СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539-022.532: 661.847.511+546.654

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ZnS И ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУР ZnS/Ag₂S

© 2020 г. С. И. Садовников^{а,} *, А. В. Ищенко^b, И. А. Вайнштейн^b

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия ^bУральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru Поступила в редакцию 19.02.2020 г. После доработки 23.03.2020 г. Принята к публикации 27.04.2020 г.

Химическим осаждением из водных растворов нитрата цинка и сульфида натрия в присутствии цитрата натрия или Трилона Б синтезированы нанопорошки сульфида цинка ZnS. Гетеронаноструктуры ZnS/Ag₂S получены двухстадийным химическим соосаждением сульфидов цинка и серебра. Изменение соотношения между концентрациями реагентов в реакционных смесях позволило получить нанопорошки ZnS со средним размером частиц от 2 до 10 нм. Размер наночастиц в полученных гетеронаноструктурах составляет 8–10 нм. Измерены спектры диффузного отражения наноструктурированного ZnS и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S. На основе анализа полученных спектров оптического поглощения выполнена оценка ширины запрещенной зоны E_g в изученных сульфидных наноструктурах. При уменьшении размера наночастиц от 10 до 2 нм величина E_g в нанопорошках ZnS увеличивается в диапазоне 3.59–3.72 эВ. Рост содержания Ag₂S в гетеронаноструктурах ZnS/Ag₂S приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Зарегистрированы спектры импульсной катодолюминесценции. Характеристики свечения ZnS и ZnS/Ag₂S зависят от способа синтеза и морфологических особенностей наночастиц.

Ключевые слова: сульфид цинка, сульфид серебра, химическое осаждение, оптическое поглощение, запрещенная зона

DOI: 10.31857/S0044457X20090147

введение

Сульфиды цинка ZnS и серебра Ag_2S — широко востребованные полупроводниковые соединения [1—8]. Они используются в усилителях и детекторах ультразвука, инфракрасных датчиках, лазерах, люминофорах, солнечных элементах, светодиодах, фотохимических ячейках, инфракрасных детекторах, катализаторах, переключателях сопротивления и энергонезависимых устройствах памяти [9—13].

Низкотемпературная кубическая (пр. гр. $F\bar{4}3m$) модификация α -ZnS имеет кубическую структуру цинковой обманки или сфалерита ZnS (тип *B*3) и стабильна при температуре ниже 1290 К. При температуре 1293 К низкотемпературный кубический сульфид цинка переходит в высокотемпературную гексагональную (пр. гр. *P*6₃*mc*) модификацию β -ZnS со структурой вюрцита. В нормальных условиях крупнокристаллический (bulk) сульфид цинка является широкозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны E_g кубического α -ZnS составляет 3.50–3.76 эВ, гексагонального вюрцита β -ZnS – 3.74–3.91 эВ [7]. Диаметр экситона в крупнокристаллическом (bulk) сульфиде цинка равен 4.8–5.2 нм [7].

Сульфид серебра Ag_2S имеет три полиморфные модификации. Низкотемпературная полупроводниковая фаза – акантит α - Ag_2S с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой – существует при температуре ниже 450 K, объемноцентрированный кубический (пр. гр. $Im\overline{3}m$) суперионный аргентит β - Ag_2S – в температурном интервале 452–859 K, высокотемпературный гранецентрированный кубический (пр. гр. $Fm\overline{3}m$) сульфид γ - Ag_2S стабилен в интервале от 860 K до температуры плавления. Ширина запрещенной зоны сульфида серебра со структурой акантита (α - Ag_2S) равна 0.9–1.1 эB, диаметр экситона – 2.8 нм [4–6].

Известно, что увеличение ширины запрещенной зоны наноструктурированных сульфидов наблюдается при уменьшении размеров *R* наночастиц в соответствии с $E_g = E_b + \pi^2 \hbar^2 / (2\mu_{ex}R^2)$, где E_b – оптическая ширина запрещенной зоны крупнокристаллического полупроводника, μ_{ex} – масса экситона, \hbar — постоянная Планка [1, 6], а также при создании сульфидных нанокомпозитов (гетеронаноструктур) двух разных металлов [1, 7]. Уменьшение размера наночастиц меньше размера экситона позволяет регулировать ширину запрещенной зоны. Диаметр экситона для ZnS и Ag_2S мал (~5.0 и ~2.8 нм соответственно), и получать стабильные наночастицы такого размера сложно. Более простым способом является получение полупроводниковых нанокомпозитов, состоящих из наночастиц сульфидов цинка и серебра. В идеальном случае ширина запрещенной зоны гетеронаноструктуры на основе ZnS и Ag₂S может меняться от 1.0 до 4.0 эВ, что позволяет варьировать положение края оптического поглощения от инфракрасного до ближнего ультрафиолетового диапазона. Разработка таких гетеронаноструктур позволит расширить спектральную чувствительность сульфидных полупроводников в видимой области спектра, получить новые наноматериалы для твердотельных УФ-лазеров, быстродействующих переключателей сопротивления [1, 2]. В реальной гетеронаноструктуре ZnS/Ag₂S можно ожидать независимого поглощения двух сульфидов или наблюдения двух краев собственного поглощения. При малом содержании одного из сульфидов будет наблюдаться край поглощения сульфида с бо́льшим его содержанием в гетеронаноструктуре.

В настоящее время проблема синтеза гетеронаноструктур на основе наноструктурированных сульфидов цинка и серебра еще не решена полностью. Систематические исследования таких гетеронаноструктур отсутствуют. Имеются частные работы по синтезу кристаллов ZnS, легированных серебром [14], по синтезу нанокомпозитов ZnS/Ag_2S методом катионного обмена [15, 16]. Синтез и оптические свойства пустотелых наночастиц ZnS-Ag₂S типа ядро-оболочка и нанокомпозитов ZnS/Ag₂S и Ag₂S/ZnS типа ядро-оболочка описаны в работах [17, 18]. Фотокаталитическая активность тройных наноструктур ZnO-ZnS-Ag₂S рассмотрена в работе [19]. Фотолюминесценция родственных гетеронаноструктур ZnS/CdS исследована авторами [20].

В настоящей работе впервые проведено сравнительное изучение химического осаждения, размера наночастиц и оптических свойств наноструктурированного сульфида цинка и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наиболее перспективным методом синтеза гетеронаноструктур на основе наноструктурированных сульфидов цинка и серебра является осаждение и соосаждение из водных растворов. Водные растворы реагентов для синтеза наноструктурированного сульфида цинка и гетеронаноструктур сульфидов цинка и серебра готовили на высокочистой деионизированной воде.

Наноструктурированный сульфид цинка синтезировали химическим осаждением из водных растворов нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ и сульфида натрия Na_2S . В качестве комплексообразователя и стабилизатора применяли водные растворы цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7 \equiv Na_3Cit$ и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА- $H_2Na_2 \equiv$ Трилон Б). Составы реакционных смесей приведены в табл. 1. Осаждение сульфида цинка в присутствии цитрата натрия или Трилона Б происходит по следующей реакционной схеме:

$$Zn(NO_3)_2 + Na_2S \xrightarrow{Na_3C_6H_5O_7 \text{ или EDTA-}H_2Na_2} \rightarrow ZnS \downarrow + 2NaNO_3.$$
(1)

Концентрация $Zn(NO_3)_2$ во всех реакционных смесях составляла 50 ммоль/л, концентрация Na_2S в реакционных смесях с цитратом натрия — 50 ммоль/л, а концентрация цитрата натрия Na_3Cit изменялась от 6.25 до 50 ммоль/л. Концентрация Na_2S в разных реакционных смесях с Трилоном Б варьировалась от 50 до 200 ммоль/л. Концентрация Трилона Б изменялась от 3.125 до 50 ммоль/л.

Синтез проводили в следующей последовательности: к раствору нитрата цинка приливали раствор стабилизирующего или комплексообразующего агента, затем объем смеси доводили до 100 мл и полученный раствор смешивали со 100 мл раствора Na_2S . Такой порядок сливания способствует получению наночастиц ZnS меньшего размера. При сливании реагентов цвет реакционной смеси изменялся от мутно-белого до мутно-лимонного. Затем в течение часа оседали наиболее крупные частицы ZnS и раствор становился прозрачным.

Температуру синтеза варьировали от 298 до 323 К, время выдержки наночастиц в реакционной смеси составляло до 100 ч. При промывке наночастиц для уменьшения их агломерации, разрушения крупных агломератов и равномерного распределения водные растворы в течение 30 мин подвергали воздействию ультразвука в ванне Reltec ultrasonic bath USB-1/100-TH.

Синтезированные порошки промывали методом декантации. Сушку синтезированных образцов проводили сублимационным методом в лиофильной сушилке Alpha 1–2 LDplus (Martin Christ) при температуре ледового конденсатора –55°С (218 К). Синтезированные высушенные порошки наноструктурированных сульфидов цинка и серебра и сульфидных гетеронаноструктур хранили в вакуумном эксикаторе Vacuum

| | Концентрация реагентов в реакционных смесях, моль/л | | | | | | | | |
|------|---|-------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------|----------------------------|------------------|
| № | синтез ZnS | | | | синтез Ag ₂ S | | | <i>а_в</i> 3, нм | $D \pm 0.5$, нм |
| | $Zn(NO_3)_2$ | Na ₂ S | Na ₃ Cit | EDTA-H ₂ Na ₂ | $Ag(NO_3)_2$ | Na ₂ S | Na ₃ Cit | 1 | |
| 1 | 50 | 50 | | _ | | _ | _ | 0.53576 | 2 |
| 2 | 50 | 100 | _ | — | _ | — | _ | 0.53995 | 9.5 |
| 3 | 50 | 50 | 50 | — | _ | — | _ | 0.53496 | 4 |
| 4 | 50 | 50 | 25 | _ | _ | — | _ | 0.53626 | 4 |
| 5 | 50 | 50 | 12.5 | — | _ | — | _ | 0.53436 | 3.5 |
| 6 | 50 | 50 | 6.25 | — | — | _ | _ | 0.53496 | 3 |
| 7 | 50 | 100 | 6.25 | — | _ | — | _ | 0.53810 | 3 |
| 8 | 50 | 50 | _ | 50 | _ | — | _ | 0.53753 | 5.5 |
| 9 | 50 | 50 | _ | 25 | — | _ | _ | 0.53764 | 6 |
| 10 | 50 | 50 | _ | 12.5 | _ | — | _ | 0.53754 | 3 |
| 11 | 50 | 50 | _ | 6.25 | _ | — | _ | 0.53875 | 5 |
| 12 | 50 | 50 | _ | 3.125 | — | _ | _ | 0.53706 | 2.5 |
| 13 | 50 | 100 | _ | 1 | _ | — | _ | 0.53981 | 8 |
| 14 | 50 | 100 | _ | 5 | _ | — | _ | 0.53978 | 10 |
| 15 | 50 | 200 | _ | 5 | _ | — | _ | 0.53981 | 10 |
| 16* | 50 | 50 | — | 3.125 | 2.5 | 1.25 | 1 | 0.53755 | 10 |
| 17** | 50 | 50 | | 25 | 10 | 5 | 1 | 0.53974 | 9 |

Таблица 1. Состав реакционных смесей, период решетки a и средний размер D частиц сульфида цинка в синтезированных нанопорошках ZnS и гетеронаноструктурах ZnS/Ag₂S

* $(ZnS) \cdot (Ag_2S)_{0.025}$.

** $(ZnS) \cdot (Ag_2S)_{0.1}$.

Desiccator Sanplatec MB, вакуумированном до остаточного давления 13.3 Па (0.1 мм рт. ст.).

Величины произведения растворимости K_{sp} сульфидов ZnS ($K_{sp} = 2.5 \times 10^{-22}$) и Ag₂S ($K_{sp} =$ $= 6.3 \times 10^{-50}$) [21] различаются очень сильно. Пополучения гетеронаноструктур этому ЛЛЯ ZnS/Ag₂S был использован двухстадийный синтез. Сначала химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра AgNO₃ и сульфида натрия Na₂S в присутствии цитрата натрия синтезировали сульфид серебра. В водных растворах цитрат натрия может восстанавливать ионы Ag⁺ с образованием наночастиц металлического серебра [4, 5, 22] и образовывать цитратную оболочку на частицах Ag₂S [4, 5, 23, 24]. Поэтому для получения коллоидных растворов сульфида серебра без примеси Ад и без цитратной оболочки использовали реакционные смеси с небольшим относительным избытком 0.01 ≥ δ ≥ 0.5 сульфида натрия Na₂S (по сравнению с реакцией со стехиометрическими коэффициентами) и минимальной концентрацией Na₃Cit [4, 6, 25]. Синтез коллоидного раствора Ag₂S проводили в темноте в нейтральной среде при рН 7 по следующей реакционной схеме [4, 25]:

$$2AgNO_{3} + (1 + \delta)Na_{2}S \xrightarrow{Na_{3}C_{6}H_{3}O_{7}} \rightarrow Ag_{2}S \downarrow + 2NaNO_{3}.$$
(2)

При небольшом избытке $0.01 \ge \delta \ge 0.5$ сульфида натрия Na₂S при синтезе по схеме (2) на каждые две молекулы AgNO₃ приходилась не одна, а (1 + δ) молекул Na₂S. С учетом этого при синтезе концентрации ионов S^{2–} и Ag⁺ связаны соотношением $C_{S^{2-}} = (1 + \delta) C_{Ag^+}/2$. Небольшой избыток ионов S^{2–} обеспечивает связывание всех ионов Ag⁺ в сульфид серебра и исключает появление примеси металлического серебра.

Далее к водному раствору нитрата цинка при постоянном перемешивании добавляли Трилон Б, затем полученный раствор одновременно смешивали с раствором сульфида натрия и синтезированным коллоидным раствором сульфида серебра. Использование Трилона Б способствовало появлению наноструктурированного сульфида цинка на поверхности частиц сульфида серебра и образованию на конечном этапе синтеза гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S типа ядро-оболочка.

Осажденные сульфидные порошки исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в Cu $K_{\alpha 1.2}$ -излу-



Рис. 1. Рентгенограммы наноструктурированного сульфида цинка ZnS и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S с разным размером частиц. Нумерация соответствует табл. 1.

чении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов $2\theta = 20^{\circ}-95^{\circ}$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^{\circ}$ и временем сканирования 10 с в каждой точке. Фазовый состав полученных образцов оценивали с помощью программного пакета Match! Version 1.10 [26]. Окончательное уточнение структуры синтезированных сульфидных порошков проводили с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [27].

Микроструктуру, размер частиц и элементный химический состав сульфидных порошков изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энергодисперсионным рентгеновским анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer и микроскопе FEI Quanta-200. Кроме того, средний размер (*D*) частиц (более точно – средний размер областей когерентного рассеяния) в синтезированных порошках сульфида цинка и гетеронаноструктурах ZnS/Ag₂S определяли рентгенодифракционным методом по уширению дифракционных отражений с использованием зависимости приведенного уширения отражений β*(2θ) = = $[\beta(2\theta)\cos\theta]/\lambda$ от вектора рассеяния $s = (2\sin\theta)/\lambda$ [28]. В этом случае средний размер D находили экстраполяцией зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ от вектора рассеяния *s* на значение s = 0, т.е. $D = 1/\beta^*(2\theta)|_{s=0}$.

Измерения спектров диффузного отражения порошкообразных наноструктурированных образцов проводили в диапазоне 220—850 нм при температуре 300 К на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 с интегрирующей сферой ISR-2200.

Измерения импульсной катодолюминесценции проводили при комнатной температуре с использованием импульсного ускорителя электронов Радан-Эксперт (энергия электронов 150 кэВ, длительность импульса 2 нс, плотность тока в импульсе 150 А/см²) и монохроматора Shamrock 303i с CCD-камерой Andor Newton EMCCD 970.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные рентгенограммы синтезированных порошков сульфида цинка ZnS и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S показаны на рис. 1. Нанопорошки ZnS получены осаждением из реакционных смесей 1, 5, 9 и 14, а гетеронаноструктуры – из реакционных смесей 16 и 17 (табл. 1). Дифракционные отражения всех нанопорошков значительно уширены вследствие малого размера частиц ZnS. Размер D частиц нанопорошков ZnS, определенный по уширению дифракционных отражений, составляет от 2 до 10 нм (табл. 1). Проведенный количественный анализ и сравнение с данными [29] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует однофазному сульфиду цинка с кубической (пр. гр. $F\overline{4}3m$) структурой типа сфалерита. Период кристаллической решетки а_{вз} синтезированных нанопорошков ZnS равен 0.5344-0.5398 нм.

Количественный анализ рентгенограмм гетеронаноструктур показал присутствие дифракционных отражений кубического ZnS и моноклинного Ag_2S . Интенсивность дифракционных отражений сульфида серебра значительно меньше интенсивности отражений сульфида цинка вследствие малого относительного содержания Ag_2S в гетеронаноструктурах. Дифракционные отражения гетеронаноструктур сильно уширены. Это свидетельствует о малом размере сульфидных частиц, равном примерно 10 и 9 нм для гетеронаноструктур 16 и 17. Проведенный количественный анализ и сравнение с данными [29, 30] показали, что синтезированные гетеронаноструктуры содержат кубический ZnS и моноклинный Ag_2S .

Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа, после промывки в дистиллированной воде и вакуумной сушки содержание цинка Zn и серы S в синтезированном высушенном порошке сульфида цинка со средним размером частиц ~10 нм составляет 67.1 \pm 0.3 и 32.7 \pm 0.2 вес. % соответственно, что отвечает сте-



Рис. 2. Спектры диффузного отражения наноструктурированного сульфида цинка ZnS и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S. Нумерация соответствует табл. 1.

хиометрическому сульфиду ZnS. Содержание цинка Zn, серебра Ag и серы S в гетеронаноструктуре 16 равно 63.1 \pm 0.3, 5.2 \pm 0.1 и 31.7 \pm 0.2 вес. %, а в гетеронаноструктуре 17 – 53.4 \pm 0.3, 17.6 \pm 0.2 и 28.7 \pm \pm 0.2 вес. % соответственно. Поскольку количество ZnS существенно больше содержания сульфида серебра, для указания конкретного состава синтезированных гетеронаноструктур использовано обозначение (ZnS) · (Ag₂S)_x. С учетом этого и соотношения концентраций реагентов в реакционных смесях 16 и 17 (табл. 1) гетеронаноструктуры 16 и 17 имеют примерный состав ZnAg_{0.05}S_{1.025} (или ZnS · (Ag₂S)_{0.025}) и ZnAg_{0.20}S_{1.09-1.10} (или ZnS · (Ag₂S)_{0.1}).

Ранее на примере сульфида свинца было показано, что выдержка синтезированных наночастиц PbS в течение 3 сут в растворе с исходными концентрациями Pb(AcO)₂, Na₂S и Na₃Cit 5 ммоль/л сопровождается ростом наночастии от 4-5 до 7-8 нм [31]. В случае сульфида цинка дополнительная выдержка синтезированных наночастиц ZnS в более концентрированных реакционных смесях 9-11 в течение 96-100 ч не привела к изменению их рентгенограмм и росту наночастиц. Наиболее крупные наночастицы ZnS размером 8-10 нм синтезированы из реакционных смесей 2, 13-15 с повышенной концентрацией Na₂S и малой концентрацией EDTA-H₂Na₂. Влияние стабилизатора на структуру и морфологию синтезированных наночастиц с размером от 2 до 10 нм не обнаружено.

Спектры отражения нанопорошков ZnS с размером частиц от 2 до 10 нм и гетеронаноструктур с размером частиц 9 и 10 нм, измеренные в диапазоне длин волн от 220 до 850 нм, показаны на рис. 2. В области 450—850 нм наибольший коэффициент отражения *R* имеют нанопорошки сульфида цинка с размером частиц 2, 3 и 6 нм, а наименьший коэффициент отражения – гетеронаноструктуры с размером частиц 9 нм и примерным составом $(ZnS) \cdot (Ag_2S)_{0,1}$. Спектры трех нанопорошков ZnS обладают четко выраженным краем поглощения в области 320-390 нм, для нанопорошка с размером частиц 6 нм край смещен в область 400-480 нм. В спектрах отражения гетеронаноструктур (ZnS) · · (Ag₂S)_{0.025} и (ZnS) · (Ag₂S)_{0.1} оптический край выражен слабо, а коэффициент отражения *R* уменьшается с ростом содержания Ag₂S. Зависимость коэффициента отражения нанопорошков ZnS и гетеронаноструктуры ZnS/Ag₂S связана с отличием их цвета. Нанопорошки ZnS имеют белый цвет и обладают большой отражательной способностью. Гетеронаноструктуры ZnS/Ag₂S имеют серый цвет, поэтому их отражение заметно слабее. Увеличение содержания Ag₂S в гетеронаноструктуре делает ее цвет более темным и снижает коэффициент отражения (рис. 2). Положение края полосы поглощения зависит от того, какой стабилизатор был использован при синтезе. Использование максимальной концентрации Трилона Б при синтезе образца 9 привело к смешению края полосы отражения от 320 до 480 нм по сравнению с образцами 1 и 5, полученными без комплексообразующего агента или с цитратом натрия. Наблюдаемое смещение может произойти также из-за увеличения концентрации вакансий серы в ZnS под влиянием ионов N³⁺ из Трилона Б. Согласно [32], такие вакансии создают дополнительные полосы вблизи края оптического поглошения.

Для оценки оптической ширины запрещенной зоны использовали метод Тауца [33]:



Рис. 3. Край оптического поглощения наноструктурированного сульфида цинка с размером частиц 2, 3, 6 и 10 нм (образцы 1, 5, 9, 14 соответственно) и гетеронаноструктур $(ZnS) \cdot (Ag_2S)_x$, где x = 0.025 (образец 16, размер частиц 10 нм) и x = 0.1 (образец 17, размер частиц 9 нм). Номера образцов и оптическая ширина их запрещенной зоны указаны в верхней части рисунка.

$$(\alpha h v)^{1/n} = A(h v - E_g), \qquad (3)$$

где α — коэффициент поглощения, hv — энергия фотонов, E_g — оптическая ширина щели, A = const коэффициент пропорциональности, n — показатель, зависящий от типа межзонных переходов. Для ZnS характерны прямые разрешенные переходы, для которых n = 1/2 [34]. Коэффициент поглощения α определялся на основе обработки спектров отражения R (рис. 2) с помощью функции Кубелки—Мунка [35]: $\alpha = (1 - R)^2/2R$.

На рис. 3 изображены фрагменты спектров оптического поглощения наноструктурированного сульфида цинка ZnS с размером частиц 2, 3 и 6 нм и гетеронаноструктуры $(ZnS) \cdot (Ag_2S)_{0.025}$ с размером частиц 10 нм, построенные в координатах Тауца. Аппроксимация экспериментальных данных функцией (1) выполнена для линейных участков края оптического поглощения. В результате определена величина Е_g для всех исследуемых образцов по точке пересечения линейной зависимости (штриховая линия) с осью абсцисс (hv). Анализ показал, что при уменьшении размера частиц нанопорошков ZnS от 10 до 2 нм оптическая ширина щели E_g увеличивается от 3.59 до 3.72 эВ. Данные значения превышают $E_g = 3.50$ эВ у крупнокристаллического кубического сульфида цинка α-ZnS [36]. Аналогичное увеличение ширины запрещенной зоны до 3.76 эВ с уменьшением размера наночастиц ZnS наблюдалось в работе [37]. Значение оптической ширины запрещенной зоны у образца 9 (3.52 эВ) может быть искажено изза наличия дополнительной полосы вблизи края оптического поглощения в районе 380 нм (рис. 2).

Край оптического поглощения в спектрах гетеронаноструктур (ZnS) · $(Ag_2S)_{0.025}$ и (ZnS) · $(Ag_2S)_{0.1}$ на рис. 2 выражен менее четко, чем в случае нанопорошков ZnS. Данный факт может быть обусловлен наличием в указанных образцах второй фазы — сульфида серебра. Увеличение содержания Ag_2S в (ZnS) · $(Ag_2S)_x$ от x = 0 до x = 0.1 приводит к изменению наклона края оптического поглощения в спектрах отражения (рис. 2, кривые 16 и 17). При этом, согласно оценке по методу Тауца, ширина оптической щели E_g уменьшается от 3.54 до 2.06 эВ.

Спектры импульсной катодолюминесценции (**ИКЛ**) образцов 1, 5 и 14 наноструктурированного ZnS с размером частиц 2, 3 и 10 нм (табл. 1) и гетеронаноструктуры (ZnS) \cdot (Ag₂S)_{0.025} (образец 16) показаны на рис. 4. Свечение образцов 9 и 17 зарегистрировать не удалось. Наиболее интенсивной ИКЛ обладают нанопорошки ZnS с размером частиц 2 и 3 нм. Максимумы спектров ИКЛ сульфида цинка расположены при 450 нм, ширина на половине высоты составляет 150 нм. Аналогичные спектральные параметры характерны для свечения объемных образцов ZnS, что подтверждается литературными данными [38]. Интенсивность ИКЛ в образце ZnS с размером наноча-



Рис. 4. Спектры импульсной катодолюминесценции (PCL) наноструктурированного сульфида цинка ZnS с разным размером частиц и гетеронаноструктуры (ZnS) \cdot (Ag₂S)_{0.025}.

стиц 10 нм на порядок ниже, максимум сдвинут в область больших длин волн до 540 нм. Спектр ИКЛ для гетеронаноструктуры $(ZnS) \cdot (Ag_2S)_{0.025}$ также имеет низкую интенсивность, основной максимум расположен при 595 нм. Дополнительно наблюдается серия узких слабых пиков в диапазоне 300-450 нм, не относящихся к свечению исследуемых образцов и принадлежащих свечению молекулярного азота в воздухе под воздействием катодного пучка. Существенное отличие в интенсивности свечения образцов может быть связано с применением разных реагентов при синтезе (табл. 1). Видно, что применение Na₃Cit при синтезе (образец 5) незначительно сказывается на люминесцентных свойствах, в то время как использование EDTA-H2Na2 и увеличение его концентрации приводят к заметному снижению интенсивности свечения (образец 14, синтез из реакционной смеси 14 с концентрацией Трилона Б 5 ммоль/л) или к полному отсутствию люминесценции (образец 16, синтез из реакционной смеси с концентрацией Трилона Б 3.125 ммоль/л). Наблюдаемые спектры люминесценции могут быть связаны с электронными переходами в собственных и примесных дефектах, происходящими по донорно-акцепторному механизму. Дефектами, являющимися центрами люминесценции, могут быть разные неконтролируемые примеси, особенно кислород; дефекты в катионной и анионной подрешетках; комплексы внутренних дефектов, включающие примесные атомы и т.д. Центры люминесценции сульфида цинка с дефектной структурой описаны во многих работах,

включая [39, 40], а также обзор [7]. Дополнительное уменьшение интенсивности люминесценции гетеронаноструктур происходит из-за наличия узкой запрещенной зоны сульфида серебра, который имеет сильные полосы поглощения в диапазоне люминесценции ZnS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы наноструктурированного сульфида цинка ZnS с различным размером наночастиц синтезированы методом гидрохимического осаждения. Синтез гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S проведен осаждением сульфида цинка на поверхность наночастиц Ag₂S, полученных в виде коллоидного раствора.

Исследование оптических свойств наноразмерных образцов ZnS показало, что при уменьшении размера наночастиц от 10 до 2 нм наблюдается синий сдвиг края оптического поглощения за счет увеличения ширины запрещенной зоны E_g от 3.59 до 3.72 эВ. Легирование сульфида цинка сульфидом серебра с образованием гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S приводит к красному сдвигу края поглощения в оптических спектрах. Увеличение содержания Ag₂S в гетеронаноструктурах (ZnS) · (Ag₂S)_x от 0 до 0.1 сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны E_g от 3.6–3.7 до 2.06 эВ и ростом поглощения в длинноволновой области спектра.

Таким образом, изменение размеров наночастиц ZnS и концентрации Ag_2S в гетеронано-

структурах ZnS/Ag₂S позволяет регулировать ширину запрещенной зоны и управлять оптическими свойствами в более широком диапазоне, чем в нелегированном наноструктурированном сульфиде цинка. Предложенная процедура синтеза может применяться также для приготовления гетеронаноструктур других сульфидов с разной растворимостью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10101) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Fang X., Zhai T., Gautam U.K. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. № 2. P. 175. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001
- Wang X., Huang H., Liang B. et al. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2013. V. 38. № 1. P. 57. https://doi.org/10.1080/10408436.2012.736887
- Cui C., Li X., Liu J. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 431. https://doi.org/10.1186/s11671-015-1125-7
- Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // J. Mater. Chem. A. 2017.
 V. 5. № 34. P. 17676. https://doi.org/10.1039/C7TA04949H
- Sadovnikov S.I., Rempel A.A., Gusev A.I. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 4. Р. 303. [Садовников С.И., Ремпель А.А., Гусев А.И. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 4. С. 303.] https://doi.org/10.1070/RCR4803
- Sadovnikov S.I., Rempel A.A., Gusev A.I. Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties. Berlin- Heidelberg, Springer, 2018. 331 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56387-9
- Sadovnikov S.I. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 6. Р. 571. [Садовников С.И. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 6. С. 571.] https://doi.org/10.1070/RCR4867
- Аветисов И.Х. // Высокочистые вещества / Под ред. Зломанова В.П. М.: Научный мир, 2018. С. 704.
- Ma X., Song J., Yu Z. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. № 15. P. 5043. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.125
- 10. *Lim W.P., Zhang Z., Low H.Y., Chin W.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 42. P. 5685. https://doi.org/10.1002/anie.200460566
- 11. *Kryukov A.I., Stroyuk A.L., Zin'chuk N.N. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 221. № 1–2. P. 209. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.07.009

- Li H., Xie F., Li Wei et al. // Catal. Surv. Asia. 2018.
 V. 22. № 3. P. 156. https://doi.org/10.1007/s10563-018-9249-2
- Liang C.H., Terabe K., Hasegawa T., Aono M. // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 48. P. 485202. https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/48/485202
- Butkhuzi T.V., Tchelidze T.G., Chikoidze E.G., Kekelidze N.P. // Phys. Status Solidi B. 2002. V. 229. № 1. P. 365. https://doi.org/10.1002/1521-3951(200201)229:1<365::AID-PSSB365>3.0.CO:2-G
- Zhang H., Wei B., Zhu L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 270. P. 133. https://doi.org/10.1016/i.apsusc.2012.12.140
- 16. *Yang X., Xue H., Xu J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 12. P. 9078. https://doi.org/10.1021/am5020953
- Chaudhuri R.G., Paria S. // J. Phys. Chem. C. 2013.
 V. 117. № 4. P. 23385. https://doi.org/10.1021/jp408105m
- Murugadoss G., Jayavel R., Kumar M.R., Thangamuthu R. // Appl. Nanosci. 2016. V. 6. № 4. P. 503. https://doi.org/10.1007/s13204-015-0448-0
- 19. Zamiri R., Ahangar H.A., Tobaldi D.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 40. P. 22418. https://doi.org/10.1039/C4CP02945C
- Isaeva A.A., Smagin V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019.
 V. 64. № 10. Р. 1199. [Исаева А.А., Смагин В.П. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1020.] https://doi.org/10.1134/S0036023619100061
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. С. 101.
- Lee P.C., Meisel D. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 17. P. 3391. https://doi.org/10.1021/j100214a025
- Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Rempel A.A. // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 642. P. 17. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.004
- 24. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Rempel A.A. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 5. Р. 441. [Садовников С.И., Гусев А.И., Герасимов Е.Ю., Ремпель А.А. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 5. С. 487.] https://doi.org/10.1134/S0020168516050149
- 25. Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 31. P. 4944. https://doi.org/10.1002/ejic.201600881
- Match! Version 1.10. Phase Identification from Powder Diffraction © 2003–2010 Crystal Impact.
- 27. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
- Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 416 с. ISBN 978-5-9221-0582-8
- 29. JCPDS card No. 005-0566
- 30. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 19. P. 12466. https://doi.org/10.1039/C5CP00650C
- 31. Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 2. Р. 173. [Садовников С.И., Гусев А.И. //

Журн. орган. химии. 2014. Т. 84. № 2. С. 177.] https://doi.org/10.1134/S1070363214020017

- Peng H., Liu D., Zheng X., Fu X. // Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 1657. https://doi.org/10.3390/nano9121657
- 33. *Tauc J.* // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. № 1. P. 37. https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8
- 34. Cardona M., Harbeke G. // Phys. Rev. 1965. V. 137. № 5A. P. A1467. https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1467
- 35. Kubelka P., Munk F. // Z. Techn. Phys. 1931. № 11a. P. 593.

- 36. *Kaur N., Kaur S., Singh J., Rawat M.* // J. Bioelectron. Nanotechnol. 2016. V. 1. № 1. P. 1.
- Hoa T.T.Q., Vu L.V., Canh L.V., Long N.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 187. P. 012081. https://doi.org/10.1088/1742-6596/187/1/012081
- Saleh M., Lynn K.G., Jacobsohn L.G., McCloy J.S. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. № 7. P. 075702. https://doi.org/10.1063/1.5084738
- Самофалова Т.В., Семенов В.Н., Клюев В.Г. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81. № 1. С. 88.
- 40. Sahraei R., Mohammadi F., Soheyli E., Roushani M. // J. Lumin. 2017. V. 187. P. 421. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.020