

УДК 541.64:546.65:535

СИНТЕЗ И ЛЕГИРОВАНИЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ДОДЕКАНА, ЕГО ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. М. А. Зарудских^а, Е. Г. Ильина^а, А. С. Манкевич^б, В. П. Смагин^{а, *}

^аАлтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 Россия

^бЗАО “СуперОкс”, Научный пр-д, 20, Москва, 117246 Россия

*e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 18.10.2023 г.

Принята к публикации 28.10.2023 г.

Легированный ионами Mn^{2+} сульфид цинка синтезирован в гомогенной среде додекана методом возникающих реагентов. Методами химического и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронной микросондовой микроскопии выполнена идентификация продуктов, получены фотографии поверхности частиц порошка (СЭМ). По совокупности результатов сделан вывод об образовании наноразмерных объектов, имеющих политипную структуру с преобладанием искаженных кубических кристаллов, образующих агломераты размером до 10 мкм в порошке ZnS и до 100 мкм в порошке ZnS–Mn. Образование наноразмерных частиц ZnS подтверждено спектральными данными. Влияние ионов марганца на фотолюминесценцию (ФЛ) порошка проявляется в изменении вида ниспадающей ветви полосы ФЛ ZnS–Mn, это связано с рекомбинационными процессами на уровнях дефектов, образованных ионами Mn^{2+} в структуре ZnS при их малой концентрации.

Ключевые слова: сульфид цинка, легирование, ионы марганца(II), неводный гомогенный синтез, додекан, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X24020038 EDN: ZIHAFN

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды металлов широко применяются в качестве основы люминесцентных материалов разного цвета свечения в радиоэлектронике, электрооптике, вычислительной и измерительной технике [1–3]. Особое внимание исследователей направлено на разработку сложных полупроводниковых структур наноразмерного диапазона [1, 3, 4]. Востребованным люминофором, а также одним из перспективных полупроводниковых компонентов матриц полупроводниковых структур является сульфид цинка. Индивидуальные и легированные крупнокристаллические и наноразмерные порошки ZnS, пленки и сложные структуры [5–13] представляют научный и практический интерес. Массивный ZnS хорошо исследован и применяется в оптическом приборостроении в качестве электро- и фотолюминофоров [1, 3, 8, 14, 15]. Его люминесценция определяется дефектностью кристаллов. Большое значение имеет атомарное соотношение S^{2-}/Zn^{2+} . Авторы [16] отмечают, что максимальная интенсивность свечения ZnS достигается при двойном избытке ионов серы над ионами цинка. Спектр люминесценции ZnS зависит от легирования ионами металлов, состояния поверхности частиц, а также от внешних факторов

[7, 14, 17, 18]. Действие всего комплекса факторов определяет структуру и морфологию кристаллов ZnS. Для построения энергетической диаграммы ZnS применяются схемы Шена–Классенса и Ламбе–Клика [19, 20].

Ионы Mn^{2+} внедряют в матрицу ZnS в качестве оптических и магнитных модификаторов [1, 3, 21, 22]. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) ZnS– Mn^{2+} наблюдается полоса ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ электронного перехода ионов Mn^{2+} [15, 22, 23]. Она перекрывается с длинноволновыми полосами рекомбинационной ФЛ ZnS. При малых концентрациях ионов Mn^{2+} действует механизм резонансного переноса энергии полупроводниковой матрицы на возбужденные уровни энергии ионов марганца. При увеличении концентрации Mn^{2+} доминирует “электронный” механизм. Он связан с переходами электронов между “собственными” уровнями энергии ионов Mn^{2+} . При непосредственном возбуждении в полосы поглощения ионов Mn^{2+} , максимумы которых расположены в диапазоне длин волн 390–535 нм, в спектрах ФЛ ZnS– Mn^{2+} наблюдается полоса “марганцевой” люминесценции [24]. Кроме того, ионы Mn^{2+} внедряются в структуру полупроводниковой матрицы. В ней они создают дефекты,

уровни которых участвуют в рекомбинационных процессах.

Оптические свойства полупроводниковых структур зависят от состава и строения активаторных центров, которые образуются в процессе синтеза и зависят от его условий [1, 3, 14, 15]. В литературе описаны различные способы получения сульфидов металлов [1, 5, 8, 12, 13, 24–27]. В качестве сульфидизаторов применяются сероводород, сульфид натрия и органические серосодержащие соединения. Одним из недостатков синтеза, основанного на осаждении сероводородом или сульфидом натрия из водных растворов солей металлов, является образование аморфных или частично кристаллических осадков, содержащих гидроксоформы продуктов. В результате гидротермального синтеза может проходить гидролиз целевых продуктов, в ряде случаев их вообще невозможно выделить. Кроме того, этот метод синтеза предполагает применение высоких температуры и давления, что приводит к необходимости проведения процесса в автоклаве. Для синтеза полупроводниковых структур также применяются золь-гель технологии, для получения пленок — различные варианты метода Ленгмюра–Блоджетт [1, 28]. На начальной стадии синтеза в ряде случаев образуются коллоидные растворы [29–31]. При синтезе порошков их образование усложняет очистку и порой приводит к сложностям в получении монофазного продукта. Подача в реакционную среду газообразного сероводорода нетехнологична и неэкологична. При использовании сульфида натрия результаты синтеза в большой степени зависят от кислотности среды.

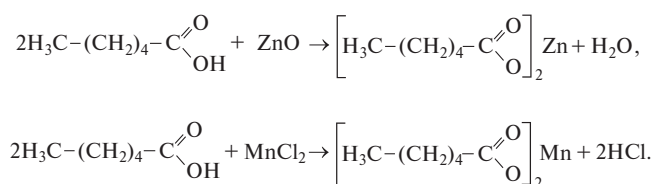
В литературе описаны способы синтеза сульфидов металлов, основанные на взаимодействии солей металлов с сероводородом в среде предельных углеводородов [31–37]. Сероводород образуется непосредственно в реакционной среде предельного углеводорода при его взаимодействии с растворенной элементарной серой. При проведении такого синтеза применяются нитраты, ацетаты, трифторацетаты металлов [31–34]. Схемы синтеза и уравнения химических реакций, протекающих при его проведении, приведены в работах [34, 37]. Надо отметить, что в большинстве случаев реакционные системы являются гетерогенными. Это объясняется ничтожно малой растворимостью применяемых солей металлов в неполярных предельных углеводородах. Это значительно усложняет синтез и очистку продуктов, препятствует равномерному распределению компонентов, особенно легирующих, в реакционной системе, а следовательно, в продуктах синтеза. В от-

личие от указанных выше солей, алканоаты металлов достаточно хорошо растворяются в предельных углеводородах с количеством атомов углерода в углеводородной цепи >5 . Авторами [32–34, 37] приведены результаты идентификации и определен выход продуктов такого синтеза. Однако оптические свойства сульфидов, а также возможности применения данного способа синтеза и легирования для получения структур оптоэлектронного применения практически не исследованы.

Цель настоящей работы — проведение неводного синтеза сульфида цинка, легированного ионами Mn^{2+} , в гомогенной среде путем взаимодействия гексаноатов металлов с сероводородом, образующимся при протекании реакции элементарной серы с додеканом, одновременно являющимся реакционной средой для получения сульфидов металлов, и исследование его свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве предшественников сульфидов металлов использовали соли гексановой (капроновой) кислоты $CH_3(CH_2)_4COOH$. Гексаноаты цинка и марганца синтезировали по методике [38] взаимодействием оксида и хлорида металла с двукратным избытком гексановой кислоты, которая одновременно являлась реагентом и реакционной средой, при температуре ее кипения $205^\circ C$ в течение 1.5 ч:



Гексановую кислоту предварительно очищали простой перегонкой при атмосферном давлении. Чистоту контролировали по температуре кипения, показателю преломления и ИК-спектрам. Полученные осадки солей отфильтровывали, промывали горячим гексаном для удаления остатков кислоты и сушили на воздухе. Гексан предварительно очищали от возможного присутствия перекисных соединений по методике [39]. В результате получены бесцветные кристаллические вещества, которые идентифицировали методами химического и ИК-спектроскопического анализа. ИК-спектры солей регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Infracal FT 801 в диапазоне волновых чисел $4000-500\text{ см}^{-1}$ (таблетки KBr), рис. 1.

Содержание металлов в гексаноатах металлов определяли методом комплексонометрического титрования по методикам [40, 41]. Содержание цинка

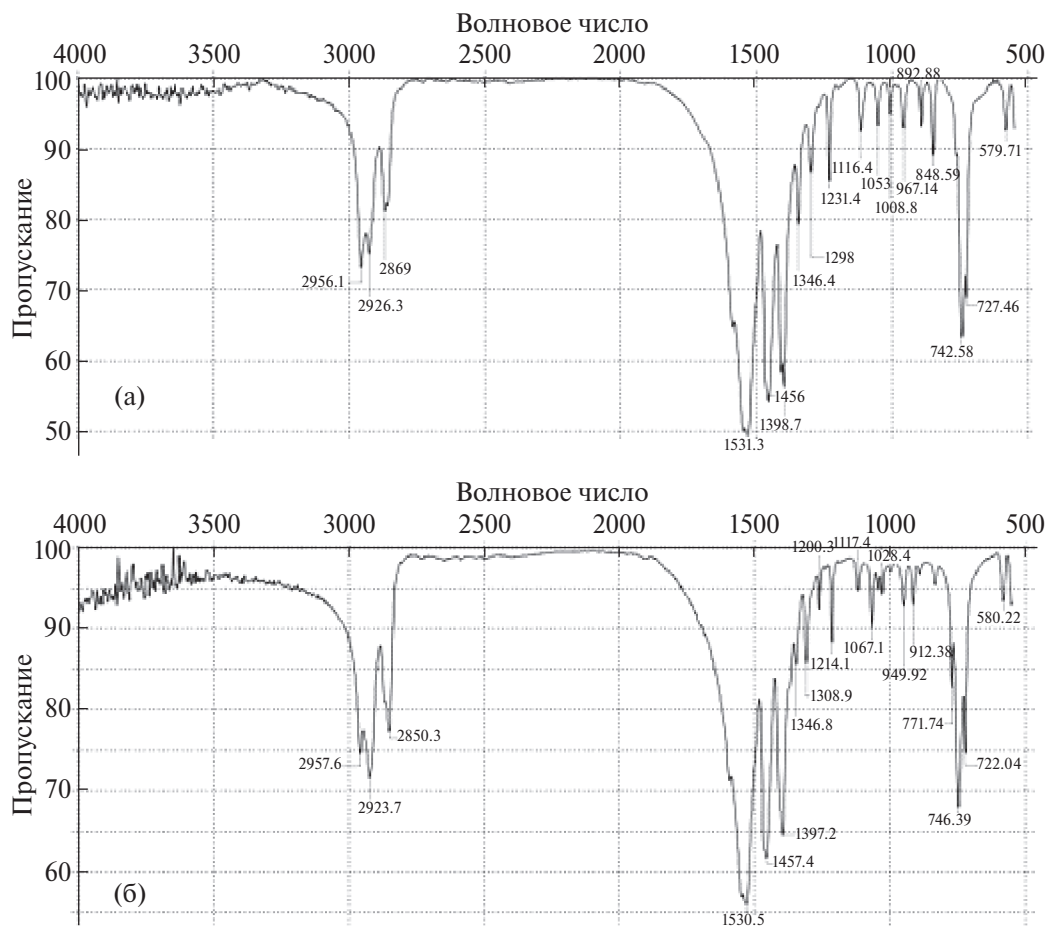
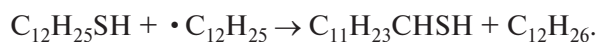
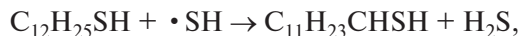
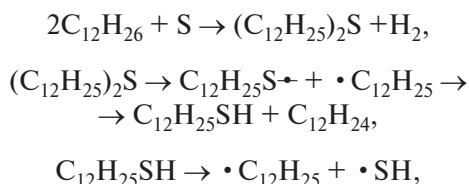


Рис. 1. ИК-спектры гексаноатов цинка (а) и марганца(II) (б), таблетки КВг.

составило $(21.9 \pm 0.2)\%$ при теоретическом содержании 22.1% в соединении состава $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$, содержание марганца в гексаноате марганца — $(17.6 \pm 0.2)\%$ при теоретическом содержании 17.3% в соединении $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$.

Сульфид цинка синтезировали по методике [37] взаимодействием гексаноата цинка с сероводородом в среде додекана при температуре кипения додекана 216°C в течение 3.5 ч. Додекан квалификации “ч.” предварительно очищали перегонкой по методике [39]. Сероводород образовывался непосредственно в реакционной среде при взаимодействии элементной серы квалификации “ос. ч.” с додеканом. Аналогично работе [34], где на примере *n*-декана описан радикально-цепной механизм взаимодействия серы с *n*-углеводородами с образованием сероводорода, приведем последовательность реакций:



Продуктами взаимодействия серы с *n*-алканами являются тиолы и органические сульфиды. В результате реакции тиолов и сульфидов, а также их термодеструкции образуется сероводород [34].

В процессе реакции изменялась окраска исходного раствора и образовывался характерный для сульфида цинка кристаллический осадок белого цвета. На начальной стадии реакции при формировании зародышей будущих кристаллов отмечено коллоидообразование. По истечении указанного времени синтеза осадок отфильтровывали и промывали горячим гексаном. Затем его высушивали в эксикаторе до постоянной массы и идентифицировали методами химического и ИК-спектроскопического анализа. ИК-спектр сульфида цинка приведен на рис. 2. Он соответствует данным работ [42, 43]. Содержание Zn, по результатам комплексонометрического титрования, составило $(66.5 \pm 0.4)\%$ при его теоретическом содержании в сульфиде цинка 67.1%. Содержание серы определено гравиметрическим методом [44]. Оно

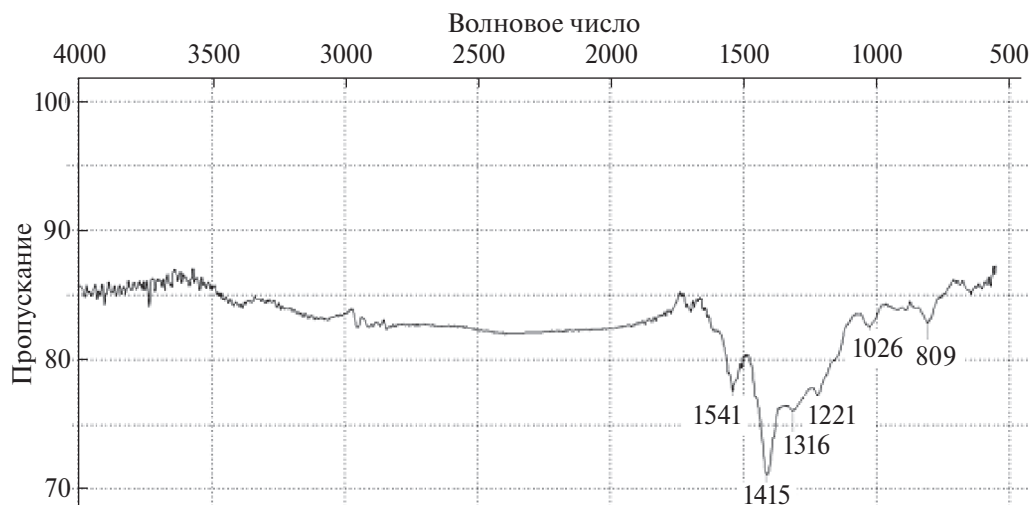


Рис. 2. ИК-спектр сульфида цинка, таблетка КВг.

составило $(31.4 \pm 0.1)\%$ при теоретическом содержании серы в сульфиде цинка 32.9%.

Синтез сульфида цинка, легированного 0.050 ат. % ионов марганца (ZnS-Mn^{2+}), проводили по аналогичной методике. В реакционную колбу одновременно помещали навески гексаноатов цинка и марганца, добавляли серу и додекан. По мере течения реакции образовывался осадок серовато-белого цвета, который по истечении времени синтеза отфильтровывали, промывали горячим гексаном и высушивали в эксикаторе до постоянной массы.

Микроструктуру ZnS и ZnS-Mn исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе EVO 50 (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа Iridium Ultra (IXRF Systems). Изображения получены с детектора вторичных электронов (SEI) на ускоряющем напря-

жении 10 или 20 кВ. Рентгенофазовый анализ порошков продуктов синтеза проводили на дифрактометре XRD-6000 (CuK_α -излучение) с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полного профиля анализа POWDER CELL 2.4. Спектры диффузного отражения, фотолюминесценции и возбуждения ФЛ регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC по методике [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные фотографии порошков ZnS и ZnS-Mn приведены на рис. 3, 4. Порошок сульфида цинка состоит из зерен размером до 8 мкм искаженной кубической формы с достаточно однородным распределением по размерам (рис. 3). На поверхности частиц наблюдается незначительный слой структурно неформировавшегося вещества.

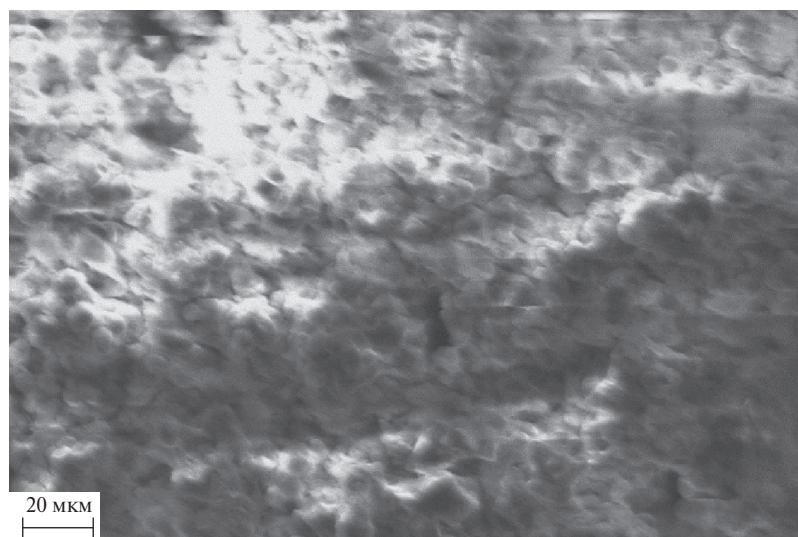


Рис. 3. Электронная фотография (СЭМ) порошка сульфида цинка.

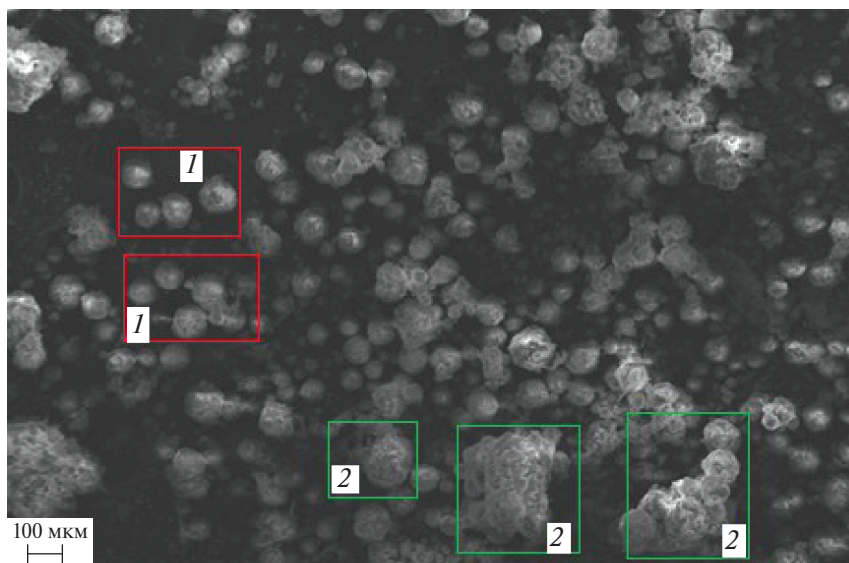


Рис. 4. Электронная фотография (СЭМ) порошка ZnS–Mn.

Порошок ZnS–Mn состоит из глобул, которые образуют округлые октаэдрические агрегаты размером 10–100 мкм, например выделенные области 1 и 2 (рис. 4). Агрегаты, в свою очередь, объединены в более крупные вытянутые агломераты, например выделенные области 2 (рис. 4). Поверхность глобул, как и на рис. 3, покрыта слоем слабоструктурированного вещества. Вид частиц (рис. 3, 4) позволяет предположить образование политипных кристаллов, включающих элементы кубической и гексагональной структурных форм сульфида цинка.

Результаты электронно-зондового микроанализа образцов ZnS и ZnS–Mn приведены на рис. 5–8. На электронных фотографиях (рис. 5, 7) выделены области (прямоугольники) и точки (крестики) измерений, размер которых составляет ~1 мкм. Типичные энергодисперсионные спектры образцов ZnS и ZnS–Mn приведены на рис. 6 и 8. Результаты электронно-зондового анализа подтверждают элементный состав продуктов синтеза, а также их распределение на поверхности частиц ZnS. Уширение сигналов в спектрах может быть связано со структурной неоднородностью вещества, что, в свою очередь, косвенно подтверждает ранее высказанное предположение о политипной структуре формирующихся кристаллов.

Детальный анализ процесса формирования структуры ZnS рассмотрен в обзоре [8]. В момент зарождения частиц и в частицах, размер которых составляет единицы нанометров, отмечается возможность образования политипной слоистой структуры ZnS [3, 6, 8, 45]. Авторами [9] показано образование пленок ZnS кубической или гексагональной

структуры при легировании различными металлами. Отмечается, что тип образующейся структуры зависит от вида легирующего катиона [9]. Например, при легировании ионами Cu^{2+} образуются кристаллы легированного ZnS кубической модификации, при легировании ионами Fe^{2+} зарегистрированы кристаллы гексагональной модификации. Сформированность структуры авторы связывают с концентрацией легирующего компонента [9]. Синтез из водных растворов и результаты исследования порошков кубического ZnS и гетероструктур ZnS/Ag₂S приведены в работе [46]. Результаты синтеза и структурного исследования пленок гексагонального ZnS на углеродных подложках обсуждаются в работе [47].

Авторами [45] синтезированы порошки ZnS микроволновым методом в водно-этанольной среде при нагревании и исследована структура продуктов в зависимости от температуры синтеза до 150°C. Согласно выводам, сделанным на основе сопоставления теоретических и экспериментальных рентгенограмм, а также результатов спектроскопии, получен гексагональный ZnS с пр. гр. $P6_3mc$ и размером частиц 2.6–3.7 нм [45]. При этом отмечается сложность идентификации продуктов из-за значительного уширения, приводящего к перекрыванию рефлексов вследствие малого размера частиц [45].

Экспериментальные рентгенограммы порошков ZnS и ZnS–Mn, синтезированных в ходе данной работы, приведены на рис. 9 и 10. Рефлексы на рентгенограммах значительно уширены. Общий вид рентгенограммы (рис. 9) близок к виду рентгенограмм, приведенных в работах [9, 45, 46]. С учетом данных [9, 46, 47] он соответствует ZnS кубической

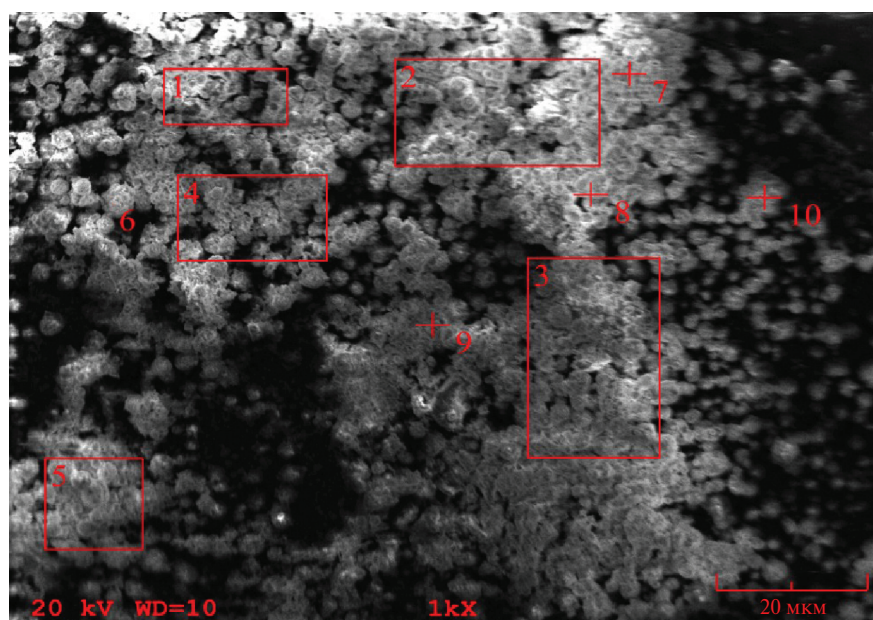


Рис. 5. Фотография с обозначением мест проведения электронно-зондового микроанализа порошка ZnS действием нефокусированного (прямоугольники) и фокусированного (крестики) рентгеновского излучения.

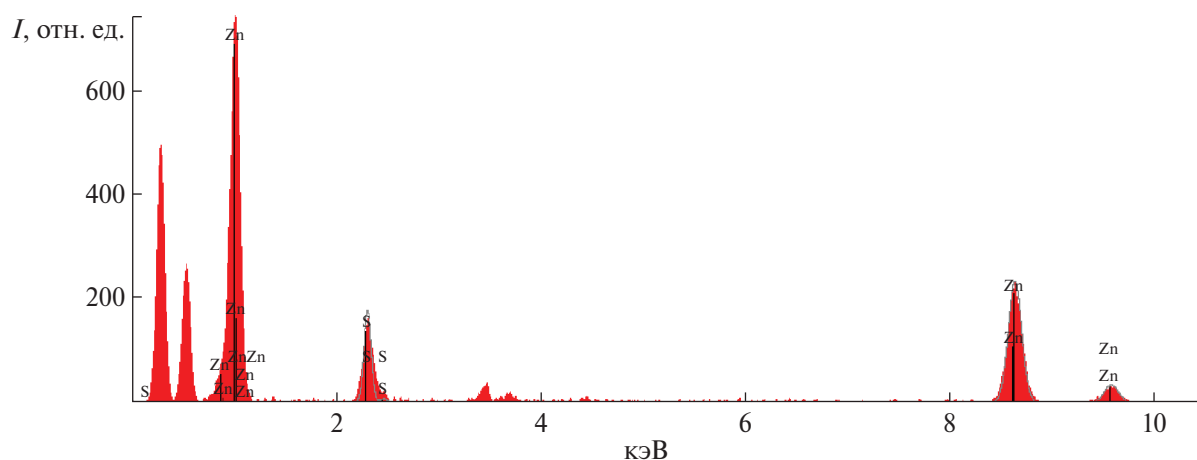


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр поверхности порошка ZnS для области регистрации 1 (рис. 5).

структуры с пр. гр. $F43m$. Расчет, исходя из образования кубического ZnS, дает значение трансляционного параметра 0.53814 нм. Его отличие от табличного значения 0.54109 нм [46] связано с искажением структуры. Однако анализ рентгенограммы с использованием программы POWDER CELL 2.4, как и в [45], позволил идентифицировать в составе продукта фазу ZnS гексагональной структуры с сильно искаженным параметром решетки c , его величина $c = 3.1280$ нм в 5 раз превышает табличное значение 0.6260 нм. Величина параметра $a = 0.3803$ нм практически совпадает с табличным значением, равным 0.3802 нм. Увеличение интенсивности рефлексов в области 30° , 50° и 60° связано с аддитивным суммированием интенсивностей при наложении перекрывающихся полос кристаллов гексагональной и

кубической модификации. На их фоне малоинтенсивная полоса гексагонального ZnS в области 52.5°C (103) практически незаметна.

При сопоставлении экспериментальных результатов с данными [9, 45–47] учитывались различия в условиях синтеза (додекан, 216°C , 3.5 ч) и в состоянии продуктов — порошки, прошедшие стадию коллоидообразования в органической среде. Кроме того, были приняты во внимание результаты микроскопии (образование частиц, на поверхности которых наблюдается слой слабоструктурированного вещества (рис. 3, 4)) и спектроскопии диффузного отражения. На основании этого сделан вывод об образовании кристаллов со сложной политипной структурой, объединенных в агломераты размером <10 мкм для ZnS и <100 мкм для ZnS–Mn.

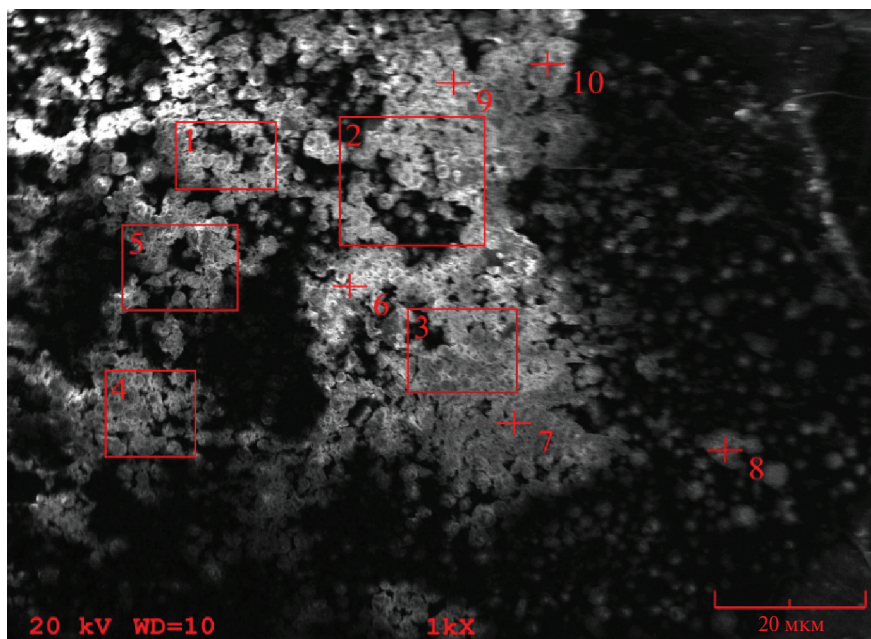


Рис. 7. Фотография с обозначением мест проведения электронно-зондового микроанализа порошка ZnS–Mn действием нефокусированного (прямоугольники) и фокусированного (крестики) рентгеновского излучения.

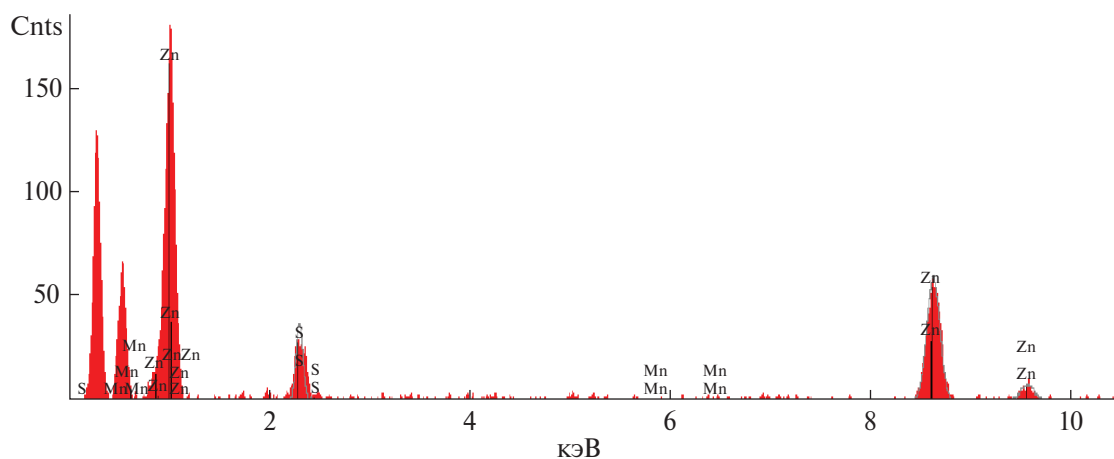


Рис. 8. Энергодисперсионный спектр поверхности порошка ZnS–Mn для области регистрации 1 (рис. 7).

Данное предположение подтверждается изменениями, зафиксированными на рентгенограмме ZnS–Mn (рис. 10). После легирования наблюдается уменьшение ширины рефлексов. Это, вероятно, связано с лучшим оформлением фаз. Согласно данным микроскопического анализа, размер частиц в системе ZnS–Mn после агломерации увеличивается. Разрешение мультиплета в области 30° на рентгенограмме ZnS–Mn (рис. 10), в отличие от рис. 9, под влиянием ионов марганца проявляется в большей степени, хотя и остается слабовыраженным, отличающимся от представленного на рентгенограммах пленок легированного ZnS [9, 47]. Эту тенденцию отмечаем и для высокоугловых рефлексов (рис. 10). Полнопрофильный анализ рентгеног-

раммы также показывает наличие фазы гексагонального ZnS. Кроме того, факторами, влияющими на усложнение полос на рентгенограмме ZnS–Mn (рис. 10), может быть образование локальных областей сульфида марганца, приводящих к искажению формы кристаллов.

В спектре диффузного отражения образцов порошков ZnS и ZnS–Mn наблюдается полоса интенсивного поглощения при $\lambda < 250$ нм, ниспадающая ветвь этой полосы распространяется в область 350 нм. Полоса при $\lambda < 250$ нм связана с фундаментальным поглощением сульфида цинка. Поглощение в области >280 нм соответствует образованию частиц нанометрового размерного диапазона [1, 5, 21, 22, 31], которые, по всей видимости, и формируют наб-

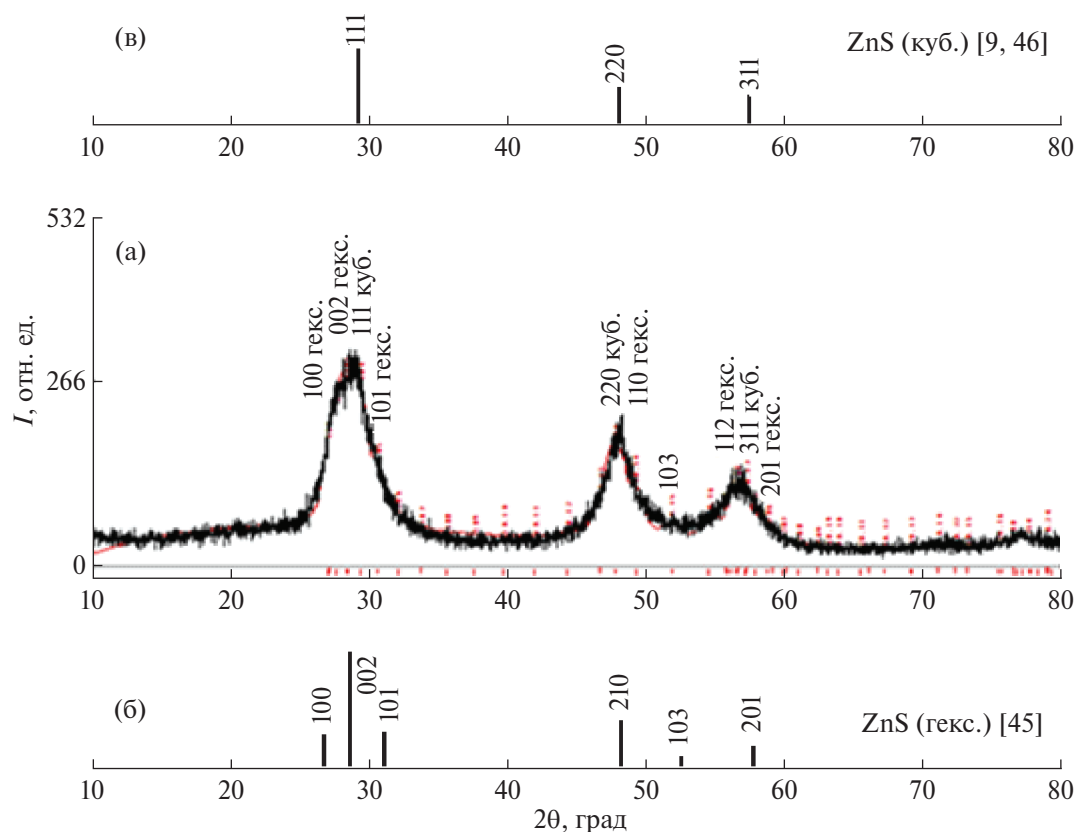


Рис. 9. Экспериментальная рентгенограмма порошка ZnS: а — отнесение рефлексов исходя из присутствия кристаллов кубической и гексагональной структур; б — отнесение рефлексов гексагональной структуры в соответствии с работой [45]; в — отнесение рефлексов кубической структуры в соответствии с работами [9, 46].

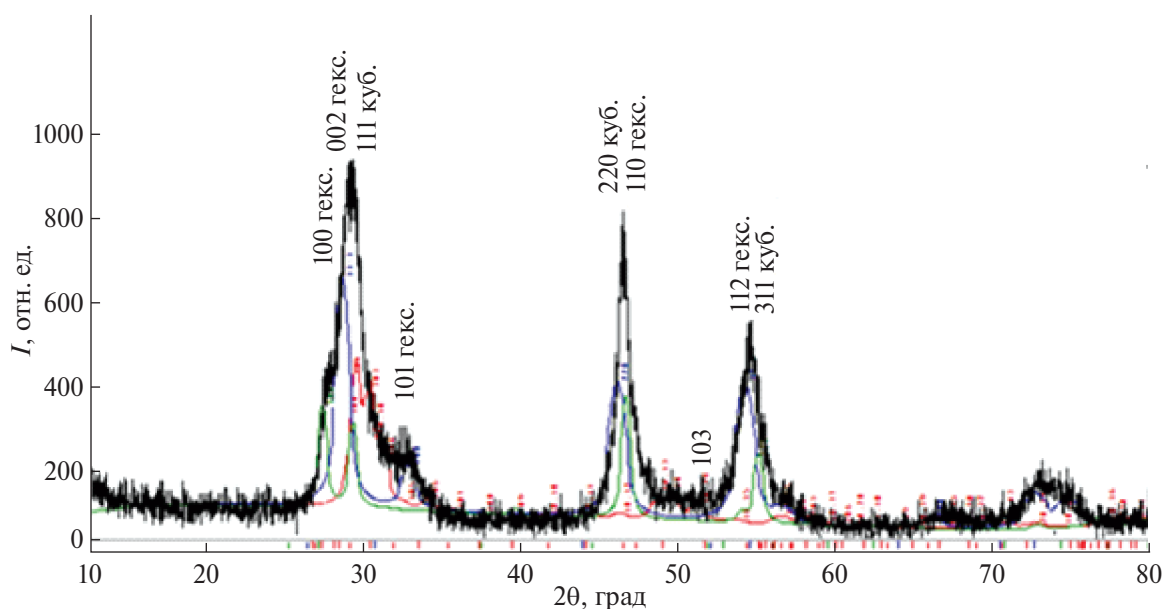


Рис. 10. Рентгенограмма порошка ZnS–Mn.

людающиеся на электронных фотографиях глобулы и агломераты различного размера. Введение в сульфид цинка ионов Mn^{2+} проявляется увеличением интенсивности полосы в области длин волн >300 нм. Это обстоятельство связано с увеличением дефект-

ности кристаллов ZnS при вхождении в их состав ионов Mn^{2+} . Собственные полосы поглощения ионов Mn^{2+} в спектре не проявляются из-за их малой концентрации (0.050 ат. % ионов Mn^{2+}) при соответствующих ионам Mn^{2+} невысоких коэффициен-

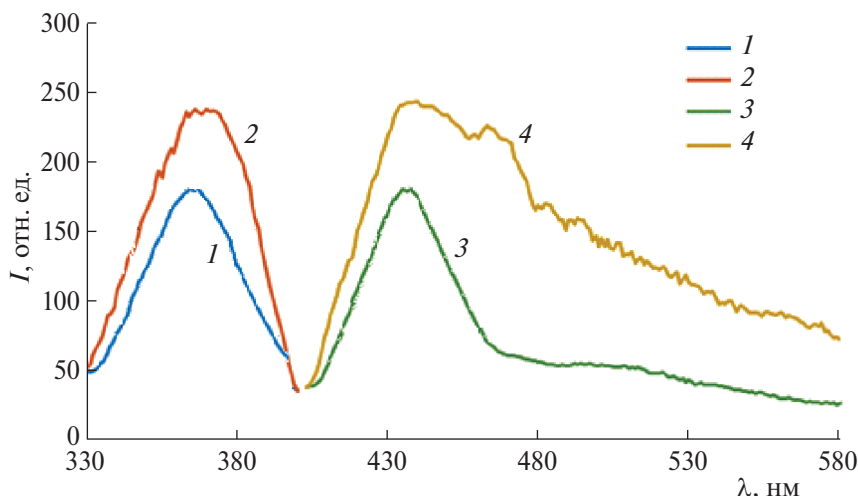


Рис. 11. Спектры возбуждения фотолюминесценции (1, 2) и фотолюминесценции (3, 4) образцов ZnS (1, для люминесценции $\lambda_d = 450$ нм, 3, при возбуждении $\lambda_b = 360$ нм) и ZnS–Mn (2, для люминесценции $\lambda_d = 469$ нм, 4, при возбуждении $\lambda_b = 360$ нм).

тах поглощения. Полученные результаты соотносятся с данными работы [31], полученными для продуктов подобного синтеза.

Фотолюминесценция порошков ZnS и ZnS–Mn зарегистрирована при фотовозбуждении излучением, соответствующим поглощению первичных частиц наноразмерного диапазона 360 нм (рис. 11). Спектры возбуждения зарегистрированы для ФЛ 450 нм порошка ZnS и 469 нм порошка ZnS–Mn. Во втором случае батохромное смещение длины волны связано с ходом ниспадающей ветви полосы ФЛ под влиянием ионов Mn^{2+} . Исходя из положения и вида полосы (рис. 11, спектр 3), возникновение люминесценции ZnS при возбуждении излучением с длиной волны 360 нм можно объяснить протеканием рекомбинационных процессов на уровнях дефектов в полупроводниковых кристаллах [1, 19, 20, 26]. По данным [14, 48], в интервале длин волн 400–480 нм полосу ФЛ связывают с однократно отрицательно заряженными вакансиями цинка ($V_{Zn}^{\bullet}$). Полосы люминесценции в зеленой области спектра связывают с двухзарядными вакансиями ионов цинка ($V_{Zn}^{''}$) [1, 4] и вакансиями серы (V_S) [14, 48, 49]. Максимуму полосы (V_S) приписывают значение длины волны в области 520 нм [49]. Также при длинах волн >500 нм в спектрах наблюдаются полосы, связанные с дефектами, которые создают атомы кислорода. Они достаточно легко занимают вакансии и замещают атомы в узлах подрешетки серы [50].

Область возбуждения люминесценции ZnS соответствует переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости и на уровни высоколежащих дефектов кристаллов. Значительное неоднородное уширение полос в спектрах люминесценции и воз-

буждения люминесценции (рис. 11, спектры 1 и 3) подтверждает представленные выше результаты и соответствующее им заключение о неоднородности структуры частиц порошка.

Полоса ФЛ порошка ZnS–Mn более широкая и сложная (рис. 11, спектр 4). Ее ниспадающая ветвь поднята относительно полосы ФЛ порошка ZnS (рис. 11, спектр 3). В спектральной области >450 нм, вероятно, проявляется влияние низкорасположенных в запрещенной зоне энергетической диаграммы кристаллов ZnS уровней дефектов, которые создают ионы Mn^{2+} . При больших длинах волн возможно проявление люминесценции, связанной непосредственно с переходами между уровнями энергии ионов марганца. Аддитивность интенсивностей полос, связанных с этими процессами, определяет ход ниспадающей ветви в спектре ФЛ порошка ZnS–Mn. Полоса возбуждения ФЛ порошка ZnS–Mn (рис. 11, спектр 2) батохромно смещена относительно полосы возбуждения ФЛ порошка ZnS (рис. 11, спектр 1). Это связано с появлением новых дефектов и соответствующих им уровней энергии на диаграмме сульфида цинка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе Методом возникающих реагентов в гомогенной среде додекана синтезирован легированный ионами Mn^{2+} порошок сульфида цинка. Методом электронной микроскопии с применением микрозондового, рентгенофазового и химического анализа исследован элементный состав, структура и морфология порошка. Вид спектров диффузного отражения, возбуждения ФЛ и фотолюминесценции образцов порошков ZnS и ZnS–Mn подтверждает

заклучение о многоуровневой политипной структуре вещества и позволяет высказать предположения о причинах возникновения ФЛ образцов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудников межрегионального центра коллективного пользования Томского государственного университета за регистрацию рентгеновских спектров и ЗАО “СуперОкс” (г. Москва) за проведение электронных микроскопических исследований синтезированных образцов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 125.
2. Сергеева Н.М., Богданов С.П., Омаров Ш.О. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2018. № 46 (72). С. 56.
3. Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. Р. 474.
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003674>.
4. Lu W., Guo X., Luo Y. et al. // Chem. Eng. J. 2019. № 355. Р. 208.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.132>
5. Ramya E., Rao M.V., Rao D.N. // Physica E. 2019. V. 107. Р. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.010>
6. Садовников С.И., Ищенко А.В., Ваништейн И.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1183.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20090147>
7. Kumar S., Bhushan R., Kumar S.R., Rajpal S. // Chalcogenide Lett. 2022. V. 19. № 1. Р. 1.
<https://doi.org/10.15251/CL.2022.191.1>
8. Садовников С.И. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 6. С. 571. <http://dx.doi.org/10.1070/RCR4867?locatt=label:RUSSIAN>
9. Shakil M.A., Das S., Rahman M.A. et al. // Mater. Sci. Appl. 2018. V. 9. Р. 751. <http://www.scirp.org/journal/msa>
10. Hurta T. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1161. Р. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.070>
11. Маскаева Л.Н., Кутявина А.Д., Марков В.Ф. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 2. С. 319.
12. Селянина А.Д., Маскаева Л.Н., Воронин В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 26.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601213>
13. Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Воронин В.И. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 4. С. 363.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23040061>
14. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А. и др. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. С. 192.
15. Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 3. Р. 416.
16. Корсаков В.Г., Сычев М.М., Бахметьев В.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 1. С. 41.
17. Огуцов К.А., Сычев М.М., Бахметьев В.В. и др. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1188.
18. Othman A.A., Osman M.A., Ali M.A. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. Р. 1752.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02693-z>
19. Vineeshkumar T.V., Rithesh Raj D., Prasanth S. et al. // Opt. Mater. 2014. № 37. Р. 439.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.06.037>
20. Saluja J.K., Parganiha Y., Tiwari N. et al. // Optik. 2016. № 127. Р. 7958.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.05.011>
21. Галяметдинов Ю.Г., Сагдеев Д.О., Воронкова В.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. № 1. С. 172.
22. Сагдеев Д.О. Автореф. ... канд. хим. наук. Казань, 2019. 20 с.
23. Patel N.H., Deshpande M.P., Chaki S.H., Keharia H.R. // J. Mater. Sci. — Mater. Electron. 2017. V. 28. № 15. Р. 10866.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-6865-y>
24. Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 6. С. 745.
25. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М.: Наука, 1984. 185 с.
26. Denzler D., Olschewski M., Sattler K. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 5. Р. 2841.
27. Kunstman P., Coulon J., Kolmykov O. et al. // J. Lumin. 2018. V. 194. Р. 760.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.047>
28. Зарубанов А.А., Журавлев К.С. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 3. С. 392.
29. Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М., Бирюков А.А. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1734.
30. Исаева А.А., Смагин В.П. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1020.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19100064>
31. Затонская Л.В., Смагин В.П., Харнутова Е.П., Игнатов Е.В. // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56. № 6. С. 570.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2022.06.52591.9820>
32. Перов Э.И., Ирхина Е.П. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 7. С. 120.
33. Перов Э.И., Ирхина Е.П., Ильина Е.Г. и др. Способ получения сульфида металла. Пат. РФ 2112743.
34. Ирхина Е.П. Автореф. ... канд. хим. наук. Барнаул, 2000. 19 с.

35. Мощенская Н.В., Дерябина И.В., Перов Э.И. // Изв. АлтГУ. 2000. № 3 (17). С. 19.
36. Харнудова Е.П., Перов Э.И. // Изв. АлтГУ. 2010. № 3—2 (67). С. 186.
37. Ильина Е.Г., Смагин В.П., Затонская Л.В., Харнудова Е.П. // Ползуновский вестник. 2020. № 2. С. 107.
<https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2020.02.020>
38. Ильина Е.Г., Санталова Н.А., Дунаева К.М. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 1297.
39. Гордон А., Форд Р. Спутник химии. М.: Мир, 1976. С. 441.
40. Живописцев В.П., Селезнёва Е.А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975. С. 51.
41. Лаврухина К.А., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. С. 25.
42. Kharkov A.M., Sitnikov M.N., Begisheva O.B. et al. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2021. P. 1118.
43. Караксина Э.В. Автореф. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород, 2004. 40 с.
44. Фадеева В.И., Шеховцова Г.Н., Иванов В.И. и др. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 2001. 463 с.
45. Кравцова А.Н., Будник А.П., Цатурян А.А. и др. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 7. С. 1435.
<https://doi.org/10.26902/JSC20170717>
46. Садовников С.И., Попов И.Д. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 11. С. 1787.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.11.50106.107>
47. Liao W-H., Hu Q-Q., Cheng M. et al. // RSC Advances. 2021. V. 11. P. 33344.
<https://doi.org/10.1039/d1ra06427d>
48. Кучакова Т.А., Весна Г.В., Макап В.А. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 11. С. 1316. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5654>
49. Бачериков Ю.Ю., Ворона И.П., Оптасюк С.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 9. С. 1025.
<https://doi.org/10.1134/1.1797471>
50. Морозова Н.К., Каретников И.А., Мидерос Д.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 10. С. 1185.
<https://doi.org/10.1134/S106378260610006X>

SYNTHESIS AND ALLOYING OF ZINC SULFIDE IN A HOMOGENEOUS SYSTEM BASED ON DODECANE, ITS IDENTIFICATION AND OPTICAL PROPERTIES

M. A. Zarudskikh^a, E. G. Ilina^a, A. S. Mankevich^b, V. P. Smagin^{a, *}

^aAltai State University, Russia, 656049 Barnaul, Lenin Ave., 61

^bZAO "SuperOx", Russia, 117246 Moscow, Scientific Ave., 20

*e-mail: smaginV@yandex.ru

Zinc sulfide doped with Mn²⁺ ions was synthesized in a homogeneous dodecane medium by the method of emerging reagents. By methods of chemical and X-ray phase analysis, IR spectroscopy, electron microprobe microscopy, identification of products was carried out, photographs of the surface of powder particles (SEM) were recorded. Based on the totality of the results, a conclusion is made about the formation of nanoscale objects having a polytype structure with a predominance of distorted cubic crystals forming agglomerates up to 10 microns in size in ZnS powder and up to 100 microns in ZnS—Mn powder. The formation of nanoscale ZnS particles is confirmed by spectral data. The effect of manganese ions on the photoluminescence (FL) of the powder is manifested by a change in the type of the descending branch of the ZnS—Mn FL band, it is associated with recombination processes at the levels of defects formed by Mn²⁺ ions in the ZnS structure at their low concentration.

Keywords: zinc sulfide, alloying, manganese (II) ions, non-aqueous homogeneous synthesis, dodecane, photoluminescence