

**Конденсирленген
күй физикасы
және материалтану
проблемалары**

**Физика
конденсированного
состояния и проблемы
материаловедения**

**Condensed Matter
Physics and
Materials Science
Problems**

УДК 539. 23:621. 793

Х. А. Абдуллин^{1*}, М. Т. Габдуллин¹, А. Н. Мигунова¹, Л. В. Подрезова²

¹Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа
КазНУ им. аль-Фараби МОН РК, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: kh.a.abdullin@mail.ru

**Зависимость размеров кристаллитов ZnS И CdS, полученных
гидротермальным методом, от температуры синтеза**

Образцы сульфида цинка (ZnS) и сульфида кадмия (CdS) синтезированы гидротермальным методом из водных растворов прекурсоров как в объеме, так и на подложку. Морфология синтезированных образцов ZnS и CdS исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии в зависимости от технологических условий получения. Исследование показало, что поверхность наносфер ZnS гладкая, без тонкой структуры. Сферы ZnS размерами 300-400 нм синтезированы на поверхности подложки. Более крупные сферы ZnS, изредка частично слившиеся друг с другом, получены в результате формирования частиц ZnS в объеме рабочего раствора и их последующего осаждения на подложку. Частицы CdS имели неправильную форму, и элементный состав образцов был близок к стехиометрическому. Методом рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура полученных образцов, выявлена структура кристаллических фаз. Обнаружено, что ZnS образуется в виде нанокристаллов кубической симметрии (сфалерит), а CdS – кубической и гексагональной симметрии. Размеры кристаллитов ZnS монотонно растут с ростом температуры синтеза, которая является удобным параметром для управления размерами нанокристаллитов в интервале от 2 до 100 нм.

Ключевые слова: кристаллиты ZnS и CdS, гидротермальный метод, условия синтеза, рентгеноструктурный анализ.

Kh. A. Abdullin, M. T. Gabdullin, A. N. Migunova, L. V. Podrezova

**The dependence of the crystallite size of ZnS and CdS, obtained by the hydrothermal method,
on the synthesis temperature**

Samples of zinc sulphide (ZnS) and cadmium sulphide (CdS) were synthesized by a hydrothermal method from water solutions of precursors both in volume and on a substrate. The morphology of the synthesized ZnS and CdS samples was investigated by scanning electronic microscopy in dependence on technological conditions of synthesis. The study showed that the surface of ZnS nanospheres has a smooth structure. ZnS spheres with sizes of 300-400 nm were synthesized on the substrate surface. Larger and partially conglomerated ZnS spheres were obtained by the formation of ZnS particles in the volume of the solution and subsequent deposition on the substrate. CdS particles have an irregular shape, and the elemental composition of the samples was close to the stoichiometric. The crystal structure of the received sample was investigated by X-ray diffraction. It is found that the ZnS was obtained as cubic symmetry (sphalerite) nanocrystals and CdS was obtained as cubic and hexagonal symmetry nanocrystals. ZnS

crystallite size increases monotonically with increasing temperature of synthesis, so the temperature is a convenient parameter to control the size of nanocrystallites in the range of 2 to 100 nm.

Keywords: ZnS and CdS nanocrystallites, hydrothermal way, conditions of synthesis, X-ray analysis.

Х.А. Абдуллин, М.Т. Габдуллин, А.Н. Мигунова, Л.В. Подрезова
**Гидротермал әдісімен алынған ZnS және CdS кристаллиттерінің өлшемдерінің
синтез температурасына тәуелділігі**

Цинк сульфиді (ZnS) және кадмий сульфиді (CdS) үлгілері прекурсорлардың судағы ерітінділерінен көлемге де, төсенішке де гидротермал әдісімен синтезделген. Синтезделген ZnS және CdS үлгілерінің морфологиясының, оларды алудың технологиялық шарттарына тәуелділігі сканерлеуші электрондық микроскопия көмегімен зерттелген. Зерттеу ZnS наносфераларының беттерінің тегіс, жұқа структурасы екендігін көрсетті. Өлшемдері 300-400 нм ZnS сфералары төсеніш бетіне синтезделді. ZnS-тің одан ірілеуі, кейде бір-бірімен қосарланып кеткен, сфералары ZnS бөлшектерінің жұмыс ерітіндісі көлемінде қалыптасып, артынан төсенішке түсу нәтижесінде пайда болады. CdS бөлшектерінің формасы түзу емес және үлгілердің элементтік құрамы стехиометриялыққа жақын болды. Алынған үлгілердің кристалдық құрылымы рентгенқұрылымдық талдау әдісімен зерттеліп, кристалдық фазаларының құрылымы айқындалды. ZnS кубтық симметриялы (сфалерит), CdS – кубтық және гексагоналдық симметриялы нанокристалдар түрінде түзілетіндігі анықталды. ZnS кристаллиттерінің өлшемдері, нанокристаллиттердің өлшемдерін 2-ден 100 нм дейінгі интервалда реттеуге ыңғайлы параметр болатын синтез температурасымен монотонды артады.

Түйін сөздер: ZnS және CdS кристаллиттері, гидротермальды әдіс, синтездеу шарттары, рентген құрылымдық талдау.

Введение

Проблемы разработки низкозатратных технологий синтеза многофункциональных материалов привлекают значительное внимание исследователей. Широкие возможности управления структурой и свойствами материалов открываются при синтезе наноструктурированных материалов благодаря как размерным эффектам, проявляющимся в нанометровой области, так и большим вкладом поверхности в свойства материала. Такие наноструктурированные материалы, как оксид и сульфид цинка, сульфид кадмия, имеют высокий потенциал применения в электронных, оптических, магнитных и термоэлектрических приборах для солнечной и водородной энергетики, топливных элементов, аккумуляторов и др.

В частности, ZnS относится к широкозонным полупроводниковым материалам группы $A^{II}B^{VI}$ (ширина запрещенной зоны ZnS около 3.6 eV), и применяется для создания люминофоров, детекторов, светодиодов, нелинейных элементов, используется в буферных слоях солнечных элементов CIGS (кадмий-индий-галлий-селен). Предлагается использовать ZnS в гетероструктурах типа ZnO/ZnS для уменьшения ширины запрещенной зоны и увеличения оптической абсорбции [1].

Помимо разнообразных свойств, ZnS имеет относительно низкую стоимость, что повышает его практический потенциал применения.

Полупроводниковые материалы на основе ZnS получают разнообразными способами, такими как молекулярная эпитаксия эпитаксия [2], термовакuumное испарение [3], метод химического осаждения из раствора [4], пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке [5, 6] и др.

Среди известных методов синтеза ZnS, осаждение прекурсоров в водной фазе являются низкозатратным и высокоэффективными. Гидротермальный метод синтеза в настоящее время интенсивно развивается для получения ZnS [7,8]. Выбором параметров гидротермального метода синтеза возможно направленное изменение свойств и морфологии получаемого материала. В настоящей работе исследовано изменение размеров кристаллитов ZnS от температуры гидротермального синтеза.

Экспериментальная часть

Для синтеза ZnS использовались исходные компоненты: ацетат ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) цинка и тиомочевина ($(NH_2)_2CS$). Рабочие растворы солей цинка с концентрациями от 0.01 до 0.5

моль/л приготавливались из деионизованной воды (18.2 Мом*см) при перемешивании на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем в раствор добавлялась тиомочевина. Полученный раствор снова перемешивался на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре.

Синтез проводили как в нейтральной среде, так и в щелочной. В последнем случае добавлялся раствор гидроксида аммония (NH_4OH) для получения необходимого значения pH раствора. Использование щелочной среды значительно ускоряет процесс синтеза ZnS , поскольку в кислой среде тиомочевина достаточно устойчива, а в щелочной происходит деструкция по реакции $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{CN}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с образованием ионов серы. Поэтому в присутствии солей металлов образуются соответствующие сульфиды. Для получения сульфида кадмия CdS применялась смесь водных растворов ацетата кадмия ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$) и тиомочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CSNH}_2$). Для синтеза сульфидов в раствор соли цинка добавлялся раствор тиомочевины либо с такой же молярной концентрацией, либо с избытком (до 6-кратного избытка).

Гидротермальная обработка проводилась во фторопластовом стакане, помещенном в стальной, герметично закрывающийся контейнер, в интервале температур 80-290°C. Синтез происходил в течение 6-20 часов в муфельной печи. Для этого печь предварительно нагревалась до требуемой температуры, затем в нее помещался контейнер. После синтеза контейнер вынимался из печи и остывал на воздухе. Осажденный порошок отделялся от оставшегося раствора декантацией. Полученные образцы порошков многократно промывались деионизованной водой и высушивались на воздухе при комнатной температуре.

Образцы исследовались на электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI Company) с энергодисперсионной приставкой и рентгеновском дифрактометре Дрон-7 (Буревестник).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показана морфология образцов ZnS , полученных гидротермальным методом при температурах 80, 170 и 230°C, на рисунке 2 – образца CdS , синтезированного при 230°C.

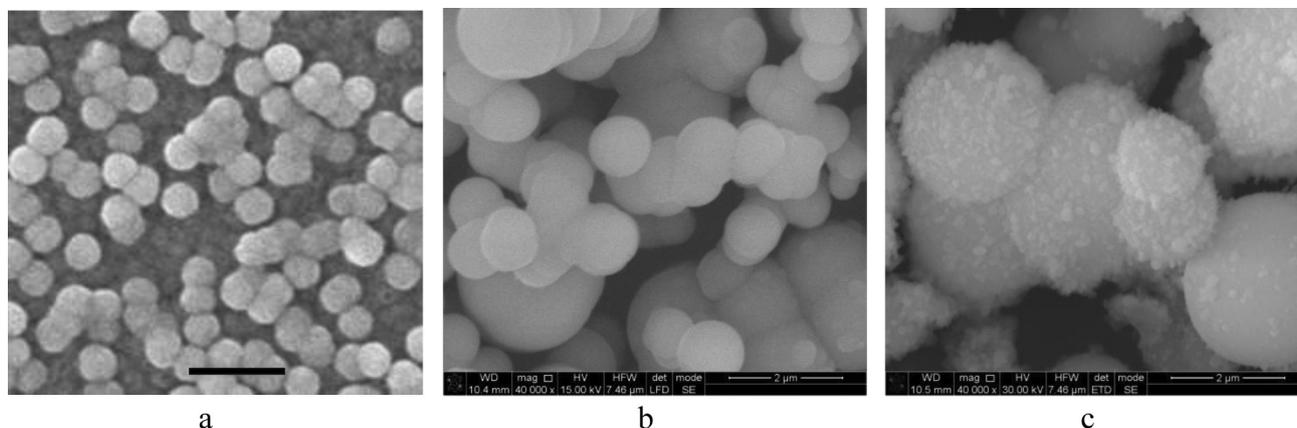


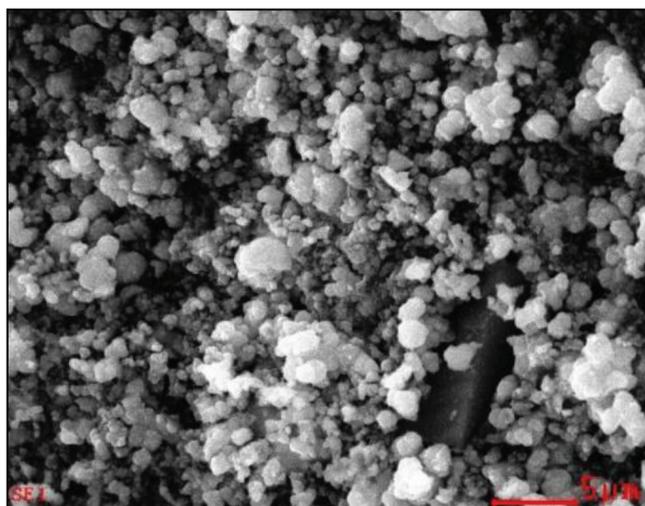
Рисунок 1 – Морфология образцов ZnS , полученных гидротермальным синтезом, при температурах: а – осаждением на кремниевую подложку при 80°C (показан масштаб 1 мкм), порошки, полученные синтезом при 170°C (b) и 230°C (c).

Как видно из рисунков, гидротермальный синтез приводит к формированию круглых частиц ZnS . Их форма была весьма близка к сферической при синтезе в объеме раствора при низких (80-130°C) температурах. Однако в этом случае наблюдался значительный разброс по размерам сфер. При увеличении температуры синтеза

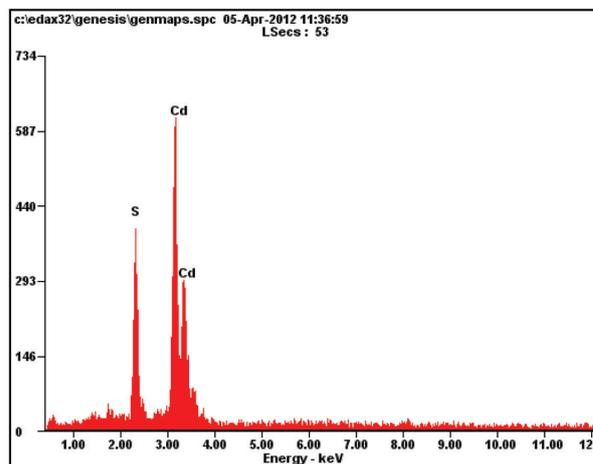
до 290°C размеры частиц уменьшались, а форма искажалась. В случае осаждения на кремниевую подложку частицы сульфида цинка имели форму, сплюснутую со стороны подложки, при этом они были почти одинакового размера (рис. 1а). Размерами сфер можно эффективно управлять, меняя условия синтеза (концентрация раствора, со-

отношение компонентов, время и температура). Микрондовый анализ показывает элементный состав полученного материала как ~51 атомных % цинка и ~49 ат. % серы, что близко к стехиометрическому составу кубического ZnS. Термиче-

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



а



б

Рисунок 2 – Морфология образца CdS, полученного гидротермальным синтезом при 230°C (а) и рентгенфлуоресцентный спектр образца CdS, состав образца: 49.02 ат. % серы и 50.98 ат. % кадмия (б).

В отличие от ZnS, синтезированные частицы CdS имели неправильную форму, элементный состав образцов был близок к стехиометрическому.

Рентгеноструктурные данные (XRD) для образцов ZnS и CdS показаны на рисунке 3. Как видно из рисунка, в образцах ZnS, полученных при 290 и 245°C, наблюдаются только линии кубической структуры сфалерита (JCPDS карточка №00-001-0792), в образцах, полученных при 205 и 170°C, присутствуют очень слабые линии, которые можно отнести к структуре вюрцита (JCPDS карточка №00-001-0677). В то же время во всех полученных образцах CdS присутствуют линии как кубической, так и гексагональной модификации.

Данные XRD свидетельствуют, что образцы имеют поликристаллическую структуру – отдельные частицы состоят из монокристаллов, размеры которых можно оценить из ширины линий XRD. Обнаружено, что для образцов ZnS, полученных при низких (80°C) температурах, ширина линий XRD весьма значительна и падает с увеличением температуры синтеза (рисунок

3а). Для образцов CdS ширина линий XRD почти не зависит от температуры синтеза (рисунок 3б).

Необходимо отметить, что угловые положения рефлексов ZnS значительно смещаются относительно эталонных данных при низких температурах синтеза. Например, в образце, полученном при 80°C, рефлексы 220 и 311 смещены в сторону больших углов примерно на угол ~1.5°. По-видимому, это является следствием больших внутренних сжимающих напряжений в нанокристаллитах, из которых составлены сферы. Повышение температуры синтеза приводит к постепенному снятию напряжений, и в образцах, полученных при 205°C и выше, положение линий совпадает с эталонными данными.

Для синтезированных образцов из полуширины рефлексов ZnS 220 и 311 и CdS 220 были оценены размеры областей когерентного рассеяния D 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 . Полученные зависимости показаны на рисунке 4.

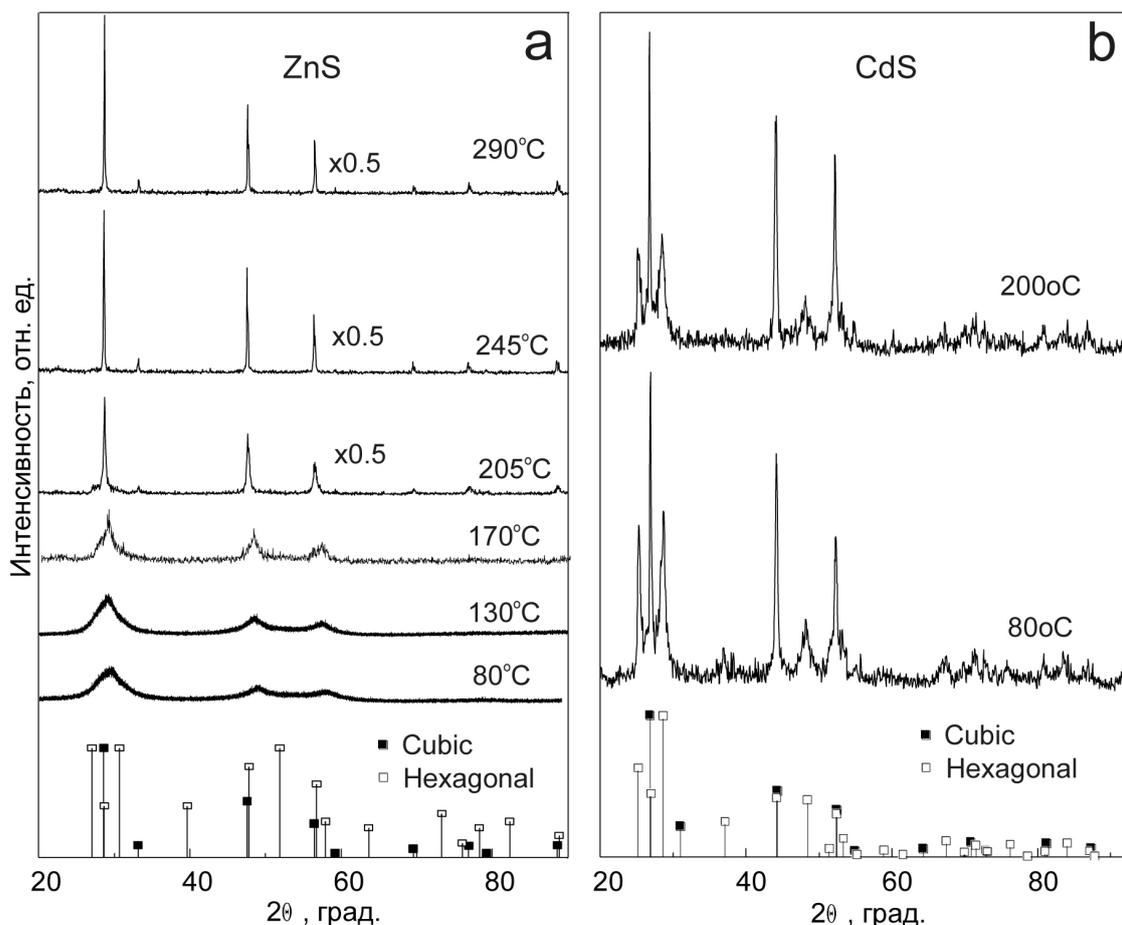


Рисунок 3 – Рентгенограмма образцов ZnS (a) и CdS (b), синтезированных гидротермальным методом, при указанных температурах. Снизу показаны положения и относительные интенсивности рефлексов в эталонных структурах кубического ZnS (a), а также кубического и гексагонального CdS (b).

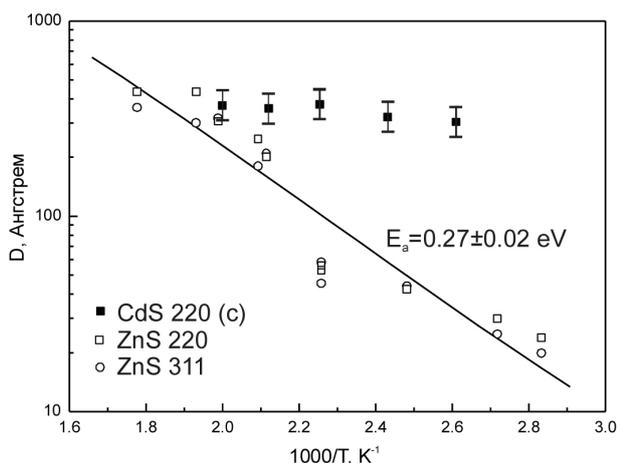


Рисунок 4 – Зависимость размера кристаллитов ZnS и CdS, оцененных из XRD данных, от обратной температуры гидротермального синтеза: □ – рефлекс 220 и ○ – рефлекс 311 кубического ZnS, ■ – рефлекс 220 кубического CdS.

В образцах CdS размеры кристаллитов слабо изменялись с ростом температуры синтеза и составляли около 40 нм. В образцах ZnS размеры кристаллитов монотонно изменялись от 2 нм до >30 нм при изменении температуры синтеза от 80 до 290°C. В предположении активационной зависимости размера кристаллитов от температуры синтеза по наклону зависимости D от $1/T$ оценена энергия активации процесса – $E_a = 0.27 \pm 0.02$ эВ.

Выводы

Образцы ZnS и CdS получены методом гидротермального синтеза, морфология синтезированных образцов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии, кристаллическая структура исследована рентгеноструктурным методом в зависимости от условий

получения образцов. Обнаружено, что размеры кристаллитов CdS слабо зависят от температуры синтеза, в то время как для ZnS наблюдается зависимость, близкая к активационной, с

энергией активации (0.27 ± 0.02 эВ). Поэтому, выбирая температуру синтеза, легко управлять размерами нанокристаллитов в интервале от 2 до 100 нм.

References

- 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, No 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 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.
- 5 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.
- 6 Naumov A. V. , Samofalova T. V. , Semeonov V. N. , Nechaev I. V. Tiocarbamidnye koordinatsionnye soedineniya v prozessah sinteza tveordyh rastvorov $Cd_{1-x}Zn_xS$ // *Journal neorganicheskoi fiziki.* – 2011. – Vol. 56, No 4. – P. 666–672.
- 7 Zhang and Limin Qi. Low-temperature, template-free synthesis of wurtzite ZnS nanostructures with hierarchical architectures // *Nanotechnology.* – 2006. – Vol. 17. – P. 3984–3988.
- 8 Feng Huang, Hengzhong Zhang, and Jillian F. Banfield. Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS // *Nano Letters.* – 2003. – Vol. 3, No 3. – P. 373-378.