

ИЗУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

**Х.А. Абдуллин, Л.В. Подрезова, Н.Б. Бакранов, В.Н. Ермолаев,
С.Е. Кудайбергенов, С.Е. Кумеков, А.С. Сеитов**

*Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева,
Лаборатория инженерного профиля, г.Алматы,*

Развита методика получения наночастиц сульфида цинка гидротермальным способом из водных растворов прекурсоров как в объеме, так и на подложках виде тонких пленок ZnS.

Введение

В последнее время большой интерес исследователей привлекают такие материалы, как оксиды цинка и титана, сульфиды цинка и кадмия, что объясняется высоким потенциалом применения этих материалов в солнечной и водородной энергетике, в топливных элементах, аккумуляторах и каталитических реакторах. Особый интерес представляют наноразмерные материалы, в которых могут наблюдаться размерные эффекты, приводящие к значительному изменению свойств материалов из-за большого вклада поверхности.

Среди них ZnS вызывает повышенный интерес с точки зрения практической значимости, поскольку он является полупроводником, относится к материалам группы $A^{II}B^{VI}$, имеет большую ширину запрещенной зоны - около 3.6 eV, что соответствует ультрафиолетовой области спектра, и является весьма важным материалом в приборостроении (люминофор, детекторы, светодиоды, нелинейные элементы и пр.), например, в качестве буферных слоев солнечных элементов CIGS (кадмий-индий-галлий-селен). Кроме того, ZnS используется в гетероструктурах типа ZnO/ZnS для уменьшения ширины запрещенной зоны и увеличения оптической абсорбции [1].

Полупроводниковые материалы ZnS получают разнообразными способами. Среди методов получения пленок сульфидов металлов широкое распространение получили молекулярная эпитаксия [2], термовакуумное испарение [3-4], методы химического осаждения из раствора [5-6], пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке (метод пульверизации аэрозоля) [7-8], и другие. Малоизученным методом получения тонких пленок является золь-гель метод. В этом направлении известны работы по получению наноструктур сульфидов металлов в матрицах неорганических оксидов (SiO_2 , SnO_2) [9]. Особое место занимают методы иммобилизации металлосульфидов в полимерные матрицы [10].

Для практических применений важна разработка методов синтеза, позволяющих получать материалы с заданными свойствами с высокой экономической эффективностью. Методы осаждения прекурсоров в водной фазе, механохимические методы являются низкзатратными и поэтому, потенциально высокоэффективными. Для получения ZnS в настоящее время интенсивно развивается гидротермальным метод синтеза. Например, в [11] этим легкодоступным и низкотемпературным методом синтезированы разнообразные структуры из ZnS с решеткой вюрцита, включающие как заполненные, так и полые сферы. Однако конечный результат гидротермального метода синтеза очень сильно зависит от большинства деталей технологического процесса, поэтому для его применения и получения воспроизводимых результатов необходим тщательный выбор вида и количественного содержания прекурсоров и обработка технологических режимов.

Экспериментальная часть

Для синтеза ZnS использовали следующие исходные компоненты: нитрат ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ацетат ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) или сульфат ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) цинка и

тиомочевина ((NH₂)₂CS). Рабочие растворы солей цинка с концентрациями от 0.01 до 0.5 моль/л готовили в бидистиллированной воде при перемешивании на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем в раствор добавляли тиомочевину либо в стехиометрическом соотношении, либо в избытке (до семикратного избытка). Полученный раствор снова перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре.

Синтез проводили как в нейтральной, так и в щелочной среде. В последнем случае для получения необходимого значения pH раствора добавляли раствор гидроксида аммония (NH₄OH). Использование щелочной среды значительно ускоряет процесс синтеза ZnS, поскольку, как известно [12], в кислой среде тиомочевина достаточно устойчива, а в щелочной происходит деструкция по реакции $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{CN}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием ионов серы. Поэтому в присутствии солей металлов образуются соответствующие сульфиды.

Обработку проводили во фторопластовом стакане в интервале температур 60-100°C. Осадок в виде порошка отделяли от супернатанта центрифугированием, промывали водой и высушивали при температуре 60°C. В некоторых случаях осаждение осуществляли на поверхности предварительно очищенной подложки монокристаллического кремния, расположенной в стакане под углом около 45°.

Полученные образцы исследовали на электронном растровом микроскопе JSM-6490 LA (JEOL) с энергодисперсионной приставкой, рентгеновском дифрактометре X'pert MPD PRO (PANalitical) и атомно-силовых микроскопах «Integra Prima» и «NanoEducator» NTD-MT.

Морфология образцов ZnS, полученных методом гидротермального синтеза

Синтез при стехиометрическом соотношении исходных компонентов цинка и серы приводит к формированию частиц ZnS в виде сфер, а также частиц весьма разнообразной формы, например, в виде перьев (рисунок 1).

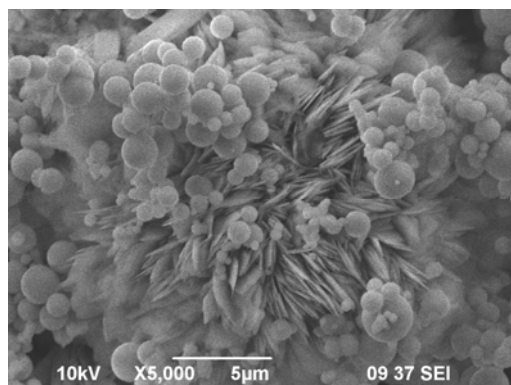


Рис. 1. Морфология образца, осажденного при 80°C из раствора ацетата цинка (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) и тиомочевины ((NH₂)₂CS) с концентрацией 0.12 М

Элементный состав сфер, определенный микронзондовым анализом, содержит 50-54 атомных % цинка и 46-50 ат. % серы, что близко к стехиометрическому содержанию в сульфиде цинка. Содержание компонентов цинка и серы можно описать формулой Zn_{1+x}S с x от 0 до 0.08. Элементный состав структур в виде перьев состоит в среднем из 30-36 ат. % цинка, 5-7 ат. % серы и 58-62 ат.% кислорода. Поэтому можно предположить, что они состоят из аморфного Zn(OH)₂ и оксида цинка. О наличии небольшого количества ZnO свидетельствуют рентгеноструктурные данные, приведенные на рисунке 4.

На рисунке 2 показана морфология образцов ZnS, осажденных на кремниевую подложку из раствора с избытком тиомочевины. Как видно из рисунка, ZnS растет в виде сфер почти правильной формы. На верхней стороне подложки можно наблюдать сферы,

зарождение и рост которых происходил в объеме раствора, и которые затем осадились на подложку. Их размеры варьируются от 300 нм до 3 микрон. На нижней стороне кремниевой подложки можно видеть сферы ZnS, зародившиеся на поверхности подложки. Их размеры имеют значительно меньший разброс значений (300-800 нм) вследствие одинаковых условий роста у поверхности подложки. Размерами сфер можно эффективно управлять, меняя условия синтеза (концентрация раствора, соотношение компонентов, время и температура).

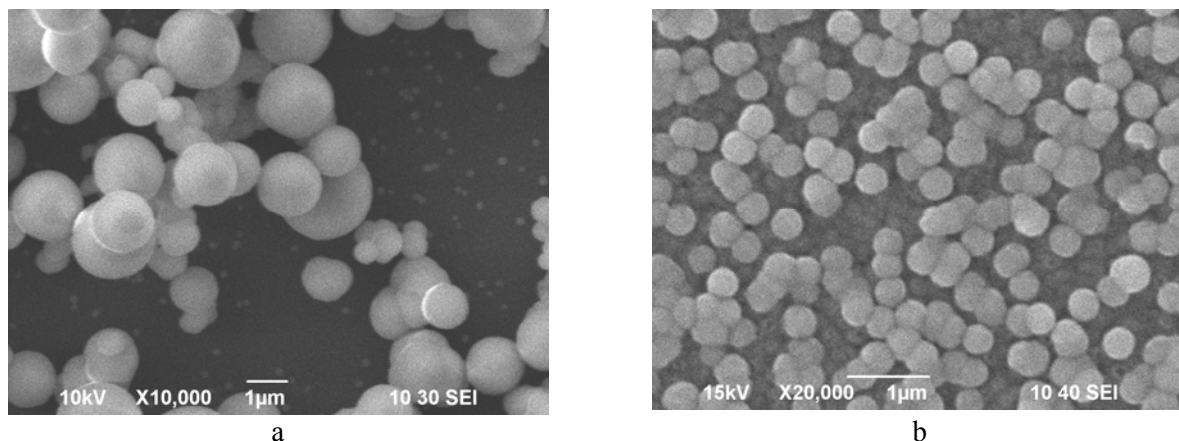


Рис. 2. Морфология образцов ZnS, осажденных при 80°C из раствора 0.06 М ацетата цинка и 0.35 М тиомочевины, осажденных на кремниевую подложку:
а – верхняя и b - нижняя сторона подложки

Термический отжиг ZnS приводит к изменению морфологии (рисунок 3), после отжига в атмосфере воздуха при температурах 400-500°C происходит эрозия поверхности сфер, элементный состав обогащается кислородом.

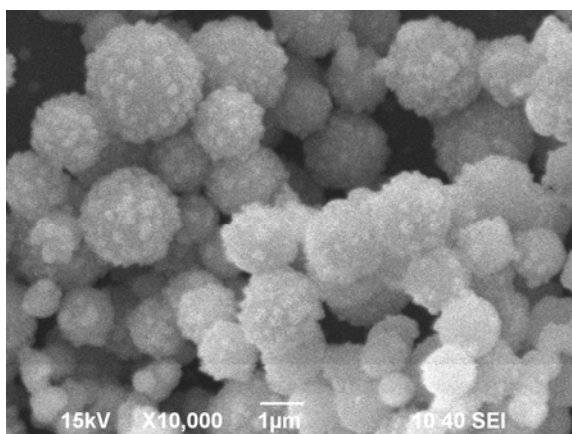


Рис. 3. Морфология образцов ZnS после отжига на воздухе при 500°C в течение 1 часа

Рентгеноструктурные исследования образцов ZnS

Как известно, основные рефлексы ZnS происходят от 111-отражения ($d=3.120\text{\AA}$) в случае сфалерита (JCPDS карточка №00-001-0792) и 100-отражения ($d=3.290\text{\AA}$) в случае вюрцита (JCPDS карточка №00-001-0677). Эти рефлексы при медном излучении расположены при угле $2\Theta\sim 28^\circ$. Поэтому наличие на рентгенограммах образцов ZnS слабого и широкого ($\sim 3^\circ$) рефлекса при угле $2\Theta\sim 29^\circ$ свидетельствует о наличии фазы ZnS сразу после получения образцов методом гидротермального осаждения при 80°C и сушки для удаления воды (рисунок 4). Оценка размера кристаллитов D по формуле Шерера для этой линии некорректна, поскольку она состоит из рефлекса 111 решетки кубического ZnS и расположенных в непосредственной близости рефлексов 100, 002 и 101 гексагональной

модификации ZnS. Также на рентгенограмме наблюдаются рефлексы фазы ZnO со значительной полушириной $\sim 0.7^\circ$ при углах 31.8 , 34.4 и 36.3° . В этом случае оценка размера кристаллитов D по формуле Шерера дает значение 120 \AA . Помимо этих широких и слабых пиков наблюдается появление значительного количества дополнительных рефлексов в области углов 2Θ от 4 до 30° .

Как видно из рисунка 4, часть из рефлексов расположена эквидистантно, начиная с угла 4.39° со средним шагом 4.52° . Можно проследить около 12 эквидистантных рефлексов, которые принадлежат отражениям от одних и тех же параллельных плоскостей с межплоскостным расстоянием $20,01170 \text{ \AA}$.

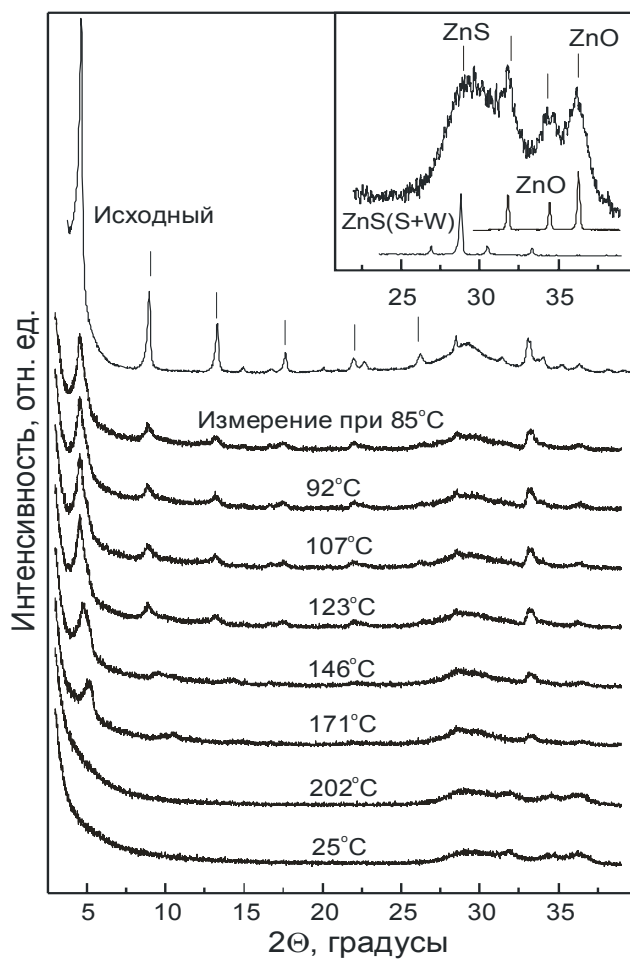


Рис. 4. Рентгенограммы образца ZnS, снятые при комнатной температуре (исходный) и при повышенной температуре, значения температуры при измерении указаны рядом с кривыми. Спектр снят после нагрева до 202°C и охлаждения до комнатной температуры. Увеличенная часть спектра показана вверху на вставке.

Идентификация рентгенограммы с использованием базы данных прибора выявила только одно совпадение - с карточкой JCPDS №00-057-1194 для октилсульфата гидрата цинка-алюминия (Zinc aluminum octylsulfonate hydrate) с эмпирической формулой $\text{C}_8\text{H}_{29.5}\text{AlO}_{12.25}\text{SZn}_2$. Однако неясно, каким образом произошел синтез этого соединения. Возможно, это является следствием недостаточной чистоты использованных исходных реактивов и преимущественным прохождением реакции с формированием октилсульфата гидрата цинка-алюминия.

Эквидистантный спектр быстро уменьшает свою интенсивность при нагреве уже до 85°C и имеет границу температурной стабильности до 170°C (рисунок 4). После нагрева до 202°C и охлаждения он исчезает, на рентгенограмме остается широкий пик в области 28° от

ZnS, а три рефлекса от ZnO увеличивают свою интенсивность, как показано на вставке к рисунку 4.

Синтез в щелочной среде приводит к резкому росту количества ZnS в соответствии с [12], и соответствующие рентгенограммы имеют значительно более высокую интенсивность (рисунок 5). Как видно из рисунка 5, структура полученных образцов близка в структуре кубического ZnS, имеется очень небольшая примесь гексагональной модификации. Необходимо отметить, что угловые положения рефлексов значительно смещены относительно эталонных данных: рефлекс 220, который должен располагаться при угле $2\Theta=47.57^\circ$, расположен при 49° , а рефлекс 311 – при 57.9° вместо $2\Theta=57.91^\circ$. По-видимому, это является следствием больших внутренних сжимающих напряжений в нанокристаллитах, из которых составлены сферы. Из полуширины рефлексов 220 и 311 (~ 2.8 и 3.2° соответственно) по формуле Шерера $L = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$, где λ - длина волны рентгеновского излучения, β - полуширина соответствующей линии рентгенограммы, θ - угол дифракции в шкале 2Θ , были оценены размеры областей когерентного рассеяния L, которые оказались примерно 30 ангстрем.

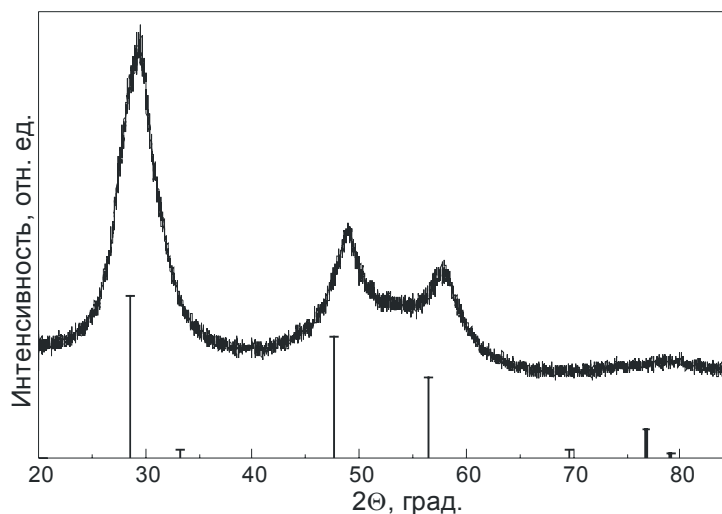


Рис. 5 Рентгенограмма образца ZnS, синтезированного в щелочной среде при температуре 80°C . Снизу показаны положения и относительные интенсивности рефлексов в эталонной структуре кубического ZnS

Исследование образцов ZnS методом атомно-силовой микроскопии

Так как свойства пленок определяются микроструктурой пленки, был проведен анализ поверхности полученных образцов оксида и сульфида цинка на атомно-силовом микроскопе. Исследование топографии пленок проводилось полуконтактным и контактными методами. В качестве примера на рисунке 6 представлены полученные на атомно-силовом микроскопе «Integra Prima» и «NanoEducator» NTD-MT изображения микроструктуры поверхности сульфида цинка, приготовленного из растворов с разными концентрациями солей цинка.

Исследование показало, что поверхность наносфер ZnS гладкая, без тонкой структуры. Размер сфер варьируется в интервале от 0.3 до 3 мкм, что находится в прямой зависимости от времени синтеза и температурного режима. Ближе к подложке, как правило, располагаются более мелкие сферы ZnS, полученные в результате роста на затравках, расположенных на поверхности подложки. Об этом свидетельствует наблюдение частично перекрывающихся сфер. Более крупные образования размещены наверху и имеют вид отдельных сфер, только изредка частично слившихся друг с другом. Это свидетельствует о

том, что они появились в результате формирования частиц ZnS в объеме рабочего раствора и их последующего осаждения на подложку.

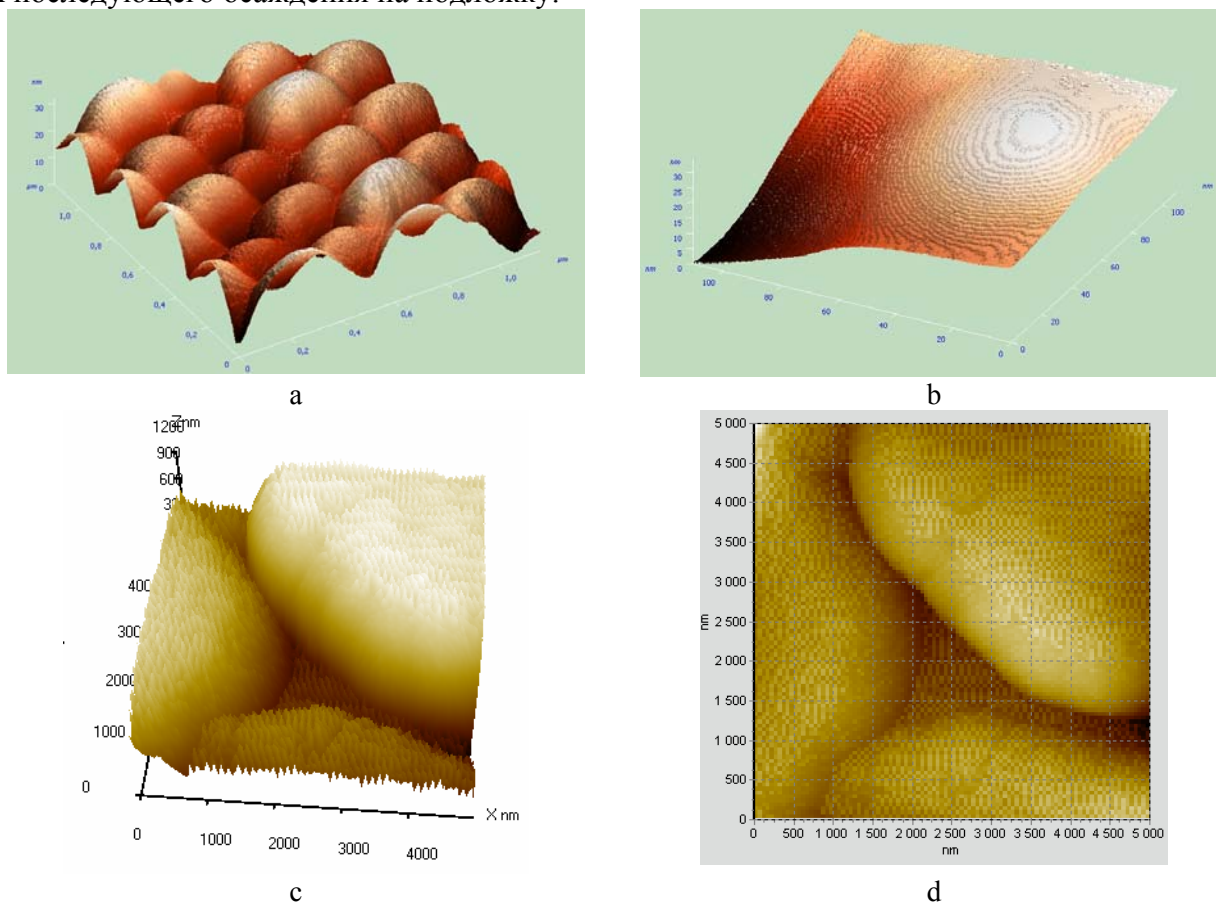


Рис. 6. Топография поверхности образцов ZnS с микросферами, полученные на атомно-силовом микроскопе «Integra Prima»: а – размер поля изображения 1 мкм×1 мкм, высота 30 нм 3D, б - размер поля изображения 100 нм×100 нм; снимки, полученные на атомно-силовом микроскопе «NanoEducator»: с и d - размер поля изображения 5 мкм×5 мкм, высота 1.2 мкм

Выводы

Методом сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии исследована морфология синтезированных гидротермальным методом образцов ZnS в зависимости от технологических условий получения, методом микрозонда проведен элементный анализ образцов. Методом рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура полученных образцов, выявлена структура кристаллических фаз ZnS, а также фаз с низкой температурной стабильностью, принадлежащих, по-видимому, гидратам металлов.

Литература

1. Schrier J., Demchenko D.O., Wang L.-W. Optical Properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe Heterostructures for Photovoltaic Applications // Nano Lett., 2007, Vol.7(8), P.2377-2382.
2. Ichino K., Ueyama K., Yamamoto M., Kariya H., Miyata H., Misasa H., Kitagawa M., Kobayashi H. High temperature growth of ZnS and ZnMgS by molecular beam epitaxy under high sulfur beam pressure // J. Appl. Phys. , 2000, Vol.87, P.4249.
3. Durrani S.M.A., Al-Shukri A.M., Iob A., Khawaja E.E. Optical constants of zinc sulfide films determined from transmittance measurements // Thin Solid Films, 2000, Vol.379, P.199-202.

4. Dimitrova V., Tate J. Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications // *Thin Solid Films*, 2000, Vol.365, P. 134-138.
5. Cheng J., Fan D.B., Wang H., Liu B.W., Zhang Y.C., Yan H. Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films // *Semicond.Sci.Tech.*, 2003, Vol.18, P.676-679.
6. Roy P., Ota J.R., Srivastava S.K. A new route for preparing crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization // *Thin Solid Films.*, 2006, Vol.515, P.1912-1917.
7. Afifi H.H., Mahmoud S.A., Ashour A. Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*, 1995, Vol.263, P.248-251.
8. Elidrissi B., Addou M., Regragui M., Bougrine A., Kachouane A., Bernede J.C. Prepared by Spray Pyrolysis // *Mater.Chem.Phys.*, 2001, Vol.68, P.175-179.
9. Bhattacharjee B., Ganguli D., Iakoubovskii K., Stesmans A., Chaudhuri S. Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS:Mn²⁺ nanocrystallites embedded in a silica matrix // *Bull.Mater.Sci.*, 2002, Vol.25, №3, P.175-180.
10. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические наноконпозиты // *Успехи химии*, 2000, Т.69(1), С.60-89.
11. Huijuan Zhang and Limin Qi. Low-temperature, template-free synthesis of wurtzite ZnS nanostructures with hierarchical architectures // *Nanotechnology*, Vol.17, 2006, P. 3984–3988.
12. Herrmann J., Knoche W., Neugebauer R. Hydrolysis of thiamine // *J. Chem. Soc. Perkin Trans, No.3, Part.2*, 1995, P.463-468.

ГИДРОТЕРМАЛДЫ ӘДІСПЕН АЛЫНҒАН НАНОКРИСТАЛДЫ ЦИНК СУЛЬФИДІН ЗЕРТТЕУ

**Х.А. Абдуллин, Л.В. Подрезова, Н.Б. Бакранов, В.Н. Ермолаев,
С.Е. Кудайбергенов, С.Е. Кумеков, А.С. Сеитов**

Прекурсордың су ерітіндісінен гидротермальді әдіспен ұнтақ ретінде және ZnS жұқа қабықшалары түрінде цинк сульфидінің нанобөлшектерін алу әдістері дамыған.

STUDY OF NANOCRYSTAL ZINC SULPHIDE OBTAINED BY THE HYDROTHERMAL WAY

**H.A. Abdullin, L.V. Podrezova, N.B.Bakranov, V.N. Ermolaev,
S.E. Kudaibergenov, S.E. Kumekov, A.S. Seitov**

The technique of sulfide zinc nanoparticles reception by the hydrothermal way from water solutions of precursors both in volume and on a substrate as thin ZnS films is developed.