

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-84-90>

УДК 538.9

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОПРОВОЛОК ZnS

А. Д. Акылбекова*, А. Ж. Мухатаева

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

**E-mail для контактов: aiman88_88@mail.ru*

Создание нанопористого слоя диоксида кремния в структуре a-SiO₂/Si-n было проведено облучением ионами ксенона на циклотроне, а затем химическим травлением водным раствором фтороводорода с добавлением палладия. Нанопоры в форме усеченных конусов имели диаметры от 486 до 509 нм. Далее нанопроволоки ZnS синтезированы методом электрохимического осаждения (ЭХО), в зависимости от напряжения на электродах электролитической ячейки и в результате получены нанопроволоки сульфида цинка с кубической структурой и пространственной группой симметрии F-43m (216). Для образца характерны плоскости (111), (200), (220), (331) (311) соответственно, что хорошо согласуется с кубической фазой ZnS. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) ZnS показала, что образовался полупроводник n-типа проводимости. Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) ZnS регистрировали на спектрофлуориметре CM 2203. Спектры ФЛ регистрировались в диапазоне от 250 нм до 450 нм при комнатной температуре. Спектры ФЛ осажденных преципитатов обнаруживают эмиссию в широком УФ-видимом диапазоне спектров. Видно, что спектры люминесценции имеют достаточно сложные компоненты и могут быть разделены на пять гауссовых кривых. Как видно спектр ФЛ осажденного ZnS состоит из полос при 3.15 эВ, 3.3 эВ, 3.4 эВ, 3.55 эВ и 3.73 эВ. Также анализ спектров энергодисперсионный анализ показал, что нанопроволоки ZnS состоят из Zn – 42,5% и S – 57,5%.

Ключевые слова: трековый темплэйт SiO₂/Si, электрохимическое осаждение, нанопроволоки ZnS, рентгено-структурный анализ, фотолюминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Современный прогресс в науке и технике основан на использовании электроники, компьютерных технологий, биомедицинских технологий и нанотехнологий. В последние десятилетия особое внимание исследователей привлекают наноматериалы и нанотехнологии, основанные на полупроводниковых сульфидах. Большое количество научных публикаций посвящено исследованию сульфидов металлов, что свидетельствует о растущем интересе к этим соединениям. Особо подробное изучение получил нанокристаллический ZnS, ZnS был широко изучен из-за его потенциального применения в плоскопанельных дисплеях, светоизлучающих диодах, инфракрасных окнах, электролюминесценции, датчиках, лазерах и фотокатализе благодаря разнообразию возможных структур и морфологий, а также превосходной химической и термической стабильности. [1].

Сульфид цинка (ZnS) является одним из первых открытых полупроводников. Еще в 1866 [2] году была экспериментально обнаружена люминесценция сульфида цинка, сначала применявшаяся для научных исследований, а затем нашла применение в практических целях. Широкая полоса пропускания сульфида цинка – от видимого света до инфракрасного излучения – делает его подходящим материалом для производства оптических приборов и устройств [3]. Благодаря этому свойству ZnS широко применяется в производстве оптических пленок, светодиодов, лазеров и других устройств, где требуется высокая прозрачность и низкая потеря энергии. Кроме того, ZnS имеет две распространенные фазы: (ZB) кубическая

обманка цинка (сфалерит) и (WZ) гексагональный вюрцит (рисунок 1). Фаза WZ имеет более высокую запрещенную зону 3.77 эВ [4], в то время как структура ZB – 3.72 эВ [5].

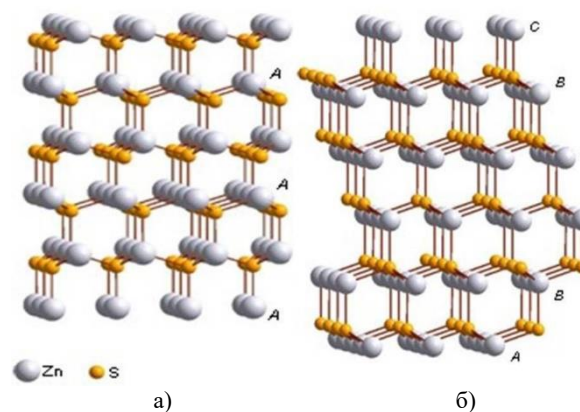


Рисунок 1. Кристаллические структуры кубического сфалерита (а) и гексагонального вюрцита (б) типа ZnS [6]

Широкий спектр применения наноструктуры ZnS и ее уникальные свойства делают ее незаменимой в научных исследованиях и инженерных разработках. Наноструктуры, такие как наночастицы, наностержни, нанопроволоки, наноленты, нанорешетки, наноленты, нанотрубки и другие, вызывают постоянный интерес благодаря своим фазовым свойствам и корреляции с микроструктурами. Получение различных наноструктур ZnS с использованием разных методов синтеза представлено в таблице 1.

Таблица 1. Различные методы получения ZnS

Наноструктура	Состав	Метод синтеза	Источник
Нанокристалл	ZnS	термическая реакция с ZnCl и S в олиеламинах	[7]
		растворный подход в среде полиола	[8]
		химическая реакция в некоординирующих растворителях	[9]
		термолиз Zn(еаn) ₂ , с ОА и TOP в качестве растворители-предшественники	[10]
Ядро/оболочка нанокристалла	CuInS ₂ /ZnS (оболочка)	двухстадийная процедура	[11]
	Mn-CdS/ZnS (оболочка)	трехступенчатый метод синтеза	[12]
	CdS/ZnS (оболочка)	двухступенчатая процедура	[13]
Полые нанокристаллы	ZnS	бактериально-шаблонный сонохимический маршрут	[14]
	ZnS	гидротермальный способ	[15]
	ZnS	гидротермальный способ	[16]
Допированные нанокристаллы	Mn-ZnS	метод металлоорганического и неорганического синтеза	[17]
	Mn-ZnS	растворный подход	[18]
	Co-ZnS	метод растворо-фазового термического разложения	[19]
Легированные нанокристаллы	Zn, Cd, -*S	растворно-химический путь	[20]
	Zn, Cd, *S	термолиз смеси Cd(еаn) ₂ и Zn(еаn) ₂	[21]
Гетероструктуры	Si-ZnS	двухстадийный процесс термического испарения	[22]
	ZnO-Zns	термическое испарение	[23]
	ZnS-Si	термическое совместное испарение	[24]
Нанопроволоки и нанострежы	порошок ZnS	термическое испарение	[25]
Нанопровод	фольга Zn, порошок S	термическое испарение	[26]
Наноболты	ZnS	термическое испарение, химическое осаждение из паровой фазы	[27–29]
	ZnS	химическое осаждение из паровой фазы	[30]

Целью наших исследований является синтезирование нанопроволок сульфида цинка (ZnS) методом электрохимического осаждения и изучение морфологических, структурных, люминесцентных и электрофизических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были применены самые современные аналитические методы, как сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ, флуоресцентная спектрофотометрия. Трековый шаблон получают облучением a-SiO₂/Si-n ионами Хе на циклотроне DC-60 (Астана, Казахстан). Морфология поверхности была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 7500 F. Для идентификации кристаллической структуры нанопроволок ZnS использовался рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE ECO с использованием рентгеновской трубки с Cu-анодом в диапазоне углов 2θ=40°–60° с шагом 0,01°. Для оптических свойств нанокристаллитов были измерены спектры фотолюминесценции при помощи спектрофлуориметра CM 2203. Для возбуждения ФЛ использовали излучение Хе-лампы. Спектры ФЛ регистрировались в диапазоне от 250 нм до 450 нм при комнатной температуре.

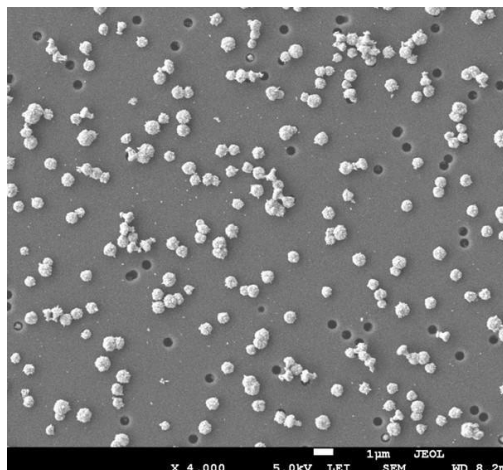
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наноккомпозитный материал на основе трековых темплэитов a-SiO₂/Si-n (аморфный SiO₂ на Si -n типа подложке) получают облучением ионами Хе с энергией 177 МэВ до флюенса 10⁸ см⁻² на циклотроне

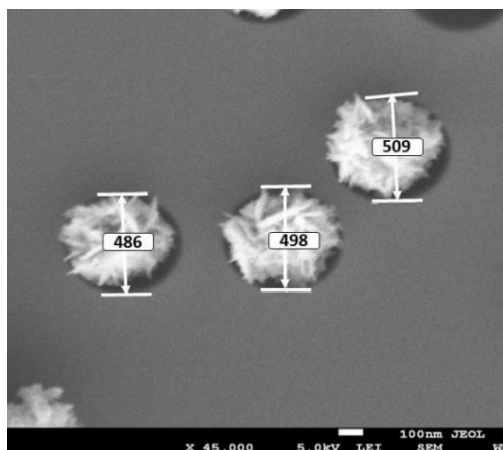
DC-60 (Астана, Казахстан). Для получения нанопористого слоя диоксида кремния в структуре a-SiO₂/Si-n проводилось химическое травление в 4% водном растворе фтороводорода, в состав травителя, также входил палладий массой 0,025 г, температура травления 20 °С в вытяжном шкафу. Перед травлением треков проводилась ультразвуковая очистка поверхности образцов в изопропанол в течение 10 минут в ультразвуковом очистителе 6.SB25-12DTS. Очиститель на двух частотах (25 kHz/40 kHz), обеспечивает интенсивную очистку поверхности образцов. После обработки фтороводородом образца промывают в деионизованной воде (18,2 МОм). Анализ нанопор после травления проводился на СЭМ JSM-7500F. В результате получены наноканалы в форме усеченных конусов. Контроль за формой и размерами нанопор осуществлялся временем травления. Варьируя время травления, удалось получить диаметры нанопор от 486 до 509 нм. Для проведения электрохимического осаждения требовались нанопоры различных диаметров.

ЭХО сульфид цинка в темплэйт a-SiO₂/Si-n проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 1,75 В, и pH=2, при комнатной температуре (20 °С). Для электрохимического осаждения была подготовлена специальная ячейка (бокс), в который ставится исследуемый образец и заливается приготовленный нами раствор для приготовления осаждения. Для осаждения создается конструкция, состоящая из деревянной подставки, медных электродов,

ячейки (бокс), раствора и резинки. Для проведения ЭХО использовали компьютер, источник тока HP 66312A и мультиметр 34401A Agilent (США). Электрохимическое осаждение сульфида цинка в трековом темплэйте α -SiO₂/Si-n проводили в электролите: хлорид цинка (ZnCl₂) – 1,72 г/л, тиомочевина (SC(NH₂)₂) – 1,53 г/л. Время осаждения – 10 минут. После осаждения образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F. На рисунке 2 приведены СЭМ-снимки образцов, полученные после ЭХО, показали, что заполнение нанопор составляет в среднем 88%.



а)



б)

Рисунок 2. СЭМ-снимки поверхности после ЭХО в течение 10 мин. при напряжении на электродах: $U=1,75$ В (а – поверхность образцов, б – диаметр образцов)

Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE ECO с использованием рентгеновской трубки с Cu-анодом в диапазоне углов $2\theta=40^\circ-60^\circ$ с шагом $0,01^\circ$. Используя программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC. EVA v.4.2 и международную базу данных ICDD PDF-2 была произведена идентификация фаз и исследования кристаллической структуры.

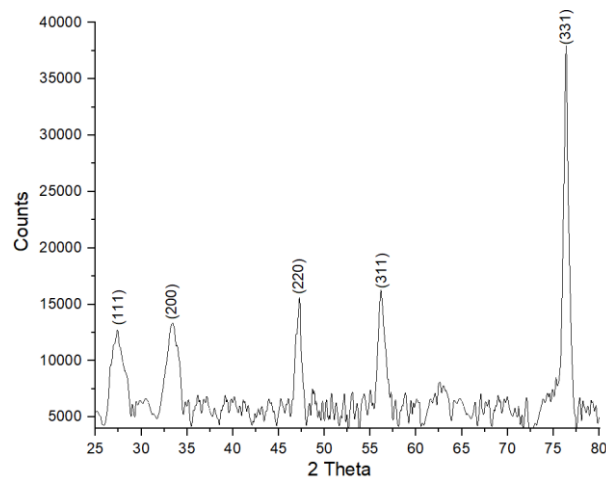


Рисунок 3. PCA преципитатов ZnS осажденных в α -SiO₂/Si-n темплэты при напряжении на электродах – 1,75 В.

Рентгеноструктурное исследование образцов показало создание монофазных нанопроволок ZnS с кубической кристаллической структурой и пространственной группой F-43m (216). На рисунке 3 представлены рентгеновские дифрактограммы исследованных образцов. В таблице 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа исследуемых образцов.

Согласно полученным данным, исследуемый образец представляет собой кристаллическую структуру с кубической фазой (сфалерит), пространственная сингония F-43m (216). Для образца характерны плоскости (111), (200), (220), (331), (311) соответственно, что хорошо согласуется с кубической фазой ZnS. На основании полученных рентгеновских дифракционных картин определены основные кристаллографические характеристики исследуемого образца [31]. Элементный анализ образцов проводился методом энергодисперсионного анализа (ЭДА), см. рисунок 4. Из анализа видно, что продукт является абсолютно чистым, и элементы соответствуют Zn и S. Нанопроволоки ZnS состоят на 42,5% из Zn и 57,5 % из S.

Таблица 2. Кристаллографические параметры нанопроволок ZnS

Тип структуры	Пространственная группа	(hkl)	$2\theta^\circ$	d, Å	L, нм	Параметр ячейки, Å	FWHM	V (Å ³)	ρ (г/см ³)
Кубическая	216: F-43m	(1,1,1)	27,4	3,26	139	5,43	0,4	159,98	4,047
		(2,0,0)	33,472	2,675			0,09		
		(2,2,0)	47,32	1,9193			0,93		
		(3,1,1)	56,15	1,6368			0,098		
		(3,3,1)	76,41	1,245			0,15		

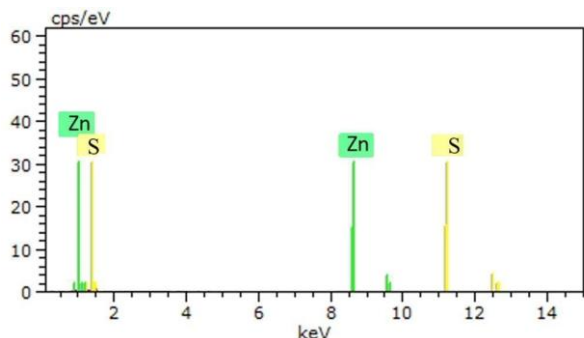


Рисунок 4. Спектроскопия энергодисперсионного анализа

Определение электрических свойств проводилось с использованием источника тока HP 66312A и мультиметра Agilent 34401A. Для получения ВАХ образцов был использован массив наноканалов размером 0,3 см. Медные электроды наносились термическим напылением, для обеспечения омичности контакта, повторяемости результатов и механическую устойчивость. Схема измерений ВАХ (рисунок 5) была следующей: образец с нанопреципитатами был помещен между двумя металлическими пластинами, при этом пластины перекрывались только в той части, где располагались наноканалы. Затем пластины были подключены к источнику тока в последовательном соединении с мультиметром. Для получения ВАХ была использована полиномиальная подгонка второго порядка.

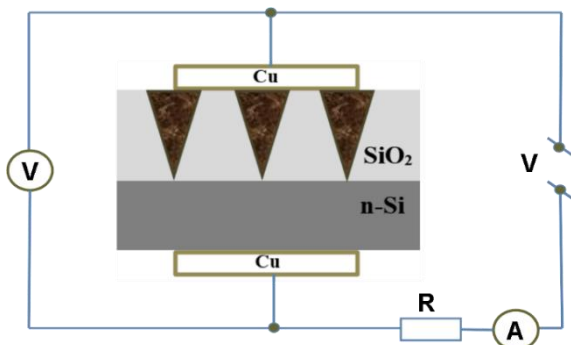


Рисунок 5. Схема измерения ВАХ

Полученная вольт-амперная характеристика (ВАХ) образца ZnS/SiO₂/Si, представлена на рисунке 6. Как показали исследования, прямые линии ВАХ при низких напряжениях смещения ($U < 1,5$ В) описываются экспоненциальной зависимостью. На гетеропереходах наблюдаются два участка с различными углами наклона к оси напряжения наблюдаются на гетеропереходах ВАХ, представленные в полулогарифмическом масштабе. В случае низких напряжений смещения ($U < 0,5$ В) угол наклона I - U -зависимостей уменьшается с ростом температуры измерения для всех исследуемых образцов. Эта особенность характерна для термоактивационных механизмов переноса заряда через гетеропереходы. И наоборот, независимость угла наклона ВАХ угла наклона к оси напряжения от температуры измерения, которая на-

блюдается при $U > 0,5$ В, характерна для нетепловых механизмов нетеплового переноса заряда через гетероструктуры [32].

На рисунке 6 видно, что ВАХ демонстрируют характеристики диода. Это означает, что с увеличением напряжения в прямом направлении ток растет экспоненциально. Проводимость обусловлена электронами из-за р-типа подложки кремния. Анализ ВАХ позволяет сделать вывод о преобладании электронного типа проводимости в структуре ZnS/SiO₂/Si.

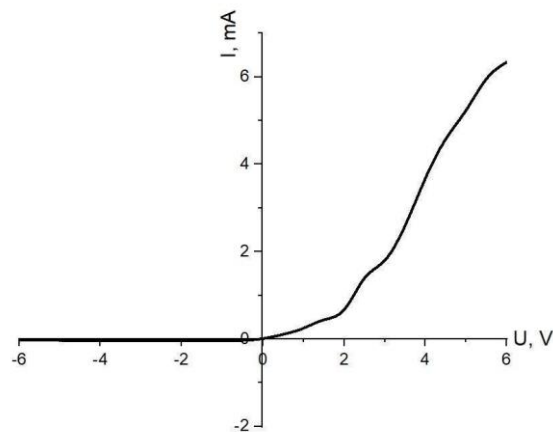


Рисунок 6. ВАХ ZnS после электрохимического осаждения

Мы рассчитали удельную проводимость массивов нанопроволок по формуле:

$$\sigma = \frac{dI}{dU} \frac{l}{A},$$

где l – длина нанопроволоки, примерно соответствующая толщине оксидного слоя 700 нм; A – площадь; dI/dU – тангенс угла наклона I – U .

Согласно структуре ВАХ (рисунок 6), дифференциальное сопротивление при прямом напряжении показано в таблице 3.

Таблица 3. Полученные результаты для нанопроволок ZnS

R	A	σ
8333 Ом	392500 нм ²	$21,4 \cdot 10^3$ Ом·см ⁻¹

Si-подложка для выращивания пленки SiO₂ имеет n-тип проводимостью. Исходя из ВАХ-анализа полученной структуры ZnS(ZB)/SiO₂/Si можно утверждать, что эта структура демонстрирует электронный р-n переходов.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ZnS были зарегистрированы на спектрофлуориметре CM 2203 с использованием излучения Хе-лампы с длиной волны 250 нм. Спектры ФЛ были зарегистрированы в диапазоне от 250 нм до 450 нм при комнатной температуре. Дифференциальный спектр ФЛ после ЭХО при 10 мин. представлен на рисунке 7.

Спектр ФЛ содержит различные спектральные полосы в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Пик при максимуме 3,15 эВ связан с вакансией серы и дефектами решетки межслоевой серы [33].

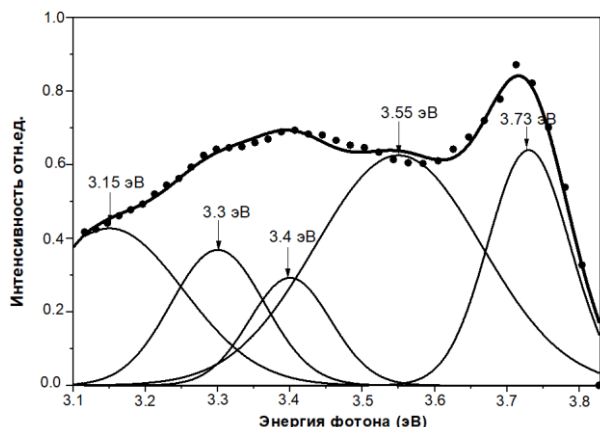


Рисунок 7. Дифференциальный спектры ФЛ после ЭХО при 1.75 В.

Максимумы при 3,3 эВ и 3,4 эВ связаны с межзельной эмиссией серы и цинка и рекомбинацией электронов на донорском уровне вакансий серы с дырками, захваченными на акцепторном уровне вакансий цинка [34, 35]. Эмиссионные пики в полосе при 3,55 эВ могут быть отнесены к различным точечным дефектам междоузельной серы [36], а пик при максимуме 3,73 эВ соответствует излучательной рекомбинации экситонов на нейтральном акцепторном участке [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты формирования наноразмерных кристаллов сульфида цинка, облученных ионами Хе с энергией 177 МэВ, в слоях диоксида кремния методом электрохимического осаждения. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура нанопроволок ZnS представляет собой кубическую обманку кристаллическую структуру с пространственной группой F-43m. Анализ спектров ЭДА показал, что нанопроволоки ZnS состоят на 42,5% из Zn и на 57,5% их S. ВAX структура ZnS с кристаллической структурой цинковой обманки (ZB) показало, что образовался полупроводник n-типа. Из полученных спектров фотолюминесценции (ФЛ) ZnS можно сделать вывод о наличии различных спектральных полос в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, связанных с различными дефектами и процессами в кристаллической структуре материала. Пики ФЛ при различных энергиях, такие как 3,15 эВ, 3,3 эВ, 3,4 эВ, 3,55 эВ и 3,73 эВ, указывают на различные механизмы рекомбинации электронно-дырочных пар и дефекты в решетке ZnS. Это подтверждает значимость изучения спектров ФЛ для понимания структуры и свойств полупроводникового материала. Дальнейшие исследования спектров ФЛ ZnS могут привести к расширению наших знаний о его электронных и оптических свойствах, что имеет важное значение для его потенциального применения в различных технологических областях.

Благодарности

Статья выполнена в рамках реализации научного проекта грантового финансирования молодых ученых по проекту «Жас Галым» на 2022–2024 годы Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан AP13268607 «Особенности формирования полупроводниковых наноструктур в трековом темплэйте SiO₂/Si».

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Fang X., Wu L., Hu L. ZnS nanostructure arrays: a developing material star // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23. – No. 5. – P. 585–598.
2. Bol, A. A., Ferwerda, J., Bergwerff, J. A., & Meijerink, A. Luminescence of nanocrystalline ZnS: Cu²⁺ // *Journal of Luminescence*. – 2002. – Vol. 99. – No. 4. – P. 325–334.
3. Peng, H., Liuyang, B., Lingjie, Y., Jinlin, L., Fangli, Y., & Yunfa, C. Shape-controlled synthesis of ZnS nanostructures: a simple and rapid method for one-dimensional materials by plasma // *Nanoscale research letters*. – 2009. – Vol. 4. – P. 1047–1053.
4. Chen H., Shi D., Qi J., Jia J., & Wang B. The stability and electronic properties of wurtzite and zinc-blende ZnS nanowires // *Physics Letters A*. – 2009. – Vol. 373. – No. 3. – P. 371–375.
5. Tran T.K., Park W., Tong W., Kyi M.M., Wagner B.K., & Summers C. J. Photoluminescence properties of ZnS epilayers // *Journal of applied physics*. – 1997. – Vol. 81. – No. 6. – P. 2803–2809.
6. Sadvnikov S. I. Synthesis, properties and applications of semiconductor nanostructured zinc sulfide // *Russian Chemical Reviews*. – 2019. – Vol. 88. – No. 6. – P. 571.
7. Joo J., Na H. B., Yu T., Yu J. H., Kim Y. W., Wu F., & Hyeon T. Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 126. – No. 36. – P. 11100–11105.
8. Zhao Y., Zhang Y., Zhu H., Hadjipanayis G. C., & Xiao J. Q. Low-temperature synthesis of hexagonal (wurtzite) ZnS nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – No. 22. – P. 6874–6875.
9. Li L. S., Pradhan N., Wang Y., & Peng X. High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors // *Nano letters*. – 2004. – Vol. 4. – No. 11. – P. 2261–2264.
10. Li L., Daou T. J., Texier I., Kim Chi T. T., Liem N. Q., & Reiss P. Highly luminescent CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals: cadmium-free quantum dots for in vivo imaging // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21. – No. 12. – P. 2422–2429.
11. Yang Y., Chen O., Angerhofer A., & Cao Y. C. Radial-position-controlled doping of CdS/ZnS core/shell nanocrystals: surface effects and position-dependent properties // *Chemistry–A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – No. 13. – P. 3186–3197.
12. Steckel J. S., Zimmer J. P., Coe-Sullivan S., Stott N. E., Bulović V., & Bawendi M. G. Blue luminescence from (CdS) ZnS core-shell nanocrystals // *Angewandte Chemie*. – 2004. – Vol. 116. – No. 16. – P. 2206–2210.
13. Zhou H., Fan T., Zhang D., Guo Q., & Ogawa H. Novel bacteria-templated sonochemical route for the in situ one-

- step synthesis of ZnS hollow nanostructures // *Chemistry of Materials*. – 2007. – Vol. 19. – No. 9. – P. 2144–2146.
14. Liu H., Ni Y., Han M., Liu Q., Xu Z., Hong J., & Ma X. A facile template-free route for synthesis of hollow hexagonal ZnS nano- and submicro-spheres // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16. – No. 12. – P. 2908.
15. Shao H. F., Qian X. F., Zhu Z. K. The synthesis of ZnS hollow nanospheres with nanoporous shell // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – Vol. 178. No. 11. – P. 3522–3528.
16. Bol A. A., Meijerink A. Long-lived Mn^{2+} emission in nanocrystalline ZnS: Mn^{2+} // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 58. – No. 24. – P. R15997.
17. Suyver J. F., Wuister S. F., Kelly J. J., & Meijerink A. Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline ZnS: Mn^{2+} // *Nano Letters*. – 2001. – Vol. 1. – No. 8. – P. 429–433.
18. Bi C., Pan L., Xu M., Yin J., Qin L., Liu J., & Xiao J. Q. Synthesis and characterization of Co-doped wurtzite ZnS nanocrystals // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 116. – No. 2–3. – P. 363–367.
19. Zhong X., Liu S., Zhang Z., Li L., Wei Z., & Knoll W. Synthesis of high-quality CdS, ZnS, and $Zn_x Cd_{1-x}S$ nanocrystals using metal salts and elemental sulfur // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14. – No. 18. – P. 2790–2794.
20. Li Y. C., Ye M. F., Yang C. H., Li X. H., & Li Y. F. Composition- and Shape-Controlled Synthesis and Optical Properties of $Zn_x Cd_{1-x}S$ Alloyed Nanocrystals // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – Vol. 15. – No. 3. – P. 433–441.
21. Hu J., Bando Y., Liu Z., Sekiguchi T., Golberg D., & Zhan J. Epitaxial heterostructures: side-to-side Si–ZnS, Si–ZnSe biaxial nanowires, and sandwichlike ZnS–Si–ZnS triaxial nanowires // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – No. 37. – P. 11306–11313.
22. Yan J., Fang X., Zhang L., Bando Y., Gautam U. K., Dierre B., & Golberg D. Structure and cathodoluminescence of individual ZnS/ZnO biaxial nanobelt heterostructures // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8. – No. 9. – P. 2794–2799.
23. Hu JQ, Bando Y, Zhan JH, Golberg D. Fabrication of Silica-Shielded Ga–ZnS Metal–Semiconductor Nanowire Heterojunctions // *Advanced Materials*. – 2005. – Vol. 17. – No. 16. – P. 1964–1969.
24. Lu M. Y., Song J., Lu M. P., Lee C. Y., Chen L. J., & Wang Z. L. ZnO–ZnS heterojunction and ZnS nanowire arrays for electricity generation // *ACS nano*. – 2009. – Vol. 3. – No. 2. – P. 357–362.
25. Wang Y., Zhang L., Liang C., Wang G., & Peng X. Catalytic growth and photoluminescence properties of semiconductor single-crystal ZnS nanowires // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 357. – No. 3–4. – P. 314–318.
26. Biswas S., Ghoshal T., Kar S., Chakrabarti S., & Chaudhuri S. ZnS nanowire arrays: synthesis, optical and field emission properties // *Crystal Growth and Design*. – 2008. – Vol. 8. – No. 7. – P. 2171–2176.
27. Fang X., Bando Y., Liao M., Gautam U. K., Zhi C., Dierre B., & Golberg D. Single-crystalline ZnS nanobelts as ultraviolet-light sensors // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21. – No. 20. – P. 2034–2039.
28. Jiang Y., Meng X. M., Liu J., Xie Z. Y., Lee C. S., & Lee S. T. Hydrogen-assisted thermal evaporation synthesis of ZnS nanoribbons on a large scale // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15. – No. 4. – P. 323–327.
29. Li J., Zhang Q., An L., Qin L., & Liu J. Large-scale growth of millimeter-long single-crystalline ZnS nanobelts // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – Vol. 181. – No. 11. – P. 3116–3120.
30. Fang X. S., Bando Y., Shen, G. Z., Ye C. H., Gautam U. K., Costa P. M., & Golberg D. Ultrafine ZnS nanobelts as field emitters // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19. – No. 18. – P. 2593–2596.
31. Soltani N., Saion E., Hussein M. Z., Erfani M., Abedini A., Bahmanrokh G., ... & Vaziri P. Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles // *International journal of molecular sciences*. – 2012. – Vol. 13. – No. 10. – P. 12242–12258.
32. Kurbatov D. I., Opanasyuk N. M., Opanasyuk A. S., & Kosyak V. V. Electrophysical and Structural Properties of n-ZnS/P-CdTe Heterojunctions // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2009. – Vol. – No. 3. – P. 25.
33. Becker and Allen J. Bard. Photoluminescence and Photoinduced Oxygen Adsorption of Colloidal Zinc Sulfide Dispersions Willam. // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 87. – P. 4889.
34. Santana Y.V.B. Raubach C. W., Ferrer M. M., La Porta F., Sambrano J. R., Longo V. M., & Longo E. Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110. – P. 123507.
35. Sarkar R., Tiwary C. S., Kumbhakar P., Basu S., & Mitra A. K. Yellow-orange light emission from Mn^{2+} doped ZnS nanoparticles // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2008. – Vol. 40. – No. 10. – P. 3115–3120.
36. Limaye M. V., Gokhale S., Acharya S. A., & Kulkarni S. K. Template-free ZnS nanorod synthesis by microwave irradiation // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19. – No. 41. – P. 415602.
37. Tran T. K., Park W., Tong, W., Kyi M. M., Wagner B. K., & Summers C. J. Photoluminescence properties of ZnS epilayers // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 81. – No. 6. – P. 2803–2809.

ZnS НАНОСИМДАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ МЕН СИПАТТАМАСЫ

А. Д. Ақылбекова*, А. Ж. Мұхатаева

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

**Байланыс үшін E-mail: aiman88_88@mail.ru*

Кремний диоксидінің нанокеуекті қабатын құру үшін а-SiO₂/Si-n құрылымын ксенон иондарымен циклотронда сәулелендірілді, кейін палладий қосу арқылы фторид сутегінің сулы ерітіндісімен химиялық өндеу жүзеге асырылды. Кескіні конус түріндегі нанокеуектердің диаметрі 486-дан 509 нм-ге дейін болды. Келесі, ZnS наносымдары электролиттік элементтің электродтарындағы кернеуге байланысты электрохимиялық тұндыру әдісімен синтезделді және нәтижесінде текше құрылымы F-43m (216) кеңістіктік тобы бар мырыш сульфидінің наносымдары алынды. ZnS куб фазасымен сәйкес келетін (111), (200), (220), (331) (311) жазықтықтарымен сипатталады. ZnS воль-амперлік сипаттамасы n-типті жартылай өткізгіштің пайда болғанын көрсетті. ZnS фотолюминесценция (ФЛ) спектрлерінің өлшемдері CM2203 спектрофлюориметрінен алынды. ФЛ спектрлері бөлме температурасында 250 нм-ден 450 нм-ге дейінгі диапазонды қамтыды. Тұндырылған тұнбалардың ФЛ спектрлері УК-көрінетін кең спектрлік диапазондағы сәуле шығаруды көрсетеді. Көріп отырғандай, люминесценция спектрлері жеткілікті күрделі құрамдас бөліктерге ие және оларды бес Гаусс қисығына бөлуге болады. Тұндырылған ZnS ФЛ спектрі 3,15 эВ, 3,3 эВ, 3,4 эВ, 3,55 эВ және 3,73 эВ жолақтарынан тұрады. Сондай-ақ энергетикалық дисперсиялық талдау нәтижесіндегі спектр ZnS наносымдарының Zn – 42,5% және S – 57,5% құрайтынын көрсетті.

Түйін сөздер: SiO₂/Si трек темплэйті, электрохимиялық тұндыру, ZnS наносымдары, РҚТ зерттеу, фотолюминесценция.

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF ZnS NANOWIRES

A.D. Akylbekova*, A. Zh. Mukhataeva

Eurasian National University named after L.N. Gumilev, Astana, Kazakhstan

**E-mail for contacts: aiman88_88@mail.ru*

The creation of a nanoporous silicon dioxide layer in the a-SiO₂/Si-n structure was accomplished by irradiation with xenon ions at a cyclotron and then chemical etching with an aqueous solution of hydrogen fluoride with the addition of palladium. The truncated cone-shaped nanopores had diameters ranging from 486 to 509 nm. Then ZnS nanowires synthesized by electrochemical deposition (ECD) method, depending on the voltage at the electrodes of the electrolytic cell and as a result zinc sulfide nanowires with cubic structure and spatial symmetry group F-43m (216) were obtained. The sample is characterized by (111), (200), (220), (331) (311) planes, respectively, which is in good agreement with the cubic phase of ZnS. The charge-voltage characteristics (CVC) of ZnS showed that an n-type conductivity semiconductor was formed. Measurements of the photoluminescence (PL) spectra of ZnS were recorded on a CM 2203 spectrofluorimeter. The PL spectra were recorded in the range of 250 nm to 450 nm at room temperature. The PL spectra of the precipitated precipitates reveals emission in a wide UV-visible spectral range. It can be seen that the luminescence spectra have quite complex components and can be divided into five Gaussian curves. As can be seen the FL spectrum of the deposited ZnS consists of bands at 3.15 eV, 3.3 eV, 3.4 eV, 3.55 eV and 3.73 eV. Also analyzing the spectra energy dispersive analysis showed that the ZnS nanopore consists of Zn – 42.5% and S – 57.5%.

Keywords: SiO₂/Si track template, electrochemical deposition, ZnS nanowires, XRD study, photoluminescence.