовании технологии гальванической металлизации пластмасс.* Киев. 16 с. (1979)
 42. Ставницер И. И., Клецко Н. И. *Вопросы развития местной промышленности.* Киев. С. 9-12. (1975)

43. Ставницер И. И., Эйчис А. П., Клецко Н. И. и др. *Технология и организация производства*. № 11. С. 48-50. (1975)
44. Ставницер И. И., Клецко Н. И., Давыдова И. Т. *Новые достижения в технологии химико-гальванической металлизации пластмасс*. Киев. С. 15. (1977)
45. Ротрекль Б. и др. *Поверхностная обработка пластмасс*. Ленинград. Химия. 184 с. (1972)
47. А. с. СССР. 1331291. (1986)
48. Жебраускас А., Микалаускене А., Баранаускас М. А. *Каучук и резина*. 9. Р. 16-19. (1989)
49. Šetkus A., Galdikas A., Mironas A., Šimkienė I., Ancutienė I., Janickis V., Kačiulis S., Mattogno G., Ingo G. M. *Thin Solid Films*. 391(2). P. 275-281. (2001)
50. Šetkus A., Galdikas A., Mironas A., Strazdienė V., Šimkienė I., Ancutienė I., Janickis V., Kačiulis S., Mattogno G., Ingo G. M. *Sensors and Actuators B*. 78. P. 208-215. (2001)
51. Pat. LT 4805. (2001)
52. Pat. LT 4584. (1999)
53. Nair M. T. S., Guerrero L., Nair P. K. *Semicond. Science and Technol.* 13(10). P. 1164-1169. (1998)
54. Чалых А. Е. *Диффузия в полимерных системах*. Москва. Химия. 312 с. (1987)
55. Nascu C., Vomir V. *Revista de Chemie*. 47(10). P. 934-941. (1996)
56. Nosaka T., Yoshitake M., Okamoto A., Ogawa S., Nakayama Y. *Thin Solid Films*. 348(1-2). P. 8-13. (1999)
57. Ghosh S., Singh F., Choudhary D., Avasthi D.K., Ganesan V., Shah P., Gupta A. *Surface and Coatings Technology*. 142-144(1-3). P. 1034-1039. (2001)
58. Žebrauskas A. *Vario sulfido susidarymo procesai ant polimerinių medžiagų*. (Habil. daktaro disertacija). Vilnius. (1995)
59. Жебраускас А. *Chemija*. 2. P. 112-121. (1992)
60. Жебраускас А., Микалаускене А., Латвис В. *Chemija*. 3. P. 131-142. (1992)
61. Pat. Jap. 35517.
62. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. / executive ed.: W. Gerhartz. Weinheim. New York. Vol. A7. (1986)
63. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. *Медь*. Наука. Москва. 279 с. (1990)
64. Nickless G., *Inorganic Sulphur Chemistry*. Elsevier. Amsterdam. 770 p. (1968)
65. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. *Сульфиды*. Москва. Металлургия.. 304 с. (1972)
66. Гезалов М. А. *Физика твердого тела*. 23(11). 3201-3211 с. (1981)
67. Sun T., Xue J. Y. *Chinese Science Bulletin*. 46(6). P. 502-504. (2001)

68. Vajenine G. V., Hoffmann R. *Inorganic chemistry*. 35(2). 451-457. (1996)
69. Maciulevičius R., Janickis V., Ivanauskas R. *Chemija*. 11(4). P. 141-149. (2000)
70. Ставницер И. И., Эйчис А. П., Давыдова И. Т. *Металлизации пластмасс*, МДНТП, Москва. с. 8. (1984)
71. Ставницер И. И. *Пласт. массы*. 7. 63. (1986)
72. А. с. СССР. 1762425. (1991)
73. Naruškevičius L. L., Rozovskis G. I. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 8(9). P. 1007-1015. (1994)
74. Баранаускас М. *Механизм образования слоев сульфида меди на полиэтилене*. (Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук). Вильнюс. (1985)
75. Винкявичюс Й., Даукшайте Л. *Chemija*. 2. P. 18-22. (1990)
76. Шатайте Я. И., Баранаускас М. А., Жебраускас А. И. *Пласт. массы*. 2. С. 50-52. (1989)
77. Жебраускас А. И., Шатайте Я. И. *Chemija*. Nr. 2. P. 36-43. (1993)
78. Жебраускас А. И., Шатайте Я. И., Балтенене Л. *Chemija*. 2(181). P. 134-147. (1991)
79. А. с. СССР. 619542. (1978)
80. А. с. СССР. 1110819. (1984)
81. Koto K., Morimoto N. *Acta Cryst.* B 26. P. 915-924. (1970)
82. Brunetti B., Piacente V., Scardala P. *J. of Alloys and Comp.* 206(1). P. 113-119. (1994)
83. Goble R. J. *Canadian Mineralogist*. Vol. 23. P. 61-76. (1985)
84. Pat. 4670306. JAV. (1987)
85. Lokhande C. D. *Materials Chemistry and Physics*. 27(1). P. 1-43. (1991)
86. Nair M. T. S., Pena Y., Campos J., Garcia V. M., Nair P. K. *Journal of the Electrochemical Society*. 145(6). P. 2113-2120. (1998)
87. Desai J. D., Lokhande C. D. *Journal of Non-crystalline Solids*. 181(1-2). P. 70-76. (1995).
88. Nair M. T. S., Nair P. K., Pathirana H. M. K. K., Zingaro R. A., Meyers E. A. *Journal of the Electrochemical Society*. 140(3) P. 754-759. (1993)
89. BayonBayón R., Herrero J. *Applied Surface Science*. 158(1-2). P. 49-57. (2000)
90. Dona J. M., Herero J. *Journal of the Electrochemical Society*. 141(1). P. 205-210. (1994)
91. Gadave K. M., Lokhande C. D. *Thin Solid Films*. 229(1). P. 1-4. (1993)
92. В.П. Василев “Аналитическая химия” Т.1М. ,1989С. 282,283
93. Reijnen, L.; Meester, B.; Goossens, A.; Shoonman, J. Atomic layer deposition of Cu_xS for solar energy conversion. *Chemical Vapor Deposition*, 2003 vol.9, p. 15-20.

94. Goble R.J., The relationship between crystal structure, bonding and cell dimensions in the copper sulfides. *Canadian Mineralogist*, 2004, vol. 2, no 32p.10-30
95. Balaž P.; Takac L.; Boldižarova E.; Godočikova E.; Mechanochemical transformations and reactivity in copper sulphides. *Journal of Physics and chemistry of solids*, 2003, vol 64,no.8, p. 1413-1417.
96. Pathan H.M.; Desai J.D.; Lokhande C.D.; Modified chemical deposition and physico – chemical properties of copper sulphide (Cu₂S) thin films. *Applied Surface Science*, 2002, vol.202, no. 1-2, p. 47-56
97. Rau H.; Defekt equilibria in cubic high temperature copper sulfide (digenite). *Journal of Physics and chemistry of Solids* , 1967, vol. 28, no. 6, p. 903-916
98. Nickless G., *Inorganic Sulphur Chemistry*. Elsevier. Amsterdam. 770 p. (1968)
99. Глинка Н. Л. *Общая химия*. Ленинград.: Химия. 704 с. (1985)
100. Pat. 4478883. JAV. (1984)
101. Pat. 4520046. JAV. (1985)