

03,12

Оптические свойства нанопорошков сульфида цинка и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S

© С.И. Садовников, И.Д. Попов

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2020 г.

В окончательной редакции 3 июня 2020 г.

Принята к публикации 9 июня 2020 г.

Методом химического осаждения из водных растворов синтезированы нанопорошки сульфида цинка ZnS и гетеронаноструктуры ZnS/Ag₂S. Изменение соотношения между концентрациями реагентов позволило получить нанопорошки ZnS со средним размером частиц от 2 до 10 nm. Размер наночастиц Ag₂S в полученных гетеронаноструктурах составляет 9–30 nm, толщина поверхностного слоя ZnS равна 4–5 nm. Измерены спектры диффузного отражения наноструктурированного ZnS и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S. На основе анализа полученных спектров оценена ширина запрещенной зоны E_g в изученных сульфидных наноструктурах. При уменьшении размера наночастиц от 10 до 2 nm величина E_g в нанопорошках ZnS увеличивается в диапазоне 3.17–3.36 eV. Рост содержания Ag₂S в гетеронаноструктурах ZnS/Ag₂S приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и снижению интенсивности люминесценции.

Ключевые слова: сульфид цинка, сульфид серебра, гетеронаноструктура, оптическое поглощение, запрещенная зона.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50106.107

1. Введение

Сульфиды цинка ZnS и серебра Ag₂S — широко востребованные полупроводниковые соединения [1–9]. Они используются в инфракрасных датчиках и детекторах, лазерах, люминофорах, солнечных элементах, светодиодах, фотохимических ячейках, катализаторах, переключателях сопротивления и энергонезависимых устройствах памяти [10–17].

Ширина запрещенной зоны E_g кубического (пр. гр. $F\bar{4}3m$) α -ZnS, имеющего структуру сфалерита (тип B3), составляет 3.50–3.76 eV [9]. Диаметр экситона в крупнокристаллическом (bulk) сульфиде цинка равен 4.8–5.2 nm [9]. Низкотемпературная полупроводниковая фаза сульфида серебра существует при температуре ниже 450 K и имеет моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) структуру типа акантита α -Ag₂S. Ширина запрещенной зоны сульфида серебра со структурой акантита α -Ag₂S равна 0.9–1.1 eV, диаметр экситона равен 2.8 nm [5–8].

Увеличение ширины запрещенной зоны наноструктурированных сульфидов и гетеронаноструктур наблюдается при уменьшении размеров наночастиц и при создании сульфидных нанокompозитов двух разных металлов [1,2,9]. Уменьшение размера наночастиц меньше размера экситона позволяет регулировать ширину запрещенной зоны. Диаметр экситона для ZnS и Ag₂S мал (~ 5.0 и ~ 2.8 nm соответственно) и получать стабильные наночастицы такого размера сложно. Более простым способом является получение полупроводниковых нанокompозитов, состоящих из наночастиц сульфидов цинка и серебра. В идеальном случае ширина запрещенной

зоны гетеронаноструктур на основе ZnS и Ag₂S может меняться от 1.0 до 4.0 eV, что соответствует изменению 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 [1–3].

Однако до сих пор проблема синтеза гетеронаноструктур на основе наноструктурированных сульфидов цинка и серебра еще не решена полностью. Систематические исследования таких гетеронаноструктур также отсутствуют. Известно несколько отдельных работ по синтезу кристаллов ZnS, допированных серебром [18], по синтезу нанокompозитов ZnS/Ag₂S методом катионного обмена [19,20], по синтезу наночастиц Ag₂S@ZnS типа ядро-оболочка в водных растворах с использованием микроволнового излучения [21], по гидрохимическому осаждению гетеронаноструктур на основе ZnS и Ag₂S [22]. Синтез и оптические свойства пустотелых наночастиц ZnS–Ag₂S типа ядро-оболочка и нанокompозитов ZnS/Ag₂S и Ag₂S/ZnS типа ядро-оболочка описаны в работах [23,24].

В настоящей работе изучено влияние условий химического осаждения порошков наноструктурированного сульфида цинка и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S на размер и фазовый состав сульфидных наночастиц, на их оптические свойства (спектры диффузного отражения, ширину запрещенной зоны и люминесценцию). Особый интерес представляют свойства гетеронаноструктур

ZnS/Ag₂S с разным содержанием сульфидов цинка и серебра.

2. Эксперимент

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. Подробно методика синтеза нанопорошков ZnS и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S описана в работе [22].

Наноструктурированный сульфид цинка синтезировали химическим осаждением из водных растворов нитрата цинка Zn(NO₃)₂ и сульфида натрия Na₂S. В качестве комплексообразователя и стабилизатора применяли водные растворы цитрата натрия Na₃C₆H₅O₇ ≡ Na₃ Cit и Trilon B (EDTA–H₂Na₂). Температура синтеза варьировалась от 298 до 323 К, время выдержки наночастиц в реакционной смеси составляло до 100 ч.

Для получения гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S использовали двухстадийный синтез. Сначала химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра AgNO₃ и сульфида натрия Na₂S в присутствии цитрата натрия синтезировали сульфид серебра. Для получения коллоидных растворов сульфида серебра без примеси Ag использовали реакционные смеси с небольшим относительным избытком сульфида натрия Na₂S и минимальной концентрацией Na₃ Cit. Синтез коллоидных растворов Ag₂S проводили в темноте в нейтральной среде. Далее к водному раствору нитрата цинка при постоянном перемешивании добавляли Trilon B, затем полученный раствор одновременно смешивали с раствором сульфида натрия и синтезированным коллоидным раствором сульфида серебра. Использование Trilon B способствовало появлению наноструктурированного сульфида цинка на поверхности частиц сульфида серебра и образованию на конечном этапе синтеза гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S типа ядро-оболочка.

Составы реакционных смесей, использованных для синтеза нанопорошков ZnS и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S, приведены в таблице. Синтезированные порошки промывали методом декантации. При промывке для уменьшения агломерации наночастиц, разрушения крупных агломератов и равномерного распределения водные растворы в течение 30 min подвергали воздействию ультразвука в ванне Reltec ultrasonic bath USB-1/100-TH. Промытые синтезированные порошки сушили сублимационным методом в лиофильной сушилке Alpha 1-2 LDplus (Martin Christ) при температуре ледового конденсатора –55°С (218 К). Синтезированные высушенные порошки наноструктурированного сульфида цинка и сульфидных гетеронаноструктур хранили в вакуумном эксикаторе Vacuum Desiccator

Sanplatec MB, вакуумированном до остаточного давления 13.3 Па (0.1 mm Hg).

Осажденные сульфидные порошки исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в CuKα_{1,2}-излучении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов $2\theta = 20–95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем сканирования 10 sec в каждой точке. Окончательное уточнение структуры синтезированных сульфидных порошков проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [25].

Микроструктуру, размер частиц и элементный химический состав сульфидных порошков изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) 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 (ОКР)) в синтезированных порошках сульфида цинка и гетеронаноструктурах ZnS/Ag₂S определяли рентгенодифракционным методом по уширению дифракционных отражений.

Спектры диффузного отражения регистрировались на спектрофотометре FS-5 с помощью интегрирующей сферы, в качестве эталона отражения использовался оптический фторопласт. Спектры были записаны при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 245 до 850 nm с шагом 0.5 nm с использованием Хе-лампы непрерывного свечения мощностью 450 W и фотоэлектронного умножителя с рабочим напряжением 1250 V в режиме единичного счета фотонов. Дополнительно спектры диффузного отражения гетеронаноструктур (ZnS)(Ag₂S)_{0.025} и (ZnS)(Ag₂S)_{0.10} с малым содержанием сульфида серебра измеряли в диапазоне 220–850 nm при температуре 300 K на спектрофотометре Shimadzu UV-2450.

Люминесцентные свойства исследовались в диапазоне 410–820 nm при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda = 330$ nm.

3. Результаты и обсуждение

Типичные рентгенограммы синтезированных нанопорошков сульфида цинка ZnS показаны на рис. 1. Нанопорошки ZnS осаждались из реакционных смесей 1–7 (см. таблицу). 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 nm (таблица). Проведенный количественный анализ и сравнение с данными [26] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует однофазному сульфиду цинка с кубической (пр. гр. $F43m$) структурой типа сфалерита (тип B3). Период кристаллической решетки a_{ZnS} синтезированных нанопорошков ZnS составил 0.5344–0.5398 nm. Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского

Состав реакционных смесей, период решетки a_{ZnS} и средний размер D частиц сульфида цинка в синтезированных нанопорошках ZnS, средний размер D ядра из Ag₂S и толщина h слоя ZnS в гетеронаноструктурах ZnS/Ag₂S

№	Состав	Концентрация реагентов в реакционных смесях, mmol · l ⁻¹							a_{ZnS} , nm	$D \pm 0.5$, nm	$h \pm 1$, nm
		синтез ZnS				синтез Ag ₂ S					
		Zn(NO ₃) ₂	Na ₂ S	Na ₃ Cit	Trilon B	Ag(NO ₃) ₂	Na ₂ S	Na ₃ Cit			
1	ZnS	50	50	–	–	–	–	–	0.53576	2	–
2	ZnS	50	100	–	–	–	–	–	0.53995	9.5	–
3	ZnS	50	50	50	–	–	–	–	0.53496	4	–
4	ZnS	50	50	–	50	–	–	–	0.53753	5.5	–
5	ZnS	50	50	–	25	–	–	–	0.53764	6	–
6	ZnS	50	50	–	12.5	–	–	–	0.53754	3	–
7	ZnS	50	50	–	3.125	–	–	–	0.53706	2.5	–
8	(ZnS) · (Ag ₂ S) _{0.025}	50	50	–	3.125	2.5	1.25	1	0.53755	*10	4
9	(ZnS) · (Ag ₂ S) _{0.10}	50	50	–	25	10	5	1	0.53974	*9	4
10	(ZnS) · (Ag ₂ S) _{0.25}	50	50	–	–	25	12.5	5	0.53664	*28	5
11	(ZnS) · (Ag ₂ S) _{0.50}	50	50	–	–	50	25	10	0.53631	*30	5

Примечание. * $D_{\text{Ag}_2\text{S}} \pm 2$, nm.

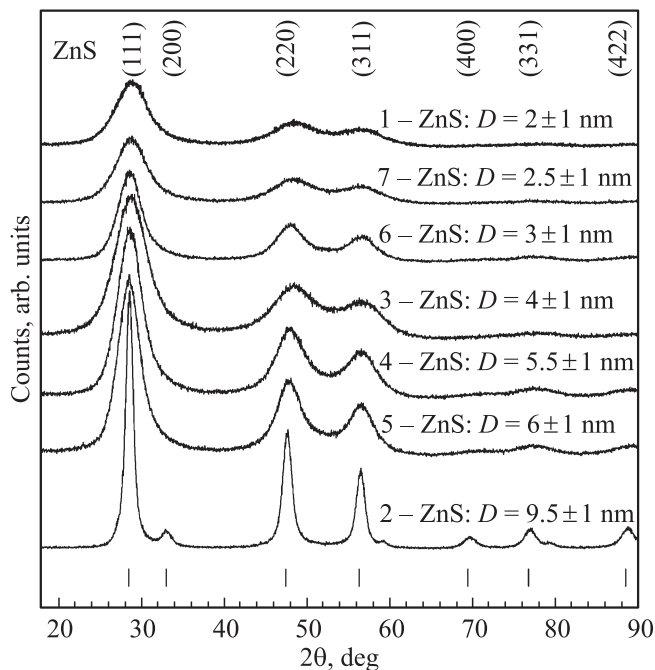


Рис. 1. Рентгенограммы нанопорошков 1–7 сульфида цинка ZnS с разным размером частиц. Нумерация соответствует таблице.

анализа содержание цинка Zn и серы S в синтезированном порошке сульфида цинка со средним размером частиц ~ 10 nm составляет 67.1 ± 0.3 и 32.7 ± 0.2 wt.% (или 50.2 ± 0.1 и 49.9 ± 0.1 at.%), что соответствует стехиометрическому сульфиду ZnS.

Рентгенограммы гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S, осажденных из реакционных смесей 8–11 (таблица), показаны на рис. 2. Количественный анализ рентгенограмм и сравнение с данными [26,27] показали присутствие

дифракционных отражений кубического ZnS и моноклинного Ag₂S (рис. 2). В гетеронаноструктурах 8 и 9 интенсивность дифракционных отражений сульфида серебра меньше интенсивности отражений сульфида

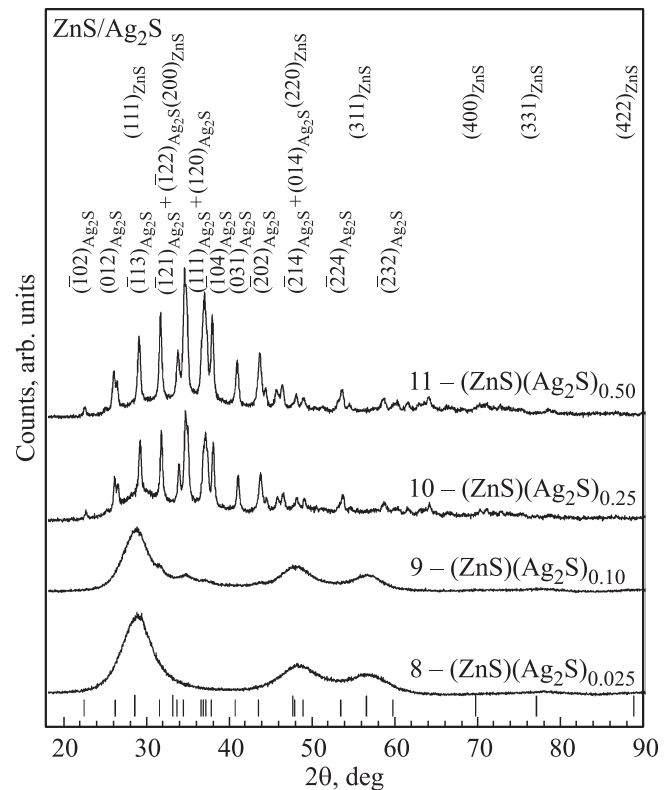


Рис. 2. Рентгенограммы гетеронаноструктур 8, 9, 10 и 11 с разным соотношением ZnS/Ag₂S. Нумерация соответствует таблице. Положения дифракционных отражений ZnS и Ag₂S отмечены длинными и короткими вертикальными штрихами соответственно.

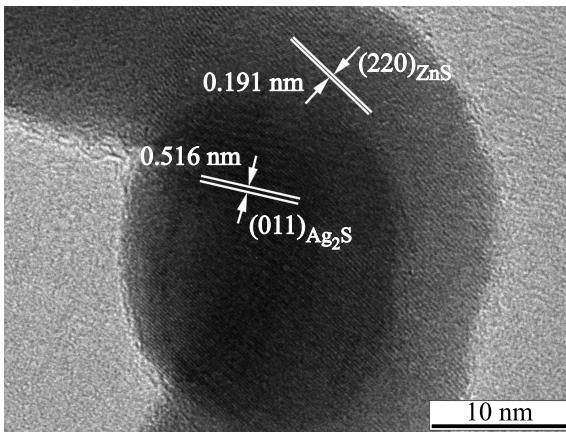


Рис. 3. HRTEM-изображение гетеронаночастицы, полученной из реакционной смеси 9. Ядро наночастицы размером ~ 10 nm образовано сульфидом серебра, поверхность наночастицы покрыта слоем кубического сульфида цинка ZnS толщиной ~ 4 nm.

цинка вследствие малого относительного содержания Ag_2S в них. Дифракционные отражения Ag_2S и, особенно, ZnS в гетеронаноструктурах сильно уширены. Это свидетельствует о малом размере сульфидных частиц,

из которых состоят гетеронаноструктуры. Образование гетеронаноструктур подтверждается электронной микроскопией высокого разрешения (HRTEM). Как пример на рис. 3 показано изображение гетеронаночастицы, полученной из реакционной смеси 9 (см. таблицу). Центральная часть наночастицы размером ~ 10 nm образована сульфидом серебра, межплоскостное расстояние 0.516 nm совпадает с расстоянием между атомными плоскостями (011) сульфида серебра с моноклинной (пр.гр. $P2_1/c$) структурой акантита $\alpha-Ag_2S$. Поверхность наночастицы покрыта слоем кубического сульфида цинка ZnS толщиной около 4 nm: наблюдаемое межплоскостное расстояние 0.191 nm соответствует расстоянию между атомными плоскостями (220) кубического (пр.гр. $F\bar{4}3m$) сульфида ZnS. Размер ядра гетеронаночастицы согласуется с размером, оцененным по дифракционным данным (см. таблицу).

На рис. 4 как пример показана рентгенограмма гетеронаноструктуры $(ZnS)(Ag_2S)_{0.25}$, осажденной из реакционной смеси 10, и ее разложение на составляющие, соответствующие сульфидам ZnS и Ag_2S . Количественный анализ показал, что размер частиц Ag_2S в этой гетеронаноструктуре составляет примерно 28 nm, а ZnS образует на поверхности частицы сульфида серебра слой толщиной около 5 nm.

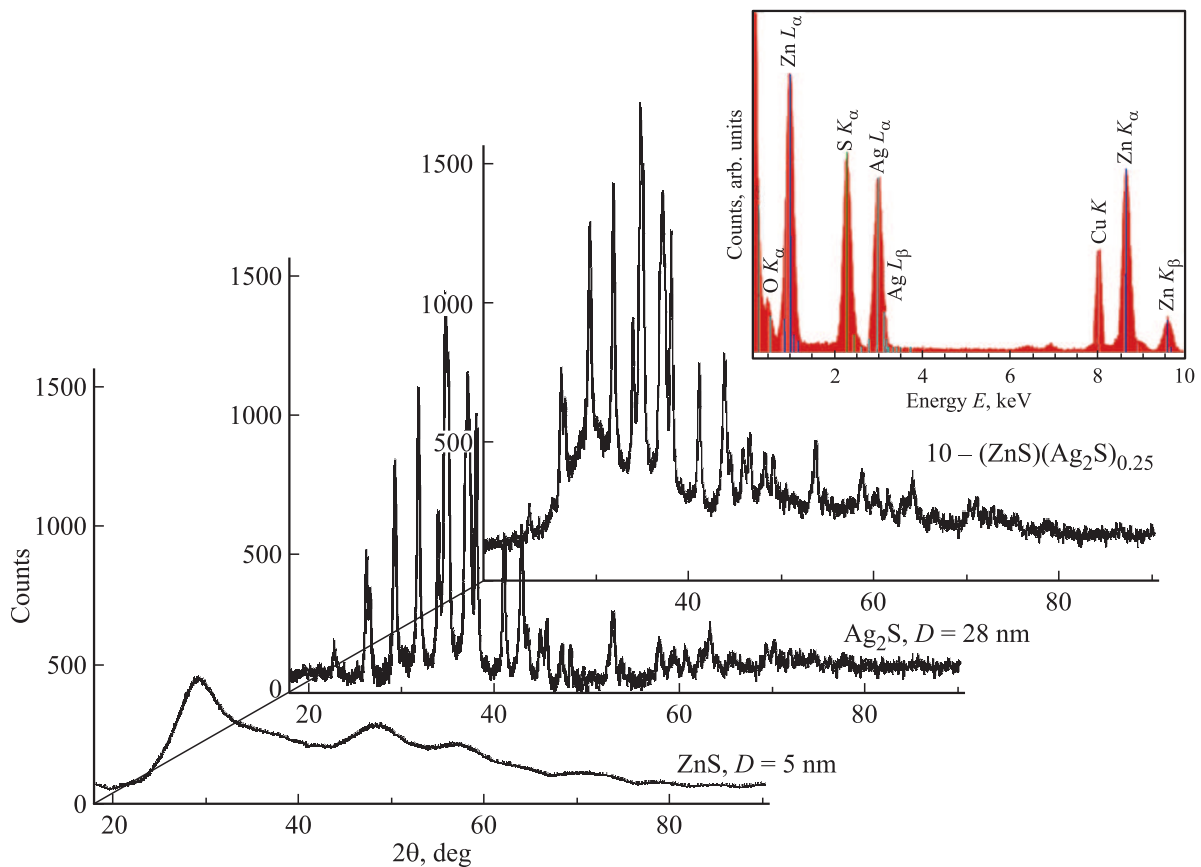


Рис. 4. Разложение рентгенограммы гетеронаноструктуры 10 — $(ZnS)(Ag_2S)_{0.25}$ на составляющие, соответствующие наноструктурированным сульфидам ZnS и Ag_2S . На вставке показан EDX-спектр гетеронаноструктуры $(ZnS)(Ag_2S)_{0.25}$.

Согласно результатам EDX, содержание цинка Zn, серебра Ag и серы S в гетеронаноструктуре 8 составляет 63.1 ± 0.3 , 5.2 ± 0.1 и 31.7 ± 0.2 wt.% (или 48.2 ± 0.2 , 2.4 ± 0.1 и 49.4 ± 0.2 at.%), а в гетеронаноструктуре 9 равно 53.4 ± 0.3 , 17.6 ± 0.2 и 28.7 ± 0.2 wt.% (43.6 ± 0.2 , 8.7 ± 0.1 и 47.7 ± 0.2 at.%). По данным энергодисперсионного рентгеновского анализа гетеронаноструктуры 10 (рис. 4, вставка), содержание Zn, Ag и S в ней равно 40.9 ± 0.3 , 33.9 ± 0.2 и 25.1 ± 0.2 wt.% (36.2 ± 0.2 , 18.1 ± 0.1 и 45.3 ± 0.3 at.%). В гетеронаноструктуре 11 содержание Zn, Ag и S составляет 29.6 ± 0.2 , 48.6 ± 0.3 и 21.8 ± 0.2 wt.% (28.6 ± 0.2 , 28.5 ± 0.2 и 43.0 ± 0.3 at.%) соответственно. С учетом данных EDX и соотношения концентраций реагентов в реакционных смесях 8–11 (см. таблицу), гетеронаноструктуры 8, 9, 10 и 11 имеют примерный состав $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.025}$, $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}$, $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.25}$ и $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.5}$.

Спектры диффузного рассеяния нанопорошков 1–7 сульфида цинка и гетеронаноструктур 10 и 11 (см. таблицу), измеренные в диапазоне длин волн от 245 до 850 nm, показаны на рис. 5. Спектры нанопорошков 1–7 сульфида цинка обладают четко выделенным краем полосы поглощения в области 350–500 nm. В спектрах гетеронаноструктур 8, 10 и 11 край полосы почти не выделен. Ранее аналогичное слабое выделение края полосы наблюдалось в работе [22] в спектрах гетеронаноструктур $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.025}$ и $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.10}$.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g более удобно использовать спектры поглощения. Энергетическая ширина запрещенной зоны описывается функцией

$$[hvF(R)]^{1/n} = A(hv - E_g), \quad (1)$$

где $\nu = c/\lambda$ — частота падающего излучения, $E = hv = hc/\lambda$ — энергия фотона, E_g — ширина щели, $A = \text{const}$ — коэффициент, не зависящий от частоты ω , но зависящий от типа перехода. Для оценки коэффициента поглощения $F(R)$ используется функция Кубелки–Мунка [28] $F(R) = (1 - R)^2/2R$, где R — коэффициент отражения, измеренный в относительных единицах. В случае ZnS для прямых переходов $n = 1/2$ и

$$[hvF(R)]^2 = A(hv - E_g). \quad (2)$$

Уравнение (2) удобно для количественного описания экспериментальных данных по оптическим свойствам и для оценки ширины запрещенной зоны. В реальном эксперименте полоса размыта и поэтому зависимость $[hvF(R)]^2 = f(hv)$ вблизи края полосы является нелинейной. В этом случае ширина щели E_g определяется методом Тауца [29] как длина отрезка, отсекаемого на оси hv касательной к линейной части спектра оптического поглощения, представленного в виде (2).

Рис. 6 показывает спектры поглощения наноструктурированного сульфида цинка ZnS с размером частиц 2, 2.5, 4 и 9.5 nm, построенные в энергетической шкале,

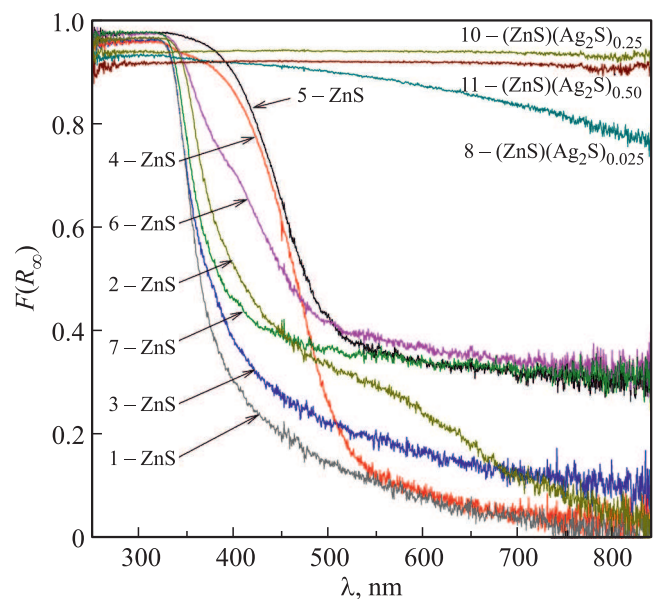


Рис. 5. Спектры диффузного рассеяния нанопорошков 1–7 сульфида цинка ZnS и гетеронаноструктур 8, 10 и 11. Нумерация соответствует таблице.

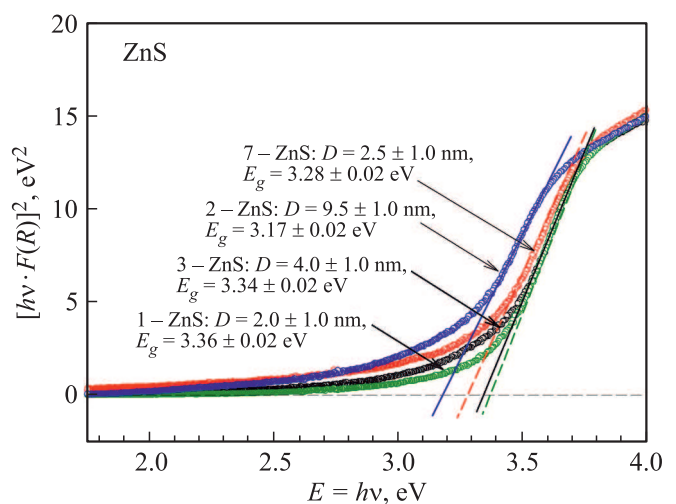


Рис. 6. Спектры оптического поглощения наноструктурированного сульфида цинка ZnS: 1 — $D = 2 \pm 1$ nm, $E_g = 3.36 \pm 0.02$ eV; 2 — $D = 9.5 \pm 1$ nm, $E_g = 3.17 \pm 0.02$ eV; 3 — $D = 4 \pm 1$ nm, $E_g = 3.34 \pm 0.02$ eV; 7 — $D = 2.5 \pm 1$ nm, $E_g = 3.28 \pm 0.02$ eV. Нумерация соответствует таблице.

т.е. в координатах $[hvF(R)]^2 - hv$. Анализ показал, что при уменьшении размера частиц нанопорошков ZnS от ~ 10 до 2 nm оптическая ширина щели E_g увеличивается от ~ 3.17 до ~ 3.36 eV. Близость величин E_g для наночастиц ZnS с размером 2.5 и 4.0 nm обусловлена взаимным наложением ошибок определения D и E_g , равных ± 1 nm и ± 0.02 eV соответственно. Аналогичное увеличение ширины запрещенной зоны с уменьшением размера наночастиц ZnS наблюдалось в работах [22,30]. Возможной причиной пониженной величины E_g в нано-

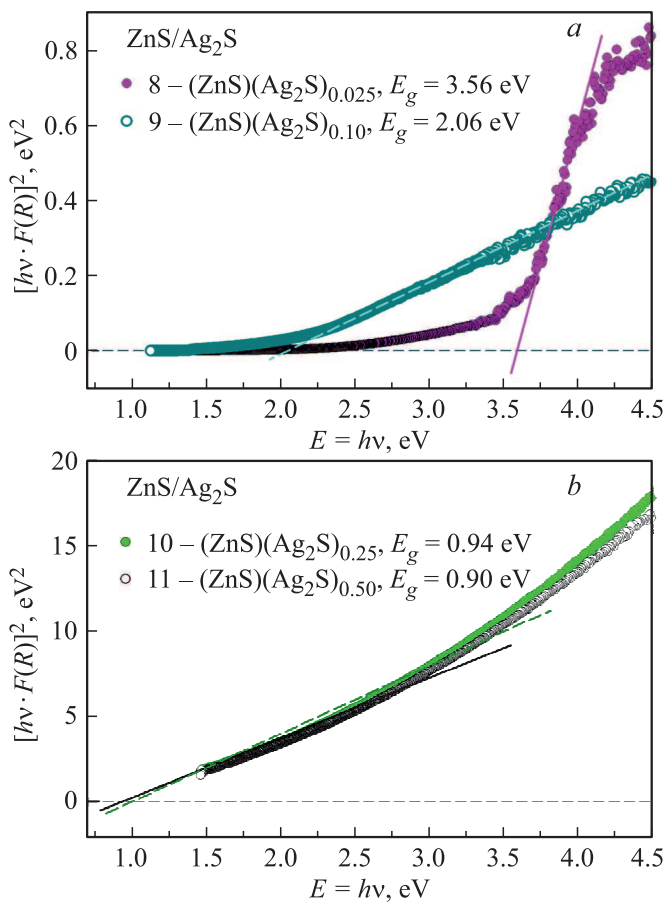


Рис. 7. Спектры оптического поглощения гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S: (a) измерения на спектрофотометре Shimadzu UV-2450; 8 — (ZnS)(Ag₂S)_{0.025}, $E_g = 3.56$ eV; 9 — (ZnS)(Ag₂S)_{0.10}, $E_g = 2.06$ eV; (b) измерения на спектрофотометре FS-5; 10 — (ZnS)(Ag₂S)_{0.25}, $E_g = 0.94$ eV; 11 — (ZnS)(Ag₂S)_{0.50}, $E_g = 0.90$ eV. Нумерация соответствует таблице.

частицах по сравнению с крупнокристаллическим (bulk) ZnS могут быть неконтролируемые примеси (возможное слабое окисление поверхностного слоя наночастиц) [9].

Спектры оптического поглощения гетеронаноструктур (ZnS)(Ag₂S)_{0.025}, (ZnS)(Ag₂S)_{0.10}, (ZnS)(Ag₂S)_{0.25} и (ZnS)(Ag₂S)_{0.50}, построенные в координатах $[hvF(R)]^2 - hv$, показаны на рис. 7. К спектрам поглощения исследованных гетеронаноструктур проведены касательные, и величины E_g определены по точкам пересечения касательных с осью абсцисс $E = hv$. Край оптического поглощения в спектрах гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S (рис. 7) выражен менее четко, чем в случае нанопорошков ZnS. Это обусловлено наличием в гетеронаноструктурах второй фазы — сульфида серебра. Увеличение содержания Ag₂S в (ZnS)(Ag₂S)_x от $x = 0.025$ до $x = 0.50$ приводит к размытию края оптического поглощения и уменьшению эффективной оптической ширины щели E_g от 3.56 eV в гетеронаноструктуре (ZnS)(Ag₂S)_{0.025} до 0.90 eV в гетеронаноструктуре

(ZnS)(Ag₂S)_{0.50}. Это связано с сильным влиянием допирующих добавок на ширину запрещенной зоны наночастиц ZnS. В частности, допирование ZnS кадмием или серебром (создание гетероструктур ZnS/CdS, ZnS/Ag₂S) сопровождается значительным уменьшением величины E_g на 0.5–2.6 eV в зависимости от сорта и количества допирующей добавки [31,32]. Допирующие ионы работают как центры рекомбинации и сильно влияют на оптические свойства ZnS.

Измерения люминесцентных свойств нанопорошков ZnS с близким размером частиц 2, 2.5 и 4 nm в диапазоне от 410 до 820 nm при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda = 330$ nm (рис. 8) показали, что наноструктурированный сульфид цинка имеет спектр люминесценции с максимумом интенсивности около 430 nm, типичный для крупнокристаллического сульфида цинка [33]. Наблюдаемые спектры связаны с рекомбинацией носителей заряда с участием собственных и примесных дефектов, происходящей по донорно-акцепторному механизму. Та-

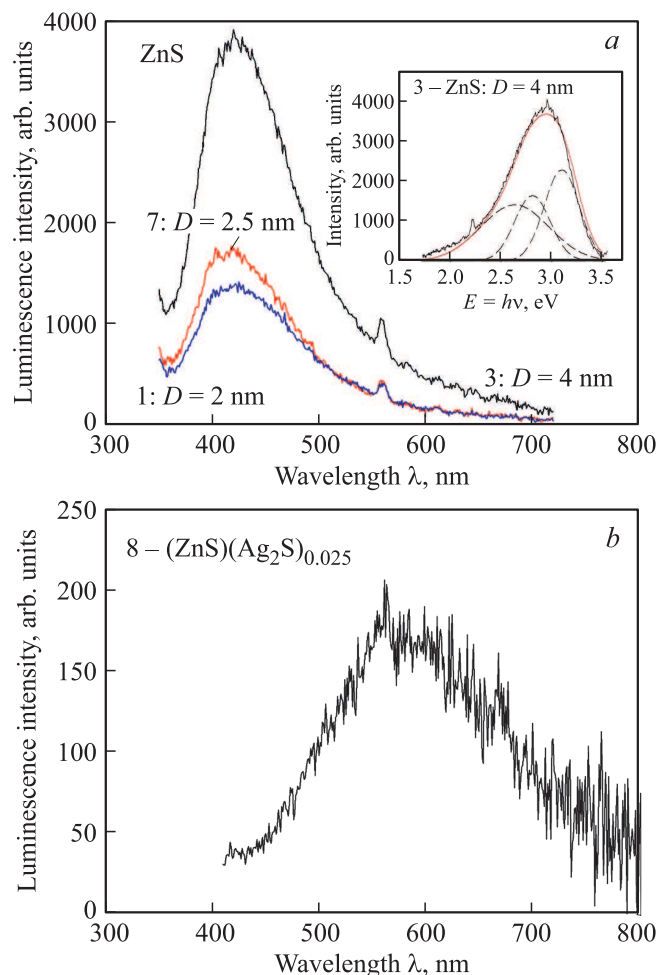


Рис. 8. Спектры люминесценции наноструктурированного сульфида цинка ZnS с разным размером частиц (1 — $D = 2$ nm; 3 — $D = 4$ nm; 7 — $D = 2.5$ nm) и гетеронаноструктуры 8 — (ZnS)(Ag₂S)_{0.025}. На вставке показана аппроксимация спектра люминесценции нанопорошка 3 сульфида цинка тремя гауссианами. Нумерация соответствует таблице.

ким дефектами могут быть различные неконтролируемые примеси и дефекты в катионной и анионной подрешетках. Заметное отличие в интенсивности люминесценции нанопорошков ZnS может быть связано с применением разных реагентов при синтезе (см. таблицу). Применение Na₃ Cit при синтезе (образец 3) способствует росту интенсивности люминесценции, тогда применение Trilon B заметно снижает интенсивность свечения (образец 7, синтез из реакционной смеси 7 с концентрацией Трилона Б, равной 3.125 mmol · l⁻¹). Нанопорошок ZnS, синтезированный без комплексообразователя (образец 1), имеет наименьшую интенсивность люминесценции.

Спектр люминесценции гетеронаноструктуры (ZnS)(Ag₂S)_{0.025}, полученной из реакционной смеси 8, представляет из себя широкий пик с максимумом около 580 nm. Интенсивность люминесценции гетеронаноструктуры заметно меньше таковой для наноструктурированного сульфида цинка. Существенное уменьшение интенсивности люминесценции гетеронаноструктуры по сравнению с ZnS обусловлено присутствием Ag₂S с узкой энергетической щелью 0.8–1.05 eV [4,5], который имеет сильные полосы поглощения в диапазоне люминесценции ZnS.

4. Заключение

Нанопорошок сульфида цинка был синтезирован химическим осаждением. Уменьшение размера наночастиц ZnS от 10 до 2 nm сопровождалось небольшим увеличением ширины запрещенной зоны E_g от 3.17 до 3.36 eV.

Гетеронаноструктуры ZnS/Ag₂S были синтезированы двухстадийным гидрохимическим осаждением. Осаждение ZnS на поверхность наночастиц Ag₂S приготовленного коллоидного раствора сульфида серебра привело к образованию гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S. Добавление к сульфиду цинка сульфида серебра и образование гетеронаноструктур приводит к гораздо большему изменению ширины запрещенной зоны: увеличение содержания Ag₂S в гетеронаноструктурах (ZnS)(Ag₂S)_x от $x = 0.025$ до $x = 0.50$ сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны E_g от ~ 3.56 до ~ 0.90 eV, а также ростом интенсивности полосы поглощения в инфракрасной области.

Наноструктурированный сульфид цинка имеет спектр люминесценции, типичный для крупнокристаллического сульфида цинка. Различие в интенсивности люминесценции нанопорошков ZnS с близким размером наночастиц связано с применением разных реагентов при синтезе. Существенное уменьшение интенсивности люминесценции гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S по сравнению с ZnS обусловлено присутствием Ag₂S, который имеет сильные полосы поглощения в диапазоне люминесценции ZnS.

Благодарности

Авторы благодарят А.В. Ищенко за помощь в измерении двух спектров диффузного отражения гетеронаноструктур с малым содержанием сульфида серебра в Научно-образовательном центре „Наноматериалы и нанотехнологии“ Уральского федерального университета.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

Список литературы

- [1] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg. *Progr. Mater. Sci.* **56**, 2, 175 (2011).
- [2] X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen, G. Shen. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **38**, 1, 57 (2013).
- [3] A. Tang, Yu. Wang, H. Ye, C. Zhou, C. Yang, X. Li, H. Peng, F. Zhang, Y. Hou, F. Teng. *Nanotechnology* **24**, 35, 355602 (2013).
- [4] C. Cui, X. Li, J. Liu, Y. Hou, Y. Zhao, G. Zhong. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 1, 431 (2015).
- [5] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Mater. Chem. A* **5**, 34, 17676 (2017).
- [6] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties*. Springer Int. Publ. AG, Cham-Heidelberg-New York-Dordrecht-London (2018). 331 p.
- [7] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. *Russ. Chem. Rev.* **87**, 4, 303 (2018).
- [8] С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра*. Физматлит, М. (2018). 432 с.
- [9] S.I. Sadovnikov. *Russ. Chem. Rev.* **88**, 6, 571 (2019).
- [10] T. Kryshab, V.S. Khomchenko, J.A. Andraca-Adame, A.K. Savin, A. Kryvko, G. Juárez, R. Peña-Sierra. *J. Lumin.* **129**, 12, 1677 (2009).
- [11] X. Ma, J. Song, Z. Yu. *Thin Solid Films* **519**, 15, 5043 (2011).
- [12] H. Peng, B. Liuyang, Y. Lingjie, L. Jinlin, Y. Fangli, C. Yunfa. *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 9, 1047 (2009).
- [13] W.P. Lim, Z. Zhang, H.Y. Low, W.S. Chin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 42, 5685 (2004).
- [14] A.I. Kryukov, A.L. Stroyuk, N.N. Zin'chuk, A.V. Korzhak, S.Y. Kuchmii. *J. Mol. Catal. A* **221**, 1–2, 209 (2004).
- [15] S.I. Sadovnikov, E.A. Kozlova, E.Yu. Gerasimov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. *Int. J. Hydr. Energy* **42**, 40, 25258 (2017).
- [16] L. Liu, S. Hu, Y.-P. Dou, T. Liu, J. Lin, Y. Wang. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 1781 (2015).
- [17] C.H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono. *Nanotechnology* **18**, 48, 485202 (2007).

- [18] T.V. Butkhuzi, T.G. Tchelidze, E.G. Chikoidze, N.P. Kekelidze. *Phys. Status Solidi B* **229**, 1, 365 (2002).
- [19] H. Zhang, B. Wei, L. Zhu, J. Yu, W.-Sun, L. Xu *Appl. Surf. Sci.* **270**, 133 (2013).
- [20] X. Yang, H. Xue, J. Xu, X. Huang, J. Zhang, Y.-B. Tang, T.-W. Ng, H.-L. Kwong, X.-M. Meng, C.-S. Lee. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 12, 9078 (2014).
- [21] M. Karimipour, N. Moradi, M. Molaei. *J. Lumin.* **182**, 91 (2017).
- [22] S.I. Sadovnikov, A.V. Ishchenko, I.A. Weinstein. *J. Alloys Comp.* **831**, 154846 (2020).
- [23] R.G. Chaudhuri, S. Paria. *J. Phys. Chem. C* **117**, 4, 23385 (2013).
- [24] G. Murugadoss, R. Jayavel, M. Rajesh Kumar, R. Thangamuthu. *Appl. Nanosci.* **6**, 4, 503 (2016).
- [25] X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). ©2009 PANalytical B.V. Almedo. The Netherlands.
- [26] JCPDS card No. 005-0566.
- [27] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19, 12466 (2015).
- [28] P. Kubelka, F. Munk. *Ztschr. Techn. Physik* *11a*, 593 (1931).
- [29] J. Tauc. *Mater. Res. Bull.* **3**, 1, 37 (1968).
- [30] T.T.Q. Hoa, L.V. Vu, T.D. Canh, N.N. Long. *J. Phys.: Conf. Ser.* **187**, 012081 (2009).
- [31] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg. *Progr. Mater. Sci.* **56**, 175 (2011).
- [32] U. Jabeen S.M. Shah, N. Hussain, Fakhr-e-Alam, A. Ali, A. AKhan, S.U. Khan. *J. Photochem. Photobiol. A* **325**, 29 (2016).
- [33] M. Saleh, K.G. Lynn, L.G. Jacobsohn, J.S. McCloy. *J. Appl. Phys.* **125**, 7, 075702 (2019).

Редактор Ю.Э. Кутаев