

УДК 539-022.532: 661.847.511+546.654

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУР  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И СЕРЕБРА©2024 г. С. И. Садовников<sup>a,\*</sup>, С. В. Сергеева<sup>b</sup>, А. И. Гусев<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия<sup>b</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Гетеронанотруктуры  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  с  $x$  от 0.002 до 0.50 синтезированы методом гидрохимического соосаждения. Размер наночастиц  $\text{ZnS}$  в полученных гетеронанотруктурах составляет 2–4 нм. Отжиг синтезированных гетеронанотруктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  на воздухе при температуре от 25 до 530°C и более приводит к изменению их фазового состава вследствие окисления кубического сульфида цинка до гексагонального оксида цинка. Окисление начинается при температуре ~250°C, и содержание оксида цинка в них после отжига при 530°C достигает ~26–30 вес. %. Размер наночастиц образующегося  $\text{ZnO}$  составляет от 12 до 17–25 нм. Изучение окисления гетеронанотруктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  на воздухе показало, что первоначальная убыль массы, наблюдаемая при нагреве до ~120°C, обусловлена удалением адсорбированной влаги. Последующая потеря массы, происходящая при нагреве от ~250 до ~430–450°C, связана с началом окисления сульфида  $\text{ZnS}$  и образованием оксида  $\text{ZnO}$ . Наибольшая потеря массы наблюдается при нагреве от ~450 до ~580°C и обусловлена ростом содержания  $\text{ZnO}$ , частичным окислением серы и ее удалением в виде  $\text{SO}_2$ . Стадии окисления подтверждены наличием максимумов на температурных зависимостях ионных токов, соответствующих  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Изученные гетеронанотруктуры являются термически стабильными при нагреве до ~200–250°C.

**Ключевые слова:** сульфид цинка, сульфид серебра, химическое соосаждение, гетеронанотруктура, стабильность фазового состава, оксид цинка

DOI: 10.31857/S0044457X24050192, EDN: YEFOLY

## ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые сульфиды  $\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  широко используются в различных электронных устройствах, люминофорах и катализаторах [1–10]. Кубический (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфид цинка  $\alpha\text{-ZnS}$  является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g$  3.50–3.76 эВ [4]. Двумя основными модификациями сульфида серебра являются моноклинный (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , существующий при температуре ниже 180°C, и объемноцентрированный кубический (**ОЦК**) (пр. гр.  $I\bar{m}\bar{3}m$ ) аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , который существует в температурном интервале от 180 до 585°C. Ширина запрещенной зоны сульфида серебра со структурой акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  равна 0.9–1.1 эВ [3].

Изменение ширины запрещенной зоны сульфидов наблюдается при уменьшении размеров наночастиц и при создании сульфидных гетеронанотруктур [1, 4]. Более простым способом является получение полупроводниковых гетеронанотруктур,

состоящих из наночастиц сульфидов цинка и серебра. Ширина запрещенной зоны гетеронанотруктуры на основе  $\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  может меняться от 1.0 до 4.0 эВ, что позволяет варьировать положение края оптического поглощения от инфракрасного до ближнего ультрафиолетового диапазона [11].

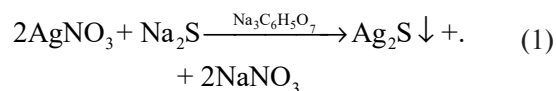
Термическая стабильность фазового состава гетеронанотруктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  имеет важное значение для их возможного применения. При нагреве гетеронанотруктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  может происходить окисление сульфидов. Поэтому для расширенного применения гетеронанотруктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  нужно знать, насколько стабилен их фазовый состав. В литературе сведения о термической стабильности гетеронанотруктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  отсутствуют.

В настоящей работе впервые изучена термическая стабильность состава сульфидных гетеронанотруктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  с разным относительным содержанием  $x$  сульфида серебра от 0.002 до 0.50, синтезированных с использованием разных наборов реагентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы реагентов для синтеза гетеронаноструктур сульфидов цинка и серебра готовили на высокочистой деионизированной воде как растворителе, которую получали с помощью системы Milli-Q Reference (Merck, Millipore). Удельное сопротивление воды составляло 18.2 МОм см, удельная электропроводность была ниже  $0.055 \text{ мкСм см}^{-1}$ , общее содержание органического углерода не превышало  $5\text{--}10 \text{ мкг л}^{-1}$ .

Произведения растворимости  $K_{\text{sp}}$  сульфидов  $\text{ZnS}$  ( $K_{\text{sp}} = 2.5 \cdot 10^{-22}$ ) и  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $K_{\text{sp}} = 6.3 \cdot 10^{-50}$ ) [12, 13] различаются очень сильно. Поэтому для получения гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  был использован двухстадийный синтез. Сначала химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  и сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  в присутствии цитрата натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = \text{Na}_3\text{Cit}$  синтезировали сульфид серебра. В водных растворах цитрат натрия может восстанавливать ионы  $\text{Ag}^+$  с образованием наночастиц металлического серебра [3, 14] и создавать цитратную оболочку на частицах  $\text{Ag}_2\text{S}$  [3, 15]. Поэтому для получения коллоидных растворов сульфида серебра без примеси  $\text{Ag}$  и без цитратной оболочки использовали реакционные смеси с небольшим относительным избытком сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  и концентрацией  $\text{Na}_3\text{Cit}$  от 0.32 до  $2.0 \text{ ммоль л}^{-1}$ . Синтез коллоидного раствора  $\text{Ag}_2\text{S}$  проводили в темноте в нейтральной среде при pH 7 по следующей реакционной схеме:



Для синтеза гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  раствор сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  при постоянном перемешивании добавляли к водным растворам нитрата или сульфата цинка и полученный раствор  $\text{ZnS}$  смешивали с синтезированным коллоидным раствором сульфида серебра. Составы реакционных смесей приведены в табл. 1.

Осаждение сульфида цинка происходит по следующим реакционным схемам:



Концентрация  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  во всех реакционных смесях составляла  $50 \text{ ммоль л}^{-1}$ . В общем случае для синтеза отличие сульфата цинка от нитрата цинка связано с его вдвое меньшей растворимостью в воде, однако при использованных в настоящей работе малых концентрациях ( $50 \text{ ммоль л}^{-1}$ ) этих прекурсоров данное отличие несущественно.

Синтезированные порошки промывали методом декантации. Сушку синтезированных образцов проводили сублимационным методом в лиофильной сушилке Alpha 1–2 LDplus (Martin Christ) при температуре ледового конденсатора  $-55^\circ\text{C}$ . Синтезированные высушенные порошки сульфидных гетеронаноструктур хранили в эксикаторе Vacuum

**Таблица 1.** Состав реакционных смесей ( $\text{ммоль л}^{-1}$ ), состав  $x$  синтезированных гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  и период решетки  $a_{\text{B3}}$  сульфида цинка  $\text{ZnS}$  в полученных гетеронаноструктурах

| №   | Синтез $\text{ZnS}$ |                            |                       | Синтез $\text{Ag}_2\text{S}$ |                       |                         | Состав $x$ гетеронаноструктур $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$ | $a_{\text{B3}}$ , нм |
|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------|
|     | $\text{ZnSO}_4$     | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Na}_2\text{S}$ | $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$   | $\text{Na}_2\text{S}$ | $\text{Na}_3\text{Cit}$ |                                                                     |                      |
| 1   | —                   | 50                         | 50                    | 0.2                          | 0.1                   | 1.0                     | 0.002                                                               | 0.5359               |
| 2   | 50                  | —                          | 50                    | 0.4                          | 0.2                   | 1.0                     | 0.004                                                               | 0.5305               |
| 3   | 50                  | —                          | 50                    | 0.6                          | 0.3                   | 1.0                     | 0.006                                                               | 0.5372               |
| 4   | 50                  | —                          | 50                    | 0.8                          | 0.4                   | 0.32                    | 0.008                                                               | 0.5358               |
| 5   | 50                  | —                          | 50                    | 1.0                          | 0.5                   | 0.4                     | 0.01                                                                | 0.5374               |
| 6   | —                   | 50                         | 50                    | 2.5                          | 1.25                  | 0.8                     | 0.025                                                               | 0.5388               |
| 7   | 50                  | —                          | 50                    | 3.0                          | 1.5                   | 1.2                     | 0.03                                                                | 0.5404               |
| 8   | —                   | 50                         | 50                    | 5.0                          | 2.5                   | 2.0                     | 0.05                                                                | 0.5435               |
| 9*  | —                   | 50                         | 50                    | 10.0                         | 5.0                   | 4.0                     | 0.10                                                                | 0.5387               |
| 10* | —                   | 50                         | 50                    | 50.0                         | 25.0                  | 10.0                    | 0.50                                                                | 0.5398               |

\* Параметры решетки моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , дифракционные отражения которого наблюдаются на рентгенограммах синтезированных гетеронаноструктур 220 и 227:  $a = 0.4220 \text{ нм}$ ,  $b = 0.621 \text{ нм}$ ,  $c = 0.9531 \text{ нм}$ ,  $\beta = 125.43^\circ$ .

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

Осажденные сульфидные порошки и те же порошки после отжига исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении при комнатной температуре. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов  $2\theta = 20^\circ\text{--}95^\circ$  с шагом  $D(2\theta) = 0.02^\circ$  и временем сканирования 10 с в каждой точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных сульфидных порошков проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [16]. Дифракционные отражения всех нанопорошков значительно уширены вследствие малого размера частиц. Размер  $D$  наночастиц ZnS,  $\text{Ag}_2\text{S}$  и ZnO определяли по уширению соответствующих дифракционных отражений, используя зависимость приведенного уширения  $[\beta(2\theta)\cos\theta]/l$  отражений ( $hkl$ ) от вектора рассеяния  $s = (2\sin\theta)/\lambda$  [17–20].

Окисление образцов гетеронаноструктур изучали на термоанализаторе Netzsch STA 449C Jupiter, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C A olos. Измерения проводили методами совмещенной термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в алундовых тиглях без крышек в условиях непрерывного нагрева образцов массой около 8.5 мг до  $700^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}$  в потоке ( $30\text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ ) синтетического воздуха (79%  $\text{N}_2 + 21\% \text{O}_2$ ). Для определения численных значений температур использовали стандартные функции и настройки программного пакета Netzsch Proteus Thermal Analysis. Точность измерения температуры составляла не менее  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Анализ состава газов, образующихся в ходе нагрева образцов, проводили с учетом массовых чисел, характерных для воды и оксидов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ .

Микроструктуру, размер частиц и элементный химический состав сульфидных гетеронаноструктур изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher, USA), позволяющем получать прямые изображения микроструктуры наночастиц с разрешением по решетке до 0.07 нм и изображения в режиме HAADF-STEM, а также проводить EDX картирование с определением позиций тяжелых и легких элементов. Для этого сульфидные порошки диспергировали в полимерном клее Coat Quick™ “G” Grid Coating Pen и далее полимеризовали.

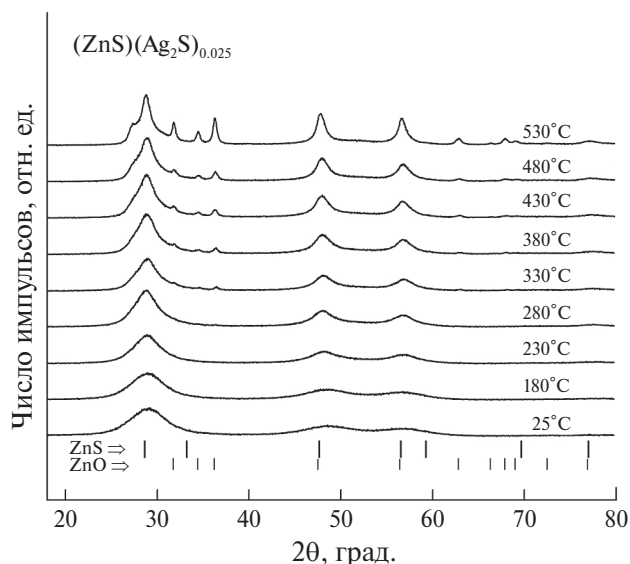
Микроструктуру поверхности образцов изучали также методом сканирующей электронной микро-

скопии (СЭМ) на электронном микроскопе Carl Zeiss EVO40 с приставкой для энерго-дисперсионного анализа фирмы EDAX. Синтезированные сульфидные порошки прессовали с тонкодисперсным медным порошком. После этого поверхность полученных образцов шлифовали для проведения энерго-дисперсионного анализа. Съемку образцов проводили в режиме обратноотраженных электронов. Ускоряющее напряжение при съемке составляло 20 кэВ.

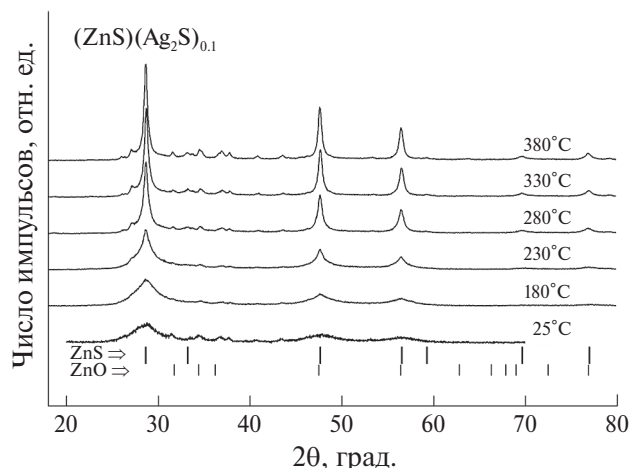
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры отжига на изменение рентгенограмм гетеронаноструктур 6-(ZnS)( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) $_{0.025}$ , 9-(ZnS)( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) $_{0.10}$  и 10-(ZnS)( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) $_{0.50}$  с разным содержанием сульфида серебра показано на рис. 1, 2 и 3, соответственно (здесь и далее цифры перед составами гетеронаноструктур соответствуют номерам этих гетеронаноструктур в табл. 1).

Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 6 при отжиге в потоке синтетического воздуха в интервале температур от 25 до  $530^\circ\text{C}$  представлено на рис. 1. На рентгенограмме исходной гетеронаноструктуры при комнатной температуре  $25^\circ\text{C}$  наблюдаются только сильно уширенные дифракционные отражения кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида ZnS со структурой сфалерита. Судя по величине уширения, размер  $D$  наночастиц в исходной гетеронаноструктуре 6 равен 2.4 нм. Размер частиц сохраняется практически неизменным при отжиге вплоть до

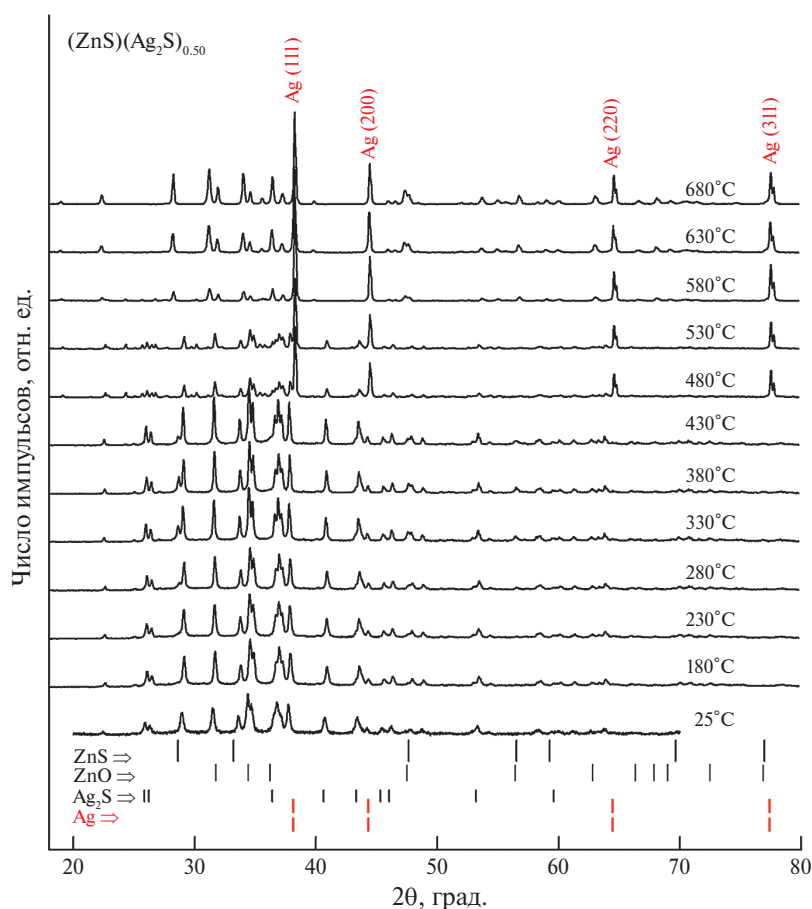


**Рис. 1.** Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 6 в результате отжига на воздухе при температуре от 25 до  $530^\circ\text{C}$ . Длинные и короткие штрихи показывают положения отражений кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида цинка ZnS и гексагонального (пр. гр.  $P6_3mc$ ) оксида цинка ZnO, соответственно.



**Рис. 2.** Влияние температуры отжига от 25 до 380°C на рентгенограммы гетеронаноструктуры 9. Длинные и средние штрихи показывают положения отражений кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида цинка ZnS и гексагонального (пр. гр.  $P6_3mc$ ) оксида цинка ZnO, соответственно.

температуры 280°C и составляет 2.6 нм. Повышение температуры отжига до 280 и 330°C приводит к росту интенсивности отражений сульфида цинка. Окисление гетеронаноструктуры 6 с образованием гексагонального оксида ZnO начинается при температуре отжига 330°C, когда на рентгенограмме появляется слабое дифракционное отражение (101)ZnO (рис. 1). Размер наночастиц ZnS при 330°C равен 3.6 нм, содержание ZnO составляет 1–2 вес.%. При дальнейшем повышении температуры отжига количество дифракционных отражений оксида цинка и их интенсивность растут. Проведенный количественный анализ и сравнение с данными [21–25] показали, что рентгенограммы при температуре отжига  $t > 280^\circ\text{C}$  наряду с дифракционными отражениями кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида цинка ZnS содержат набор дифракционных отражений гексагонального (пр. гр.  $P6_3mc$ ) оксида цинка ZnO. Содержание ZnO в гетеронаноструктуре 6 после нагрева на воздухе при 380, 430, 480 и 530°C равно



**Рис. 3.** Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 10 в результате отжига на воздухе при температуре от 25 до 680°C. Длинные, средние и короткие штрихи показывают положения отражений кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида цинка ZnS, гексагонального (пр. гр.  $P6_3mc$ ) оксида цинка ZnO и моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\text{Ag}_2\text{S}$ , соответственно. Пунктирные красные штрихи показывают положение отражений металлического кубического (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) серебра Ag.

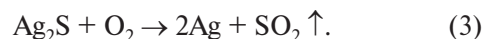
2–3, 9–12, ~14 и ~26 вес. % соответственно. Размер наночастиц ZnS при температурах 380, 430 и 480°C остается неизменным и составляет ~3.6 нм, и только после нагрева при 530°C достигает 3.8–6.0 нм. Размер наночастиц образующегося ZnO при температурах 430, 480 и 530°C равен 13, 15 и 16 нм. Дифракционные отражения сульфида серебра (моноклинного акантита или кубического аргентита) отсутствуют вследствие малого содержания Ag<sub>2</sub>S в гетеронаноструктуре 6.

Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 9-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.10</sub> в результате отжига на воздухе при температуре до 380°C показано на рис. 2. Размер наночастиц ZnS в исходной гетеронаноструктуре 9 равен ~3–4 нм. Рост температуры отжига сопровождается увеличением интенсивности дифракционных отражений вследствие роста частиц кубического сульфида ZnS и появлением отражений гексагонального оксида ZnO. Размер наночастиц ZnS после нагрева этой гетеронаноструктуры на воздухе при 330 и 380°C составляет 15–20 и 17–24 нм. Окисление гетеронаноструктуры 9 с образованием оксида цинка начинается при 280°C.

Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 10-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.50</sub> в результате отжига на воздухе при температуре до 680°C показано на рис. 3. Заметим, что рентгенограммы образцов, отожженных при температуре 180–680°C, зарегистрированы при комнатной температуре. Вследствие большого содержания сульфида серебра исходная гетеронаноструктура 10 наряду с дифракционными отражениями кубического ZnS содержит дифракционные отражения моноклинного (пр. гр. *P2<sub>1</sub>/c*) акантита α-Ag<sub>2</sub>S (при 25, 180, 230, 280, 330, 380 и 430°C). Дифракционные отражения ОЦК аргентита β-Ag<sub>2</sub>S, равновесного при температуре 330°C и более, не наблюдаются, так как переход акантит ↔ аргентит является обратимым. В результате этого после охлаждения отожженных образцов видны лишь отражения моноклинного акантита, являющегося равновесной низкотемпературной фазой сульфида серебра. Окисление гетеронаноструктуры 10 с образованием гексагонального (пр. гр. *P6<sub>3</sub>mc*) оксида цинка ZnO начинается при 280°C.

Сульфид серебра β-Ag<sub>2</sub>S при температуре 480°C и выше в результате нагрева на воздухе разлагается с выделением металлического кубического (пр. гр. *F43m*) серебра Ag с периодом решетки  $a_{\text{Ag}} = 0.40858$  нм (рис. 3). Это обусловлено спецификой сульфида серебра по сравнению с другими сульфидами, а именно его стабильностью к окислению, так как Ag<sub>2</sub>S при нагреве на воздухе до температуры ~480°C не взаимодействует с кислородом. В результате про-

каливания на воздухе при температуре > 480°C сульфид серебра разлагается с выделением металлического серебра и серы, которая окисляется до газообразного диоксида серы (сернистого газа):



В результате на рентгенограмме гетеронаноструктуры 10 при температуре 480°C и выше присутствуют дифракционные отражения кубического сульфида ZnS, гексагонального оксида ZnO и кубического серебра Ag.

Подобное самопроизвольное выделение серебра в виде вискерсов (усов) при нагреве Ag<sub>2</sub>S до 530–630°C было отмечено в работе [26]. Появление усов серебра на поверхности прессованной таблетки α-Ag<sub>2</sub>S, нагретой на воздухе до ~300°C, наблюдали в работе [27].

На рис. 4 показано ПЭМ изображение гетеронаноструктуры 9-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.10</sub> в режиме HAADF-STEM и распределение элементов Ag, Zn и S в ней. Гетеронаноструктура 9 представляет собой нанокристаллическую матрицу из частиц сульфида цинка, допированную наночастицами сульфида серебра. Размер наночастиц ZnS и Ag<sub>2</sub>S составляет около 4–6 и 10–12 нм, соответственно. Содержание элементов Ag, Zn и S в этой синтезированной гетеронаноструктуре равно ~19.9, ~68.4 и ~11.6 ат. % соответственно. В гетеронаноструктуре важная роль принадлежит границе раздела (интерфейсу) между сульфидами серебра и цинка. В общем случае свойства гетеронаноструктур сильно зависят от структуры границ раздела [28]. Моделирование границы раздела между ZnS и Ag<sub>2</sub>S [29] показало, что наиболее энергетически выгодным является образование гетеронаноструктур (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub>, в которых граница раздела образована плоскостью (*hk0*) сульфида ZnS и плоскостью (*hk* 0.4123) кубического сульфида Ag<sub>2</sub>S. На этой границе наблюдаются наименьшие деформационные искажения. Межфазная энергия границ раздела в гетеронаноструктуре (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.1</sub> равна ~2.5 Дж · м<sup>-2</sup>.

Микроструктуру образцов гетеронаноструктур (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> изучали методом СЭМ на электронном микроскопе Carl Zeiss EVO40 в режиме обратноотраженных электронов. Элементный состав определяли с помощью приставки для энергодисперсионного анализа фирмы EDAX. На рис. 5 как пример показано изображение шлифованной поверхности гетеронаноструктуры 5-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.01</sub> с выделенным участком 450, на котором выполнен EDX-анализ состава. Содержание Zn, Ag, S и O на выделенном участке составляет 79.5, 2.3, 1.0 и 17.2 вес. %. (или 51.9, 0.9, 1.3 и 45.9 ат.%), соответственно. Высокое содержание кислорода и малое содержание серы

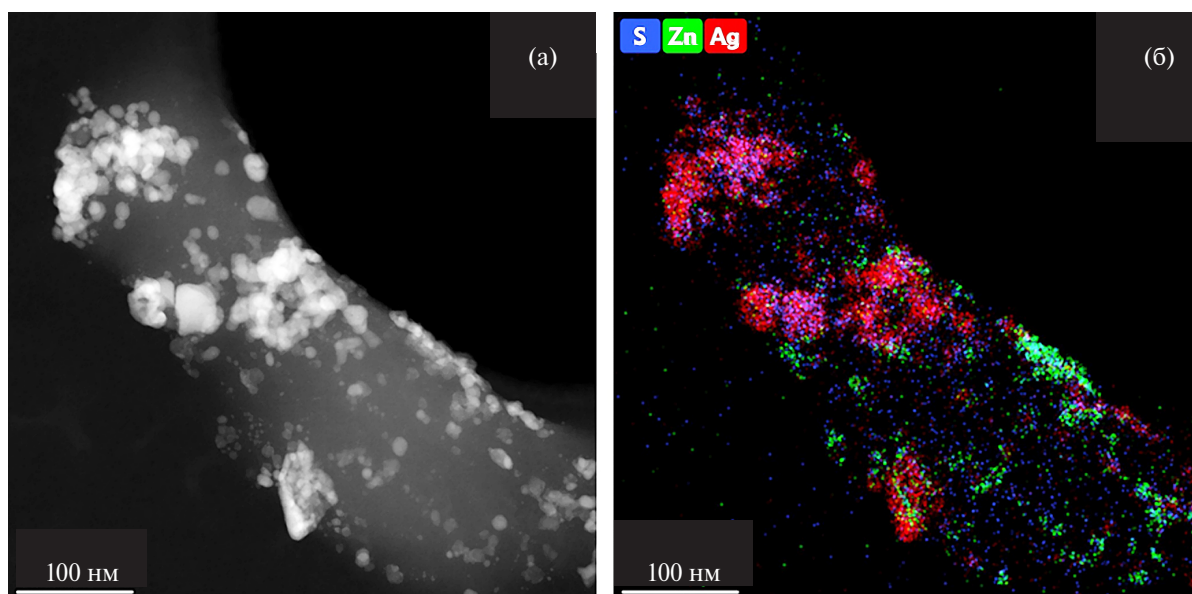


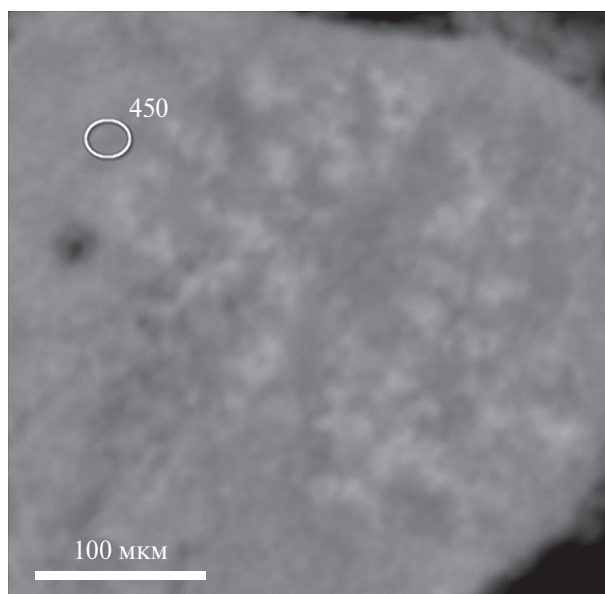
Рис. 4. ПЭМ изображение синтезированной гетеронаноструктуры 9 (а) и распределение цинка, серебра и серы в ней (б).

обусловлены окислением поверхности образца при шлифовке. Соотношение содержаний Zn и Ag составляет 1:0.017, что почти совпадает с заданным при синтезе соотношением 1:0.02.

На рис. 6 показана поверхность гетеронаноструктуры 7-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.03</sub> с точками 6, 7 и 8, в которых выполнен элементный EDX-анализ состава (табл. 2). Соотношение атомных содержаний Zn и Ag в точке 6 составляет 1:0.07, что очень близко к заданному при синтезе соотношению содержаний Zn и Ag в гетеронаноструктуре 7, равному 1:0.06. Соотношения содержаний Zn и Ag в точках 7 и 8 равны 0.085 и 0.087, соответственно, что также близко к соотношению 1:0.06, заданному при синтезе этой гетеронаноструктуры. Состав в точках 1–4 не обсуждается, т. к. эти точки относятся к шлифовочному материалу и в своем составе не содержат серебра, цинка и серы.

Таким образом, электронно-микроскопические и энергодисперсионные исследования гетеронаноструктур (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> подтверждают их состав.

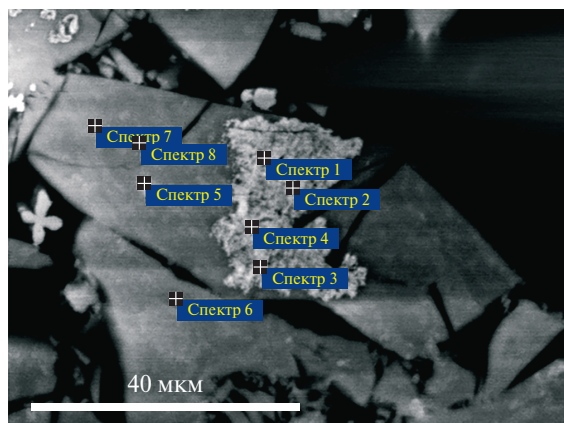
Преобразования, происходящие при нагреве на воздухе и вызванном этим окислении гетеронаноструктур (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> были изучены методом ДТА-ДТГ. На рис. 7 как пример показаны температурные зависимости ионного тока  $I_{\text{ion}}$  и зависимости ДТА-ДТГ, измеренные при нагреве на воздухе гетеронаноструктуры 10-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.05</sub> до 700°C. На кривой ДСК при 106°C выявлен эффект, связанный с удалением 3–4 вес. % адсорбированной воды. Испарение воды подтверждается наличием максимума при ~117°C на температурной зависимости ионного тока для массового числа 18, соответствующего H<sub>2</sub>O [30].



(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.01</sub>



Рис. 5. СЭМ изображение микроструктуры шлифованной поверхности гетеронаноструктуры 5 с выделенным участком 450, на котором выполнен EDX-анализ состава.



| Спектр | Содержание (вес. %): | S     | Zn    | Ag   |
|--------|----------------------|-------|-------|------|
| 6      |                      | 30.25 | 62.61 | 7.13 |
| 7      |                      | 30.32 | 61.24 | 8.45 |
| 8      |                      | 29.62 | 61.63 | 8.75 |

Рис. 6. Микроструктура поверхности гетеронаноструктуры 7 и элементный EDX-анализ в точках 6, 7 и 8.

Таблица 2. Анализ состава поверхности гетеронаноструктуры 7- $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.03}$  в точках 6, 7 и 8 (по рис. 6)

| Точка | Содержание элементов в точках гетеронаноструктуры 7, вес. %/ат. % |          |            |
|-------|-------------------------------------------------------------------|----------|------------|
|       | Zn                                                                | Ag       | S          |
| 6     | 62.61/48.6                                                        | 7.13/3.4 | 30.25/48.0 |
| 7     | 61.28/47.2                                                        | 8.45/4.0 | 30.82/48.3 |
| 8     | 61.63/48.4                                                        | 8.75/4.2 | 29.62/47.5 |

При нагреве гетеронаноструктуры начало окисления зафиксировано на кривой ДСК при 254°C. Оно обусловлено снижением массы образца и появлением небольшого экзотермического эффекта, сопровождающегося выделением  $\text{SO}_2$ . Это можно объяснить не только частичной возгонкой образовавшегося  $\text{ZnO}$ , но и продолжением процесса окисления  $\text{ZnS}$ , что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Экзотермический эффект, выявленный на кривой ДСК при 401°C, соответствует выделению  $\text{CO}_2$  вследствие окисления цитратного углерод-содержащего радикала до углекислого газа. Свидетельством этого служит максимум при 388°C, наблюдаемый на температурной зависимости ионного тока для массового числа 44, соответствующего  $\text{CO}_2$  (рис. 7). Потеря массы, происходящая при нагреве образца до ~430–450°C, связана с началом окисления сульфида  $\text{ZnS}$  и появлением оксида  $\text{ZnO}$ , имеющего меньшую молекулярную массу по сравнению с  $\text{ZnS}$ . Наибольшая потеря массы, составляющая около 12%, наблюдается при нагреве от ~500 до ~580°C и обусловлена ростом содержания  $\text{ZnO}$  и частичным окислением серы, которая удаляется в виде газообразного диоксида  $\text{SO}_2$ . Экзотермический эффект на кривой ДСК с максимумом при 581°C коррелирует с выделением  $\text{SO}_2$  в газовую фазу и продолжением окисления гетеронаноструктуры. Выделение  $\text{SO}_2$  подтверждается наличием максимумов при ~400 и ~578°C на температурной зависимости ионного тока для массового числа 64, соответствующего  $\text{SO}_2$ . Частичное окисление серы и удаление

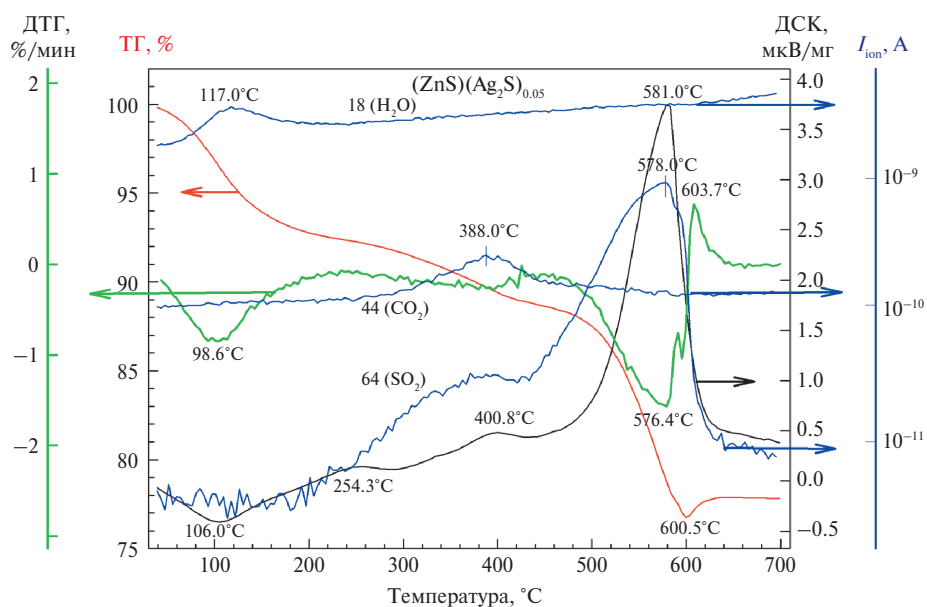


Рис. 7. ДТА-ДТГ зависимости, измеренные при нагреве на воздухе гетеронаноструктуры 8, и анализ выделяющихся газов. Максимумы, наблюдаемые на температурных зависимостях ионного тока  $I_{\text{ion}}$  при ~117, ~388 и ~370–400°C, обусловлены выделениями водяного пара  $\text{H}_2\text{O}$  и газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ , соответственно.

ее в виде  $\text{SO}_2$  установлено ранее при окислении нанопорошков сульфида серебра [31, 32] и сульфида цинка [33–35].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гидрохимического соосаждения синтезированы гетеронаноструктуры  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  с разным содержанием  $x$  сульфида серебра от 0.002 до 0.50. Размер наночастиц  $\text{ZnS}$  в синтезированных гетеронаноструктурах составляет от 2 до 4 нм. Впервые изучена термическая стабильность фазового состава сульфидных гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$ . Отжиг синтезированных гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  на воздухе при температуре от 25 до  $530^\circ\text{C}$  и более приводит к изменению их фазового состава вследствие окисления кубического сульфида цинка до гексагонального оксида цинка и к увеличению размера наночастиц  $\text{ZnS}$  до 4–6 нм. Окисление гетеронаноструктур начинается при температуре  $280\text{--}330^\circ\text{C}$ , и содержание оксида цинка в них при температуре отжига  $530^\circ\text{C}$  достигает  $\sim 26\text{--}30$  вес. %. Размер наночастиц образующегося  $\text{ZnO}$  зависит от состава исходных гетеронаноструктур и при температурах отжига 380 и  $430^\circ\text{C}$  составляет от 12 до 17–24 нм и от 13 до 25–30 нм.

Электронно-микроскопическое изучение микроструктуры и энергодисперсионный анализ полученных гетеронаноструктур подтвердили соответствие их состава по соотношению  $\text{Zn}$  и  $\text{Ag}$  составу, заданному при синтезе.

Убыль массы, наблюдаемая при нагреве до  $\sim 120^\circ\text{C}$ , обусловлена удалением из образцов адсорбированной влаги, что подтверждается наличием максимума на температурной зависимости ионного тока, соответствующего  $\text{H}_2\text{O}$ . Изучение окисления гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  на воздухе методом ДТА–ДТГ показало, что окисление начинается при  $\sim 250^\circ\text{C}$ . Наибольшая потеря массы, составляющая около 12%, наблюдается при нагреве от  $\sim 450$  до  $\sim 580^\circ\text{C}$  и обусловлена ростом содержания  $\text{ZnO}$ , частичным окислением серы и ее удалением в виде  $\text{SO}_2$ . Это подтверждается наличием максимумов при  $\sim 400$  и  $\sim 578^\circ\text{C}$  на температурной зависимости ионного тока, соответствующего  $\text{SO}_2$ .

В целом проведенное изучение гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  позволяет считать, что они являются термически стабильными при нагреве до  $\sim 200\text{--}250^\circ\text{C}$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Е. Ю. Герасимову за помощь в ПЭМ исследовании.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10101-П, <https://rscf.ru/project/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. // *Progr. Mater. Sci.* 2011. V. 56. № 2. P. 175.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>
2. 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>
3. Садовников С.И., Ремпель А.А., Гусев А.И. // *Усп. химии.* 2018. Т. 87. № 4. С. 303.
4. Sadovnikov S.I. // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 6. P. 571.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4867>
5. 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>
6. Hasegawa T., Terabe K., Tsuruoka T., Aono M. // *Advanc. Mater.* 2012. V. 24. № 2. P. 252.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201102597>
7. Yang H.-Y., Zhao Y.-W., Zhang Z.-Y., Xiong H.-M., Yu S.-N. // *Nanotechnology.* 2013. V. 24. № 5. P. 055706.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/5/055706>
8. 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>
9. 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>
10. 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>
11. Садовников С.И., Ищенко А.В., Вайнштейн И.А. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 9. С. 1183.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20090147>
12. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии.* М.: Химия, 1967. 448 с.

13. *Patnaik P.* Dean's Analytical Chemistry Handbook. New York: McGraw-Hill, 2004. 1280 p.
14. *Lee P.C., Meisel D.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 17. P. 3391.  
<https://doi.org/10.1021/j100214a025>
15. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Rempel A.A.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 642. P. 17.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.004>
16. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). Netherlands.
17. *Scherrer P.* // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. V. 2. P. 98–100.
18. *Криволаз М. А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
19. *Hall W.H.* // Proc. Phys. Soc. London. 1949. Sect.A. V. 62. Part 11. № 359A. P. 741.  
<https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/11/110>
20. *Williamson G.K., Hall W.H.* // Acta Metallurg. 1953. V. 1. № 1. P. 22.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
21. JCPDS card No. 005-0566
22. *Van Aswegen J.T.S., Verleger H.* // Die Naturwissenschaften. 1960. V. 47. № 6. P. 131.  
<https://doi.org/10.1007/BF00628510>
23. *McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H. et al.* // Powder Diffraction. 1986. V. 1. № 2. P. 64.  
<https://doi.org/10.1017/S0885715600011593>
24. JCPDS card No. 36-1451
25. *Xu Y.N., Ching W.Y.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 7. P. 4335.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4335>
26. *Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdzeszynski Z.* // Powder Diffraction. 2011. V. 26. № 2. P. 114.  
<https://doi.org/10.1154/1.3583564>
27. *Corish J., O'Brian C.D.* // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. № 3. P. 252.  
<https://doi.org/10.1007/BF00550020>
28. *Bärtsch M., Niederberger M.* // ChemPlusChem. 2017. V. 82. № 1. P. 42.  
<https://doi.org/10.1002/cplu.201600519>
29. *Sadovnikov S.I.* // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2022. V. 148. № 10. P. 106766.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106766>
30. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69.  
<https://doi.org/10.18434/T4D303>
31. *Živković D., Sokić M., Živković Ž., Manasijević D., Lj. Balanović L., Štrbac N., Čosović V., Boyanov B.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 111. № 2. P. 1173.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-012-2300-z>
32. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 131. № 2. P. 1155.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6691-8>
33. *Fu Q.-S., Xue Y.-Q., Cui Z.-X., Wang M.-F.* // J. Nanomater. (Hindawi). 2014. V. 2014. P. 856489.  
<https://doi.org/10.1155/2014/856489>
34. *Klyushnikov A.M., Pikalov S.M., Gulyaeva R.I.* // Chim. Techno Acta. 2023. V. 10 № 2. P. 202310202.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.2.02>
35. *Садовников С.И., Сергеева С.В.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 444.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601936>

## THERMAL STABILITY OF (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> HETERONANOSTRUCTURES OF ZINC AND SILVER SULFIDES

S. I. Sadovnikov<sup>a,\*</sup>, S. V. Sergeeva<sup>b</sup>, A. I. Gusev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, 620990 Russia*

<sup>b</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, 620016 Russia*

\*e-mail: [sadovnikov@ihim.uran.ru](mailto:sadovnikov@ihim.uran.ru)

Heteronanostructures (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> with *x* from 0.002 to 0.50 were synthesized by hydrochemical coprecipitation. The size of ZnS nanoparticles in the resulting heteronanostructures is 2–4 nm. Annealing of synthesized heteronanostructures (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> in air at temperatures from 25 to 530°C or more leads to a change in their phase composition due to the oxidation of cubic zinc sulfide to hexagonal zinc oxide. Oxidation begins at a temperature of ~250°C, and the zinc oxide content in them after annealing at 530°C reaches ~26–30 wt.%. The size of nanoparticles of the resulting ZnO ranges from 12 to 17–25 nm. A study of the oxidation of (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> heteronanostructures in air showed that the initial mass loss observed upon heating to ~120°C is due to the removal of adsorbed moisture. The subsequent weight loss that occurs upon heating from ~250 to ~430–450°C is associated with the onset of oxidation of ZnS sulfide and the formation of ZnO oxide. The greatest weight loss is observed upon heating from ~450 to ~580°C and is due to an increase in the ZnO content, partial oxidation of sulfur and its removal in the form of SO<sub>2</sub>. The oxidation stages are confirmed by the presence of maxima in the temperature dependences of ion currents corresponding to H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. The studied heteronanostructures are thermally stable when heated to ~200–250°C.

**Keywords:** zinc sulfide, silver sulfide, chemical coprecipitation, heteronanostructure, stability of phase composition, zinc oxide