

## Получение нанокристаллов ZnS методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

М.Ф. Буланый, А.В. Коваленко, А.С. Морозов, О.В. Хмеленко

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,  
пр. Гагарина, 72, 49010 Днепр, Украина*

(Получено 22.12.2016; опубликовано online 28.04.2017)

В работе были исследованы оптические свойства и кристаллическая структура нанокристаллов ZnS:Mn (размеры нанокристаллов  $60 \pm 5$  нм), полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с добавками  $MnCl_2$  и  $Mn(NO_3)_2$ . На основе анализа спектров ЭПР и данных рентгеноструктурного анализа показано, что нанокристаллы ZnS:Mn состоят на  $80 \pm 5$  % из гексагональной фазы, в них также присутствует кубическая фаза ZnS и гексагональная фаза  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}S$ , а ионы  $Mn^{2+}$  присутствуют как в фазе ZnS так и в фазе  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}S$ . Проанализировано перераспределение интенсивностей индивидуальных полос фотолюминесценции в нанокристаллах по сравнению с объёмными кристаллами ZnS:Mn.

**Ключевые слова:** Сульфид цинка, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, Спектр фотолюминесценции, Спектр ЭПР, Данные рентгеноструктурного анализа, Примеси, Центры излучения

DOI: [10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)

PACS number: 78.55.Qr

Соединения типа  $A_2B_6$  давно привлекают внимание исследователей в связи с широкими возможностями их практического применения в качестве излучающих структур, фотоприемников, пьезоэлектрических преобразователей, газовых сенсоров, варисторов, оптоэлектронных функциональных элементов и т.п. Особое место среди соединений этого типа занимает сульфид цинка. Этот материал имеет высокую радиационную, химическую и термическую стойкость, широкое окно прозрачности. Легирование сульфида цинка различными примесями позволяет получить материалы, излучающие в различных областях видимого спектра. Известно, что кристаллы ZnS:Cu являются эффективными люминофорами в сине-зеленой области спектра [1], ZnS:Mn – в оранжевой [2], а ZnS:Al – в голубой [3]. Дополнительный интерес к соединениям  $A_2B_6$ , и к сульфиду цинка в частности, обуславливает использование этого материала в оптоэлектронных наноструктурах. Применение квантовых пленок, квантовых точек, сверхрешеток в излучающих структурах позволили существенно повысить эффективность лазеров, светодиодов, разработать источники белого света [4]. Именно эти результаты стимулируют разработку технологий, позволяющих получить наноразмерные материалы с воспроизводимыми и контролируемыми характеристиками при низкой себестоимости.

В данной работе анализируются возможности получения сульфида цинка методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также результаты исследований физических свойств полученного нанокристаллического (НК) порошка. Следует подчеркнуть, что метод СВС не требует больших затрат, так как позволяет получать порошкообразный НК ZnS путем легко реализуемой высокотемпературной реакции смеси мелкодисперсных порошков цинка и серы. Этот метод также позволяет производить легирование НК ZnS непосредственно в процессе синтеза путем добавления легирующих добавок в шихту [5-6].

Легирование НК ZnS ионами марганца в этой рабо-

те проводилось в результате добавления в исходную шихту соли  $MnCl_2$  либо  $Mn(NO_3)_2$  в количестве  $10^{-2}$  вес. %. Синтез НК порошка ZnS производили в кварцевой ампуле, помещенной в герметичный стальной реактор. В ампулу помещали механически смешанные порошки металлического Zn и S, взятых в соотношении Zn – 64 %, S – 36 % по массе. Предварительное перемешивание шихты проводилось с добавлением этилового спирта для улучшения процесса перемешивания. После сушки смеси инициация реакции синтеза проводилась тепловым импульсом, который обеспечивала нихромовая спираль, расположенная в верхней части реактора. Синтез проводился при атмосферном давлении в среде газообразного азота.

На рис. 1 представлены данные рентгенодифракционного анализа (РДА) и спектры ЭПР НК ZnS:Mn, полученных методом СВС. Кристаллическая структура полученного НК ZnS:Mn анализировалась на дифрактометре ДРОН-2 с излучением Cu-K $\alpha$ , а спектры ЭПР исследовались на радиоспектрометре Radiopan SE/X-2543.

РДА показал, что НК порошок ZnS:Mn состоит, в основном, из гексагональной фазы сульфида цинка, а также кубической фазы и гексагональной фазы  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}S$ . Вклад гексагональной фазы сульфида цинка в синтезированных НК составляет  $80 \pm 5$  %. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [6], полученными на НК ZnS:Mn, синтезированными методом СВС. Средний размер НК ZnS:Mn, оцененный методом Дебая-Шеррера, составляет  $d = 60 \pm 5$  нм. Исследование спектров ЭПР (рис.1) показало наличие широкой линии поглощения, на фоне которой идентифицируются шесть линий сверхтонкой структуры, характерных для парамагнитных центров  $Mn^{2+}$  в ZnS (ширина такого спектра  $\Delta H_1 = 33$  мТ). На фоне этих линий просматривается слабовыраженная структура, которая также может быть связана с ионами  $Mn^{2+}$  в фазе  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}S$  (ширина такого спектра  $\Delta H_2 = 39$  мТ). Это предположение согласуется с данными РДА.

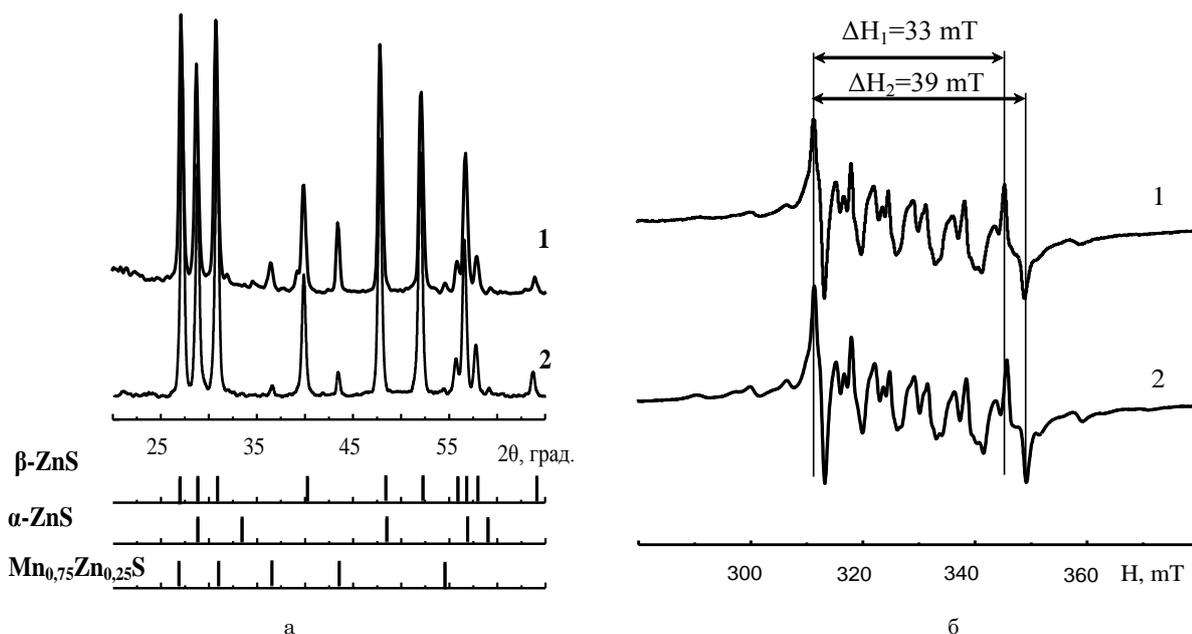


Рис. 1 – Данные РДА (а) и спектры ЭПР (б) НК ZnS:Mn при легировании шихты сульфида цинка MnCl<sub>2</sub> (1) и Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2)

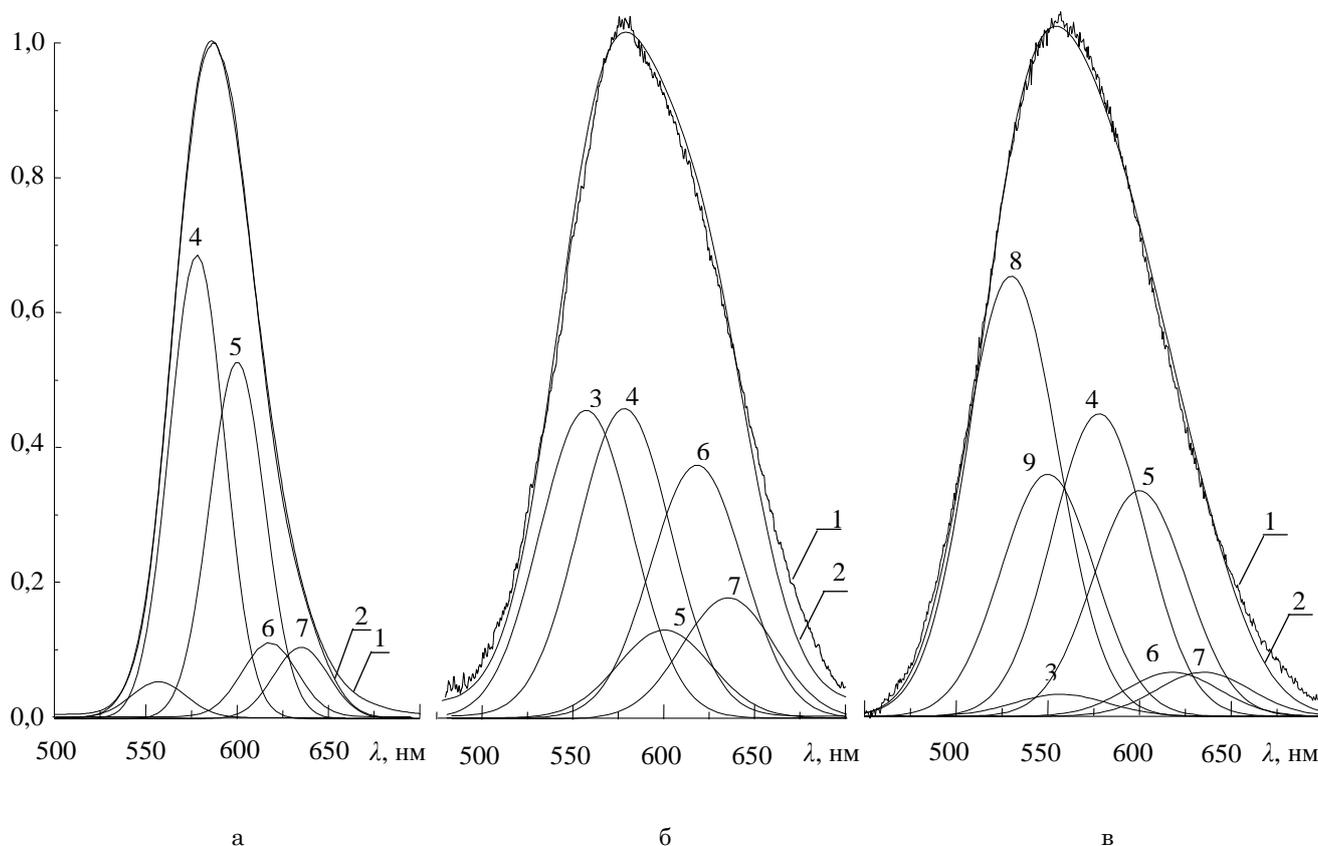
Химический состав легирующей добавки, содержащей Mn, существенно влияет на спектр фотолюминесценции (ФЛ) синтезированных НК ZnS:Mn. В связи с этим представляется целесообразным сопоставить спектры ФЛ, полученных НК, со спектром ФЛ объёмных кристаллов ZnS:Mn, выращенных из расплава под давлением аргона с концентрацией марганца 10<sup>-2</sup> вес. %. Спектры ФЛ таких кристаллов ( $\lambda_{\text{max}} = 587$  нм, ширина спектра на уровне половины максимальной интенсивности  $\Delta\lambda = 54$  нм) детально исследованы. Установлено [2, 7], что такой спектр можно разложить на пять индивидуальных полос, при этом обратная операция: суммирование индивидуальных полос ФЛ и сопоставление полученного интегрального спектра ФЛ с экспериментальным (рис. 2), указывает на их практически полное совпадение. В свою очередь индивидуальные полосы ФЛ обусловлены внутрицентровыми переходами с первого возбужденного состояния <sup>6</sup>T<sub>1</sub> (4G) в основное состояние <sup>6</sup>A<sub>1</sub> (6S) в ионах Mn<sup>2+</sup>, находящихся в разном локальном окружении. Полоса ФЛ с  $\lambda_{\text{max}} = 557$  нм связана с ионами Mn<sup>2+</sup>, расположенными в междоузлиях тетраэдров кубической решетки;  $\lambda_{\text{max}} = 578$  нм – ионы Mn<sup>2+</sup>, находящиеся вблизи дислокаций;  $\lambda_{\text{max}} = 600$  нм – обусловлена ионами Mn<sup>2+</sup>, внедренными в октаэдрические междоузлия;  $\lambda_{\text{max}} = 616$  нм – ионы Mn<sup>2+</sup>, окруженные атомами кислорода, а  $\lambda_{\text{max}} = 637$  нм – ионы Mn<sup>2+</sup>, сосредоточенные в фазе  $\alpha$ -MnS. Соотношение интенсивностей индивидуальных полос ФЛ для объёмных кристаллов ZnS:Mn (рис. 2) определяется соотношением –  $I_{557} : I_{578} : I_{600} : I_{616} : I_{637} = 1 : 13 : 10 : 2 : 2$  (за единицу принята минимальная интенсивность индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{\text{max}} = 557$  нм).

Спектр ФЛ НК ZnS:Mn, синтезированных с использованием легирующей добавки Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, оказался более широким по сравнению со спектром ФЛ объёмных кристаллов ( $\Delta\lambda = 101$  нм), при этом положение его максимума ( $\lambda_{\text{max}} = 579$  нм) сместилось на 8 нм в

коротковолновую область спектра. В предположении о равномерном уширении индивидуальных полос ФЛ экспериментальный спектр ФЛ НК ZnS:Mn также можно разложить на все те же пять индивидуальных полос. Полученный в этом случае интегральный спектр ФЛ по-прежнему хорошо совпадает с экспериментальной кривой (рис. 2). Соотношение интенсивностей индивидуальных полос ФЛ изменилось –  $I_{557} : I_{578} : I_{600} : I_{616} : I_{637} = 3.5 : 3.5 : 1 : 2.9 : 1.4$  (за единицу принята минимальная интенсивность индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{\text{max}} = 616$  нм). Таким образом, сдвиг максимума экспериментального спектра ФЛ НК ZnS:Mn, полученного методом СВС с использованием легирующей добавки Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, можно объяснить перераспределением интенсивностей индивидуальных полос ФЛ марганцевых центров. Уширение спектра, как и уширение индивидуальных полос ФЛ в НК образцах по сравнению объёмными кристаллами, объяснимо. Одной из основных причин, обуславливающих это уширение, является наличие деформационных напряжений в НК. На это указывают и данные РДА. Параметры как кубической ( $a = 5,385$  Å), так и гексагональной решеток ( $a = 3,8106$  Å,  $c = 6,2428$  Å), синтезированных нами НК, отличаются от параметров характерных для объёмных кристаллов ZnS ( $a = 5,406$  Å для кубической и  $a = 3,823$  Å,  $c = 6,261$  Å для гексагональной решетки [1] соответственно). Перераспределение интенсивностей индивидуальных полос ФЛ можно пояснить, учитывая особенности синтеза НК методом СВС. Для этого оценим соотношение интенсивностей индивидуальных полос в нормированных спектрах ФЛ НК ZnS:Mn, полученных с использованием легирующей добавки Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, и объёмных кристаллов ZnS:Mn. Эти соотношения для соответствующих индивидуальных полос определяются следующими величинами:  $\lambda_{\text{max}} = 557$  нм – 8,3;  $\lambda_{\text{max}} = 578$  нм – 0,64;  $\lambda_{\text{max}} = 600$  нм – 0,24;  $\lambda_{\text{max}} = 616$  нм – 3,4;  $\lambda_{\text{max}} = 637$  нм – 1,6. Вероятно, что скоротечный метод СВС способствует образованию простейших

точечных дефектов – внедрению ионов  $Mn^{2+}$  в тетраэдрические междоузлия кристаллической решетки ZnS, что и обуславливает почти на порядок увеличение интенсивности индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 557$  нм. Ионы  $Mn^{2+}$ , связанные с индивидуальной полосой ФЛ с  $\lambda_{max} = 578$  нм, должны быть сосредоточены вблизи дислокаций, но такие протяженные дефекты в большей степени характерны для объемных кристаллов, а не для НК образцов. В связи с этим интенсивность этой индивидуальной полосы ФЛ уменьшилась. Интенсивность индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 600$  нм также существенно уменьшилась. Дефекты, с которыми она связана – ионы  $Mn^{2+}$  в октаэдрических междоузлиях, также более характерны для объемных кристаллов, чем для НК образцов.

Объяснимо увеличение интенсивности индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 616$  нм, которая связана с ионами  $Mn^{2+}$ , окруженными атомами кислорода. Метод СВС способствует образованию таких центров при использовании легирующей добавки  $Mn(NO_3)_2$ . Концентрация ионов  $Mn^{2+}$ , находящихся в фазе  $\alpha$ -MnS и обуславливающих излучение в индивидуальной полосе ФЛ с  $\lambda_{max} = 637$  нм, при использовании метода СВС также возросла. Этот факт согласуется с данными РДА, которые указывают на то, что в синтезированных нами НК ZnS:Mn присутствует фаза  $Mn_{0,75}Zn_{0,25}S$ . Сказанное позволяет объяснить увеличение интенсивности индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 637$  нм.



**Рис. 2** – Спектры ФЛ объемных кристаллов ZnS:Mn (а) и НК ZnS:Mn при легировании исходной шихты  $Mn(NO_3)_2$  (б) и  $MnCl_2$  (в): 1-экспериментальный спектр ФЛ, 2-интегральный спектр ФЛ, индивидуальные полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 557$  (3), 578 (4), 600 (5), 616 (6), 637 (7), 530 (8), 550 (9) нм соответственно.  $T = 300$  К

Максимум спектра ФЛ НК ZnS:Mn, синтезированных с использованием легирующей добавки  $MnCl_2$ ,  $\lambda_{max} = 556$  нм по сравнению с объемными кристаллами ZnS:Mn оказался сдвинут в коротковолновую область на 31 нм. Для этого спектра характерна и большая ширина –  $\Delta\lambda = 105$  нм (рис. 2). Такой большой сдвиг положения максимума излучения только уширением и перераспределением интенсивностей индивидуальных марганцевых полос ФЛ объяснить невозможно. Коротковолновое плечо данного спектра ФЛ, вероятно, формируют уже другие индивидуальные полосы излучения. Детальный компьютерный анализ показал, что экспериментальный спектр ФЛ НК ZnS:Mn, полученных с использованием

легирующей добавки  $MnCl_2$ , можно разложить на семь индивидуальных полос ФЛ. Кроме традиционных пяти марганцевых полос ФЛ в этих спектрах выявлены еще две коротковолновые индивидуальные полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 530$  нм и  $\lambda_{max} = 550$  нм соответственно. Соотношение интенсивностей индивидуальных полос ФЛ определяется соотношением –  $I_{530} : I_{550} : I_{557} : I_{578} : I_{600} : I_{616} : I_{637} = 21 : 11.3 : 1 : 14.3 : 10.7 : 2 : 2$  (за единицу, как и в объемных кристаллах ZnS:Mn, принята минимальная интенсивность индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 557$  нм). Здесь следует подчеркнуть, что соотношение интенсивностей традиционных пяти марганцевых полос ФЛ в этих спектрах, практически

совпадає з відповідним співвідношенням, характерним для об'ємних кристалів ZnS:Mn.

Індивідуальна полоса ФЛ з  $\lambda_{\max} = 530$  нм може бути обумовлена ізолюваними вакансіями сери, а також з неконтролюваною примісью міді [1]. Що стосується індивідуальної полоси ФЛ з

$\lambda_{\max} = 550$  нм, то вона може бути пов'язана з такими ж марганцевими центрами ФЛ, що і полоса з  $\lambda_{\max} = 557$  нм, але оточені додатковими дефектами. На можливу неелементарність індивідуальної полоси ФЛ з  $\lambda_{\max} = 557$  нм вказувалося і раніше [7].

## Obtaining of Nanocrystals ZnS:Mn by Means of Self-Propagating High-Temperature Synthesis

M.F. Bulaniy, A.V. Kovalenko, A.S. Morozov, O.V. Khmelenko

*Oles Gonchar Dnepropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., 49010 Dnipro, Ukraine*

In the paper has been investigation optical properties and crystal structure of nanocrystals ZnS:Mn (dimension nanocrystals  $6 \pm 5$  nm) by means of self-propagating high-temperature synthesis with impurity of  $MnCl_2$  and  $Mn(NO_3)_2$ . On the basis of analysis of EPR and X-Ray diffraction spectra has been shown that nanocrystals of ZnS:Mn consist on  $80 \pm 5$  % of hexagonal phase, in this nanocrystals also presence cubic phase of ZnS and hexagonal phase  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}S$ , also ions  $Mn^{2+}$  presence in phase of ZnS and phase of  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}S$ . It has been analyzes the redistribution intensity of individual bands of photoluminescence in nanocrystals compared with volume crystals of ZnS:Mn.

**Keywords:** Zinc sulfide, Self-propagating high-temperature synthesis, Photoluminescence spectra, EPR spectra, X-Ray diffraction spectra, Impurity, Centers of radiation.

## Отримання нанокристалів ZnS:Mn методом самопоширюваного високотемпературного синтезу

М.Ф. Буланый, О.В. Коваленко, О.С. Морозов, О.В. Хмеленко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, 49010 Дніпро, Україна*

У роботі було досліджено оптичні властивості та кристалічна структура нанокристалів ZnS: Mn (розміри нанокристалів  $60 \pm 5$  нм), отриманих методом самопоширюваного високотемпературного синтезу з домішками  $MnCl_2$  та  $Mn(NO_3)_2$ . На підставі аналізу спектрів ЕПР та даних рентгеноструктурного аналізу показано, що нанокристали ZnS:Mn складаються на  $80 \pm 5$  % з гексагональної фази, в них також присутня кубічна фаза ZnS і гексагональна фаза  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}S$ , а іони  $Mn^{2+}$  присутні як у фазі ZnS, так і у фазі  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}S$ . Проаналізовано перерозподіл інтенсивностей індивідуальних смуг фотолюмінесценції в нанокристалах в порівнянні з об'ємними кристалами ZnS: Mn.

**Ключові слова:** Сульфід цинку, Самопоширюваний високотемпературний синтез, Спектри фотолюмінесценції, Спектри ЕПР, Дані рентгеноструктурного аналізу, Домішки, Центри випромінювання

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S.S. Kumar, M.A. Khadar, K.G.M. Nair, *J. Lumin.* **131**, 786 (2011).
2. T.A. Prokofiev, A.V. Kovalenko, B.A. Polezhaev, M.F. Bulaniy, A.A. Gorban, O.V. Hmelenko, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **7** No 1, 63 (2004).
3. P. Prathap, N. Revathi, Y.P.V. Subbaiah, K.T.R. Reddy, R.W. Miles, *Solid State Sci.* **11**, 224 (2009)
4. Д.В. Корбутяк, О.В. Коваленко, С.І. Будзуляк, С.М. Калитчук, І.М. Купчак, *Укр. фіз. журн. Огляди* **7**, No 1, 48 (2012) (D.V. Korbutyak, O.V. Kovalenko, S.I. Budzulyak, S.M. Kalytchuk, I.M. Kupchak, *Ukr. fiz. zhurn. Ohlyady* **7**, No 1, 48 (2012)).
5. С.В. Козицький, В.П. Писарський, Д.Д. Поліщук, *Фізика і хімія твердого тіла* **4** No 4, 749 (2003) (S.V. Kozits'kyu, V.P. Pysars'kyu, D.D. Polishchuk, *Phys. Chem Solid State* **4** No 4, 749 (2003)).
6. Н.Е. Корсунская, Ю.Ю. Бачериков, Т.Р. Стара, В.П. Кладько, Н.П. Баран, Ю.О. Полищук, А.В. Кучук, А.Г. Жук, Е.Ф. Венгер, *ФТТ* **47** No 5, 702 (2013) (N.Ye. Korsunskaya, Yu.Yu. Bacherikov, T.R. Stara, V.P. Klad'ko, N.P. Baran, Yu.O. Polishchuk, A.V. Kuchuk, A.G. Zhuk, Ye.F. Venger, *Phys. Solid State* **47** No 5, 702 (2013)).
7. М.Ф. Буланый, А.А. Горбань, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев, *Изв. Вузов. Физика* **45** No 12, 66 (2002) (M.F. Bulaniy, A.A. Gorban', A.V. Kovalenko, B.A. Polezhaev, T.A. Prokofyev, *Izv. Vuzov. Fizika* **45** No 12, 66 (2002)).