Журнал нано- та електронної фізики
Том **8** № 1, 01006(4cc) (2016)

Journal of Nano- and Electronic Physics
Vol. **8** No 1, 01006(4pp) (2016)

Отримання та властивості наноструктурованих ZnS та ZnO

Н.Б. Данілевська[1], М.В. Мороз[2], Б.Д. Нечипорук[1], Б.П. Рудик[2*]

[1] *Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Остафова, 31, 33000 Рівне, Україна*
[2] *Національний університет водного господарства і природокористування, вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна*

(Одержано 30.12.2015, у відредагованій формі – 04.03.2016, опубліковано online 15.03.2016)

Показана можливість отримання нанокристалів оксиду і сульфіду цинку електролітичним методом з використанням розчину тіосульфату натрію в якості електроліту. Проведено рентгеноструктурний аналіз отриманих зразків, досліджені спектри поглинання у діапазоні (0,4-0,8) мкм. Розміри наночастинок визначені методами Вільямсона-Холла та Дебая-Шеррера. Встановлено, що в нанокристалітах ZnS та ZnO діють розтягуючі напруження, які впливають на значення півширини рентгенівських рефлексів.

Ключові слова: Оксид цинку, Сульфід цинку, Наночастинки, Рентгеноструктурний аналіз, Визначення розмірів.

PACS numbers: 61.05Cp, 61.46Hk, 62.25. – g, 78.40Fy

1. ВСТУП

В останні роки напівпровідникові низько розмірні структури, такі, як квантові ями, квантові дроти і квантові точки викликають значний інтерес у зв'язку з їх незвичними, у порівнянні з об'емними матеріалами, оптичними, магнітними і електричними властивостями [1].

Значно зріс інтерес до широкозонних напівпровідникових сполук групи A^2B^6 таких, як CdS, ZnS, ZnTe, ZnO після переходу на нанотехнології [2]. Ці матеріали привертають підвищену увагу дослідників завдяки своїм унікальним електричним та оптичним властивостям. Це пов'язано з можливістю створення на їх основі цілої низки високоефективних пристроїв мікро-, опто- та акустоелектроніки.

Сульфід цинку ZnS, який за кімнатної температури має велику ширину забороненої зони E_g = 3,68 еВ є перспективним матеріалом для виготовлення емісійних діодів і лазерів, що випромінюють в синьо-зеленій області спектру, фотоприймачів.

Оксид цинку ZnO з шириною забороненої зони E_g = 3,36 еВ є одним з перспективних оксидів металів, для створення на базі нанорозмірного матеріалу нових пристроїв з метою їх використання в оптико-електронній техніці, мікроелектроніці, процесах перетворення сонячної енергії в хімічну, у якості каталізаторів, тощо. Нанокристали системи ZnO-ZnS вважаються перспективними для створення оптоелектронних пристроїв ультрафіолетового діапазону [3, 4].

Останнім часом для синтезу напівпровідникових наночастинок використовують різноманітні методи, які включають в себе гідротермальні методи, мікроемульсійні методи, золь-гель методи, використання мікрохвильового випромінювання, сонохімічні методи, хімічні методи осадження, тощо [5]. Зрозуміло, що кожний з методів має свої переваги і недоліки. Електролітичний метод для своєї реалізації не вимагає складного обладнання і використання дефіцитних реактивів [6].

Метою даної роботи є дослідження фізичних властивостей наночастинок ZnS отриманих електролітичним методом.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Наноструктурований сульфід цинку був отриманий електролітичним методом [7] у скляному електролізері з цинковими електродами розмірами: діаметр – 8 мм і висота – 200 мм. В якості електроліту використовувався розчин тіосульфату натрію у деіонізованій воді з концентрацією 12,5 г/л. Процес електролізу проводився за температури електроліту, яка змінювалася від кімнатної до 100 °С. Тривалість експерименту складала 2 год., при густині струму $1{,}21 \cdot 10^{-2}$ А/см^2. Живлення електролізера здійснювалося від регульованого стабілізованого джерела постійного струму. Для рівномірного використання цинкових електродів здійснювався реверс напряму постійного струму. Час реверсування складав 30 хв.

Після закінчення електролізу, електроліт фільтрували за допомогою паперового фільтру, отриманий порошок промивали п'ятикратним об'ємом деіонізованої води. Зразки висушували на повітрі за кімнатної температури. Рентгеноструктурний аналіз проводився на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 з використанням CuK_α випромінювання при кімнатній температурі. Анодна напруга і сила струму складали відповідно 41 кВ і 21 мА. Крок сканування дифрактограми 0,05°, а час експозиції 5 с. Вимірювання спектрів пропускання електроліту після закінчення процесу здійснювалися на спектрофотометрі Carry-50 за кімнатної температури.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Сульфід цинку кристалізується в двох різних сис-

* rexismundi@gmail.com

 © 2016 Сумський державний університет

темах: кубічній (T_d^2) – типу сфалерит і гексагональній (C_{6V}^3) – типу вюрцит [8]. В залежності від умов отримання колір сульфіду цинку може змінюватися від білого до жовто-білого. У нашому випадку був отриманий порошок білого кольору.

На рис. 1 показано рентгенівські дифрактограми зразків отриманих електролітичним методом впродовж 2 год. з реверсуванням напряму постійного струму через 30 хв. Температура електроліту становила у першому експерименті 25°С (а) та 98°С (б) у другому. Для рентгеноструктурного аналізу експериментальні дифрактограми були розкладені на смуги, що описуються функцією Гауса. Таким чином була отримана наступна інформація про параметри рефлексів: значення кута 2θ, півширина β (ширина на половині висоти рефлексу) та інтегральна інтенсивність.

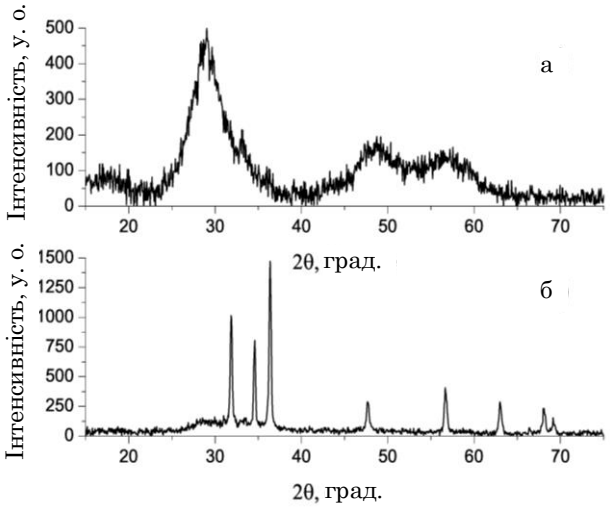

Рис. 1 – Рентгенівські дифрактограми зразків отриманих за температури електроліту: 25°С (а) та 98°С (б)

На основі отриманої інформації для дифрактограми (рис. 1 (б)) і розрахунку за допомогою формули Вульфа-Брегга

$$d \sin\theta = k\lambda \qquad (1)$$

було встановлено, що отримані рефлекси, характерні для оксиду цинку (див. табл. 1).

Таблиця 1 – Рефлекси зразків (ZnO) отриманих при 98 °С

площина	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(200)	(112)	(201)
2θ	31,6°	34,6°	36,4°	47,7°	56,7°	63,0°	66,6°	68,1°	69,3°

Отримані результати добре корелюють з даними отриманими в роботі [7] при дослідження наночастинок оксиду цинку, отриманих електролітичним методом. Крім того на ній наявні широкі смуги малої інтенсивності, які подібні на смуги дифрактограми зображеної на Рис. 1 (а).

З дифрактограми Рис. 1 (а) видно, що на ній присутні три широкі рефлекси, які свідчать про малі розміри отриманих частинок. Подібні дифрактограми були отримані в роботі [9] для наночастинок сульфіду цинку отриманих хімічним методом з використанням $ZnCl_2$ та Na_2S, які характерні для кубічної модифікації ZnS. На основі отриманої інформації і розрахунку за допомогою формули Вульфа-Брегга, було встановлено, що отримані рефлекси від таких площин (див. табл. 2). Це відповідає кубічній структурі – типу сфалерит.

Таблиця 2 – Рефлекси зразків (ZnS) отриманих при 25 °С

площина	(111)	(220)	(311)
2θ	29,30°	48,98°	58,36°

Таким чином, при температурі електроліту 25 °С отримані нанокристали сульфіду цинку кубічної системи, а при 98 °С суміш оксиду і сульфіду цинку.

Розміри отриманих зразків D оксиду і сульфіду цинку визначені методом рентгеноструктурного аналізу на основі формули Дебая-Шеррера [10]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}. \qquad (2)$$

Тут k – коефіцієнт, значення якого залежить від форми частинки (для еліпсоїда коефіцієнт $k = 0{,}89$); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – півширина – ширина на половині висоти рентгенівського рефлексу – фізичне значення півширини; 2θ – кутове положення рентгенівського рефлексу.

Фізичне значення півширини обчислено за формулою

$$\beta = \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2} \qquad (3)$$

де β_1 – експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу; β_2 – інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу.

Інструментальне значення збільшення півширини рентгенівських рефлексів β_2 визначалося на основі аналізу рентгенівських дифрактограм еталонних порошків монокристалічного кремнію та Al_2O_3, які були отримані за таких самих умов та порівняння отриманих результатів з стандартами. Проведені розрахунки розмірів нанокристалітів показали, що для різних рефлексів отримані результати мали різне значення, а їх усереднені значення складають величини порядку: 33 нм для оксиду цинку (рис. 1 (б)) та 1,2 нм для сульфіду цинку (рис. 1 (а)).

Було зроблено припущення, що на значення півширини рефлексів β окрім розмірного ефекту також мають вплив дефекти поверхні та структури нанокристалів, що приводять до виникнення механічних напружень.

Механічна наруга ε описуються формулою (4)

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg}\theta} \qquad (4)$$

де ε – відносна деформація; β – фізичне значення півширини рефлексу.

Внаслідок цього для фізичного значення півширини рефлексу в випадку дії обох факторів справедливою буде залежність

$$\beta = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon \operatorname{tg}\theta. \qquad (5)$$

На основі рівності (4) ґрунтується метод Вільямсона-Холла [11], який дозволяє розділити два фактори, що впливають на величину півширини рефлексів. Для цього достатньо записати співвідношення (4) у вигляді

$$\beta\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \qquad (6)$$

і розглянути останню залежність в системі координат ($4\sin\theta$; $\beta\cos\theta$). Очевидно, при такому виборі системи координат співвідношення (5) є лінійною функцією. Таким чином, при наявності достовірних експериментальних даних отриманих з аналізу рентгенографічних профілів зразків, можна встановити значення D і ε. Для цього, зокрема, можна використати метод найменших квадратів [12].

На рис. 2 наведено результати використання методу Вільямсона-Холла для оксиду цинку (Рис. 1 (б)), отриманого електролітичним методом при температурі електроліту 98 °С. Видно, що має місце розкид експериментальних точок відносно деякої прямої. В результаті обчислень за методом найменших квадратів були отримані наступні значення: $D = 72$ нм, $\varepsilon = 0{,}96\cdot10^{-3}$. Кутовий коефіцієнт прямої пропорційності додатний, що свідчить про дію в зразку розтягуючих напружень.

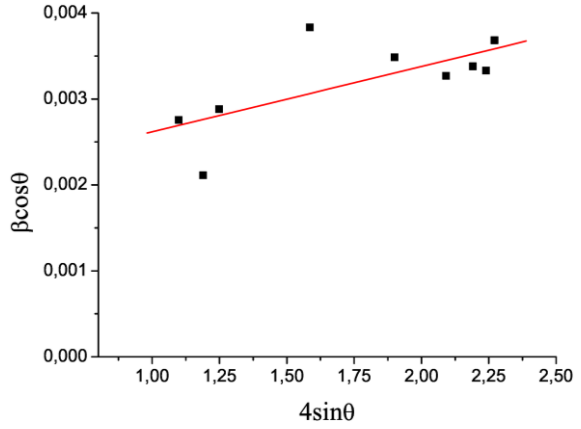

Рис. 2 – Використання методу Вільямсона-Холла для визначення вкладів розмірного ефекту і механічних напруг для оксиду цинку

Аналогічна процедура використання методу Вільямсона-Холла була проведена для сульфіду цинку, отриманого при температурі електроліту 25 °С, її результати приведені на рис. 3. Були отримані розміри наночастинок $D = 2{,}1$ нм, $\varepsilon = 0{,}026$. Кутовий коефіцієнт прямої пропорційності додатний, що свідчить про дію в зразку розтягуючих напружень, значення відносного видовження яких більші, чим для оксиду цинку, як було показано вище.

В роботі [13] автори досліджували методом Вільямсона-Холла зразки CdS, отримані методом хімічного осадження з використанням солей кадмію і сульфіду натрію. В зразках діяли стискуючі напруження (кутовий коефіцієнт прямої від'ємний). При дослідженні оксиду цинку, отриманого методом хімічного осадження з використання розчинів $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ і KOH в метанолі при температурі 52 °С, були отримані значення $D = 35$ нм і $\varepsilon = 1{,}31\cdot10^{-3}$ [11]. У цьому випадку у наночастинках діяли напруження розтягу (кутовий коефіцієнт прямої додатний).

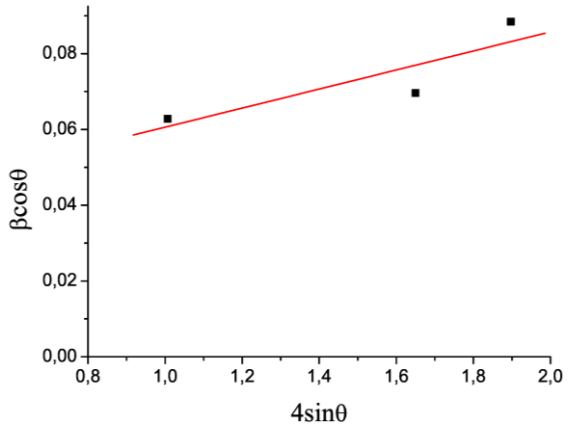

Рис. 3 – Використання методу Вільямсона-Холла для визначення вкладів розмірного ефекту і механічних напруг для сульфіду цинку

По завершенню процесу отримання зразків при температурі електроліту 25 °С, були досліджені спектри поглинання. Дослідження проводилися на спектрофотометрі Carry-50 за кімнатної температури. Поглинання світла поблизу краю поглинання описується залежністю:

$$\alpha \cdot h\nu = \left(h\nu - E_g\right)^n \qquad (6)$$

де h – стала Планка, ν – частота випромінювання, α – константа, E_g – ширина забороненої зони. Значення показника степеня n залежить від характеру оптичних переходів: $n = 1/2$ для прямих дозволених переходів, $n = 3/2$ для прямих заборонених переходів, $n = 2$ для непрямих дозволених переходів, $n = 3$ для непрямих заборонених переходів. Тому, для визначення характеру оптичних переходів розраховують і будують графіки залежності величини $(\alpha{\cdot}h\nu)^n$ від енергії фотона $h\nu$. У разі отримання лінійної ділянки за значенням показника степеня n роблять висновки про характер оптичних переходів.

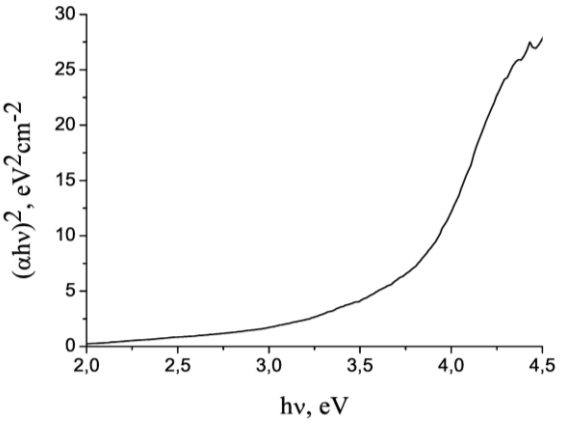

Рис. 4 – Залежність $(\alpha{\cdot}h\nu)^2$ від енергії фотона $h\nu$

Сульфід і оксид цинку належать до прямозонних напівпровідників, а тому для аналізу спектрів поглинання був проведений розрахунок залежності

$(\alpha \cdot h\nu)^2$ від енергії фотона $h\nu$. З рис. 4 видно, що на останній залежності можна виділити лише одну прямолінійну ділянку, яка дає ширину забороненої зони 3,71 еВ. Останнє значення добре корелює з шириною забороненої зони кубічних кристалів сульфіду цинку за кімнатної температури 3,72 еВ [13].

4. ВИСНОВКИ

1. Показано можливість отримання наночастинок ZnS та ZnO електролітичним способом при температурах електроліту 25 °С та 98 °С відповідно.

2. Рентгеноструктурний аналіз отриманих зразків вказав на те, що при температурі електроліту 25 °С були отримані наночастинки ZnS кубічної структури, а при 98 °С – суміш ZnS та ZnO.

3. Використовуючи методи Дебая-Шеррера та Вільямсона-Холла для аналізу профілю рентгенівських піків було оцінено розміри та діючі механічні напруги у нанокристалітах.

4. Ширина забороненої зони наночастинок ZnS за кімнатної температури була визначена з спектрів пропускання, E_g = 3,71 еВ.

Получение и свойства наноструктурированных ZnS и ZnO

Н.Б. Данилевская[1], Н.В. Мороз[2], Б.Д. Нечипорук[1], Б.П. Рудык[2]

[1] *Ровенский государственный гуманитарный университет, ул. Остафова, 31, 33000 Ровно, Украина*
[2] *Национальный университет водного хозяйства и природопользования, ул. Соборная, 11, 33028 Ровно, Украина*

Показана возможность получения нанокристаллов оксида и сульфида цинка электролитическим методом с использованием раствора тиосульфата натрия в качестве электролита. Проведен рентгеноструктурный анализ полученных образцов, исследованы спектры поглощения в диапазоне (0,4-0,8) мкм. Размеры наночастиц определены методами Уильямсона-Холла и Дебая-Шеррера. Установлено, что в нанокристаллах ZnS и ZnO действуют растягивающие напряжения, которые влияют на значение полуширины рентгеновских рефлексов.

Ключевые слова: Оксид цинка, Сульфид цинка, Наночастицы, Рентгеноструктурный анализ, Определение размеров.

Receiving and Study of Nanostructured ZnO and ZnS

N.B. Danilevskaya[1], N.V. Moroz[2], B.D. Nechyporuk[1], B.P. Rudyk[2]

[1] *Rivne State Humanitarian University, 31, Ostafova St., 33000 Rivne, Ukraine*
[2] *National University of Water Management and Nature Resources Use, 11, Soborna Str., 33028 Rivne, Ukraine*

The possibility of obtaining zinc oxide and sulfide nanocrystals by electrolytic method using sodium thiosulfate solution as the electrolyte is given. Received samples were examined by methods of X-ray diffraction analysis and absorption spectrometry. The size of nanoparticles is defined by Williamson-Hall and Debye-Scherrer methods. Found that the nanocrystals data of substances are in tension, which affect the value of the broadening of x-ray peaks.

Keywords: Zinc sulfide, Zinc oxide, Nanoparticles, X-ray analysis, Dimensioning.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. O.Z. Didenko, P.E. Strizhak, G.R. Kosmambetova, N.S. Kalchuk, *Phys. Chem. Solid State* **10** No 1, 106 (2009).
2. Д. Курбатов, А. Опанасюк та ін., *Вісник Львівського університету, Серія фізична* **42** (2008) (D. Kurbatov, A. Panasyuk, et al., *Visnyk Lvivskoho universytetu, Seriya fizychna* **42** (2008)).
3. M. Sookhakian, Y.M. Amin, et al., *J. Lumin.* **145**, 244 (2014).
4. S. Dhara, K. Imakita, et al., *J. Appl. Phys.* **114**, 134307 (2013).
5. D. Ayodhya, M. Venkatesham, et al., *IOSR J. Appl. Chem.* **6** No 1, 1 (2013).
6. Ю.П. Лаворик, Б.Д. Нечипорук, М.Ю. Новоселець-кий, Б.П. Рудик, В.В. Філоненко, О.В. Парасюк, Пат. на винахід №92078, МПК C22B19/00, C01G9/00, 2010 (Yu.P. Lavoryk, B.D. Nechyporuk, M.Yu. Novoselets-kyi, B.P. Rudyk, V.V. Filonenko, O.V. Parasyuk, Pat. na vynakhid №92078, MPK C22B19/00, C01G9/00, 2010.).
7. V.R. Gaevs'kyi, B.D. Nechyporuk, N.Yu. Novoselets'kyi, B.P. Rudyk, *Ukr. J. Phys.* **58** No 4, 385 (2013).
8. В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко, *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Наукова думка, Київ 1987) (V.I. Gavrilenko, A.M. Grekhov, D.V. Korbutyak, V.G. Litovchenko, Opticheskiye svoystva poluprovodnikov. Spravochnik (Naukova dumka: Kiev: 1987)).
9. A.K. Thottoli, A.K. Achuthanunni, *J. Nanostruct. Chem.* **3**, 31 (2013).
10. R.P. Pawar, *Orient. J. Chem.* **29**, 3 (2013).
11. V.D. Mote, Y. Purushotham, et al., *J. Theoret. Appl. Phys.* **6**, 6 (2012).
12. Ч. Лоусон, Р. Хенсон, *Численное решение задач методом наименьших квадратов* (Наука: Москва: 1986) (Ch. Louson, R. Khansen, *Chislennoye resheniye zadach metodom naimen'shikh kvadratov* (Nauka: Moskva: 1986)).
13. R. Prabhu, A. Khadar, *Bull. Mater. Sci.* **31** No 3, 511 (2008).