

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.25, 539.26, 620.22

СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ КОМПОЗИЦИИ ZnS–ZnO С ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. Р. В. С. С. Н. Равикумар^а, Б. Р. Немаллапуди^б, С. Гундала^б, В. Ф. Марков^{б,с},
Л. Н. Маскаева^{б,с}, А. В. Ищенко^б, Л. Г. Скорняков^{б,*}, А. В. Чукин^б,
И. С. Ковалев^б, Г. В. Зырянов^{б,д}

^аФакультет физики, Университет Ачарья Нагарджуна, Нагарджуна Нагар, 522510 Индия

^бУральский Федеральный Университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^сУральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,
ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620062 Россия

^дИнститут органического синтеза УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: skolliev@gmail.com

Поступила в редакцию 12.09.2023 г.

После доработки 28.12.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Исследованы ультрадисперсные порошки ZnO–ZnS с добавками оксидов *d*-металлов: V₂O₅, MnO, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO. Легирование системы ZnO–ZnS *d*-металлами изменяет морфологию синтезированных порошков. Распределение частиц по размерам подчиняется логнормальному закону. Добавка оксидов *d*-металлов при синтезе композитов ZnO–ZnS смещает центр распределения частиц по размерам в сторону больших размеров. Наиболее вероятный размер частиц в образцах, легированных железом и кобальтом (530 нм), превышает размер частиц нелегированного образца (320 нм) более чем в 1.6 раза. Во всех синтезированных порошках обнаружен избыток кислорода. Содержание цинка, серы и кислорода в нелегированных ZnO–ZnS составляет 48.0, 12.8 и 39.2 ат.% соответственно. Синтез композиции ZnO–ZnS совместно с оксидами переходных металлов не изменяет гексагональную и кубическую симметрию сульфида и гексагональную симметрию оксида цинка. Присутствие железа приводит к увеличению областей когерентного рассеяния кубической фазы ZnS.

Ключевые слова: состав, морфология, структура, композиция, ZnS, ZnO, переходные металлы

DOI: 10.31857/S0015323024050088, **EDN:** XWUUBO

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид и оксид цинка относятся к классу полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI}. У сульфида цинка наиболее распространены две кристаллические модификации: кубическая – сфалерит и гексагональная – вюрцит. Постоянные решётки сфалерита $a = 5.410 \text{ \AA}$, вюрцита $a = 3.822 \text{ \AA}$; $c = 6.26 \text{ \AA}$ [1]. В обеих кристаллических решетках ближайшие соседи располагаются в вершинах тетраэдра. Однако ширина запрещённой зоны для прямых разрешенных переходов при комнатной температуре для кубической фазы составляет около 3.66 эВ, а для

гексагональной – 3.78 эВ. [1]. Основные применения сульфида цинка относятся к оптике, люминесценции и катализу [2–4]. Расчеты [2] показали, что атомы переходных металлов могут быть внедрены в кристалл ZnS с небольшой деформацией решетки. При этом примеси Cu и Ni формируют пустые состояния в запрещенной зоне, что создает предпосылки расширения области fotocувствительности ZnS в длинноволновую область спектра, а также усиление фотокаталитической активности в видимом свете при получении водорода. [5, 6]. Эти расчеты хорошо согласуются с результатами легирования ZnS медью, приведенными в [7].

Оксид цинка кристаллизуется в двух основных формах: гексагональной – вюрцит и кубической – цинковой обманке. Структура вюрцита наиболее стабильна в условиях окружающей среды и, следовательно, наиболее распространена. Постоянные решетки гексагональной фазы равны $a = 3.25 \text{ \AA}$ и $c = 5.2 \text{ \AA}$, их отношение $c/a=1.60$ близко к идеальному значению для гексагональной ячейки, $c/a = 1.633$ [8]. Структура цинковой обманки метастабильна и может быть реализована только в случае гетероэпитаксии на подложке с кубической структурой [9]. Ширина запрещенной зоны кристаллов ZnO гексагональной сингонии при комнатной температуре составляет 3.35 эВ [1].

Для образцов пленок оксида цинка, отожженных в течение суток при температурах 300 и 1200°C, получены значения ширины запрещенной зоны 3.33 и 3.19 эВ соответственно [10]. Эти значения меньше приведенных в [1], но также достаточно велики и лежат на краю видимой области спектра.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Среди полупроводников оксид и сульфид цинка обычно считаются одними из наиболее перспективных фотокатализаторов из-за их нетоксичности и физической стабильности. Однако основным препятствием для широкого использования ZnO и ZnS в качестве фотокатализаторов является то, что из-за свойственной им большой ширины запрещенной зоны они активны только в ультрафиолетовой области спектра. Легирование обсуждаемых соединений переходными металлами (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), создающими энергетические уровни в запрещенной зоне, позволяет расширить спектр fotocувствительности и, соответственно, фотокаталитической активности ZnO и ZnS. Область спектральной чувствительности в таком случае, естественно, зависит от легирующего металла. [11].

В последние годы возникло новое направление исследований вышеуказанных материалов. В попытке объединить превосходные свойства ZnO и ZnS предложены различные типы нанокompозитных и гетероструктурных материалов ZnO–ZnS [12–17]. Использование нанокompозиций является одним из решений основной проблемы – увеличения коэффициента использования падающего на фотокатализатор ZnO–ZnS-излучения. В данной работе исследуется возможность низкотемпературного легирования порошковых композиций ZnO и ZnS ионами переходных металлов (V, Mn, Fe, Co, Ni и Cu). В цитированных выше работах по синтезу нанокompозиций использовались технологии с

применением агрессивных сложных химических соединений. В настоящей работе для восстановления переходных металлов из порошка используется водно-этанольный раствор. Согласно литературным данным, эффект восстановления металлов этанолом наблюдался только на следующих оксидах: ZnO [18], NiO [19], Fe₂O₃, Fe₃O₄ [20], CuO [21], Co₃O₄, CoO [22]. Мы дополнили этот список оксидом ванадия V₂O₅. Кроме того, использование композиции сульфида и оксида цинка в соотношении 1:1 позволяет как расширить область спектральной чувствительности, так и увеличить (за счет ZnO) вероятность вхождения в композицию кислорода. Учитывая вышеизложенное, целью настоящей работы являлось установление возможности низкотемпературного легирования ультрадисперсных композиций ZnS–ZnO переходными металлами через исследование состава, морфологии и структуры композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Процедура синтеза. Все химические реактивы, использовавшиеся для синтеза нанокompозитов ZnO–ZnS, а также оксиды переходных металлов и этанол имели аналитическую чистоту не менее 99%. Как синтез нанокompозиции, так и поверхностное легирование проводили в матричном растворе этанола в воде при соотношении их объемов 1:1. При этом сила поверхностного натяжения относительно водного раствора уменьшалась в три раза с 0.72 до 0.25 Н/м [23, 24]. Такое уменьшение способствовало лучшей смачиваемости поверхности твердой фазы, проникновению раствора в промежутки между частицами и увеличению площади контакта жидкости с твердой фазой. Смешивание компонентов проводили при температуре раствора 80°C – близкой к максимальной возможной для жидкой фазы данного состава при атмосферном давлении. Имеются экспериментальные данные, указывающие на то, что при увеличении температуры от комнатной до 80°C как для чистых воды и этанола, так и для их смесей, вязкость уменьшается примерно в три раза [25]. Этот фактор, наряду с отмеченным выше уменьшением сил поверхностного натяжения, также способствовал легированию поверхностных слоев твердой фазы.

Непрореагировавшие компоненты раствора удаляли фильтрованием и промывкой деионизированной водой (3 раза) и этанолом (3 раза). После этого осадок центрифугировали при 10 000 об/мин в течение 30 мин. Осевший порошок собирали и сушили при температуре 120°C в течение 2 ч.

В итоге были синтезированы семь образцов, которые обозначены как ZnO–ZnS, ZnO–ZnS@V₂O₅, ZnO–ZnS@MnO, ZnO–ZnS@Fe₂O₃, ZnO–ZnS@CoO, ZnO–ZnS@NiO и ZnO–ZnS@CuO.

Установки и методы определения характеристик. Структура, морфология и элементный химический состав полученных порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении 10 кВ. Принимая во внимание, что определение методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) легких элементов, в частности кислорода, может быть связано со значительной погрешностью, данные по ним следует считать ориентировочными.

Рентгеновские дифрактограммы (РД) регистрировали на дифрактометре X'Expert PROMPD с излучением CuK_α в геометрии Брэгга–Брентано и β-фильтром (Ni) во вторичном пучке. Для регистрации рентгеновских спектров прибор оснащен твердотельным детектором с активной областью 3.347°. Измерения проводили при комнатной температуре. Угол 2θ изменяли от 10° до 90° с шагом 0.053°. Время на один шаг составляло 200 с. Определение фазового состава, размера кристаллитов и параметров решеток проводили с использованием метода полнопрофильного анализа Ритвелда и кристаллографических баз данных PDF-2 ICDD. Рентгенограммы были обработаны с использованием

программного обеспечения Panalytical X'Expert High Score Plus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. приведены микрофотографии чистых и легированных композиций ZnO–ZnS, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Видно, что синтезированные композиции представляют собой скопления крупных агрегатов, образованных из более мелких частиц нерегулярной формы. При этом можно отметить тенденцию к преобладанию конгломератов большего размера для легированных композиций. Композиты, имеющие более плотную структуру, синтезировались с использованием добавок оксидов меди, железа и никеля. Для них средние размеры конгломератов достигали 2.1 мкм в диаметре.

Исследование функций плотности вероятности образования кристаллов разного размера показало, что функции распределения для большинства легирующих элементов являются одновершинными. Во всех случаях функции распределения имеют вид близкий к логнормальному [26, 27] (рис. 2).

Наибольшее отклонение от логнормального распределения было обнаружено для образца ZnO–ZnS@CuO. В этом случае удовлетворитель-

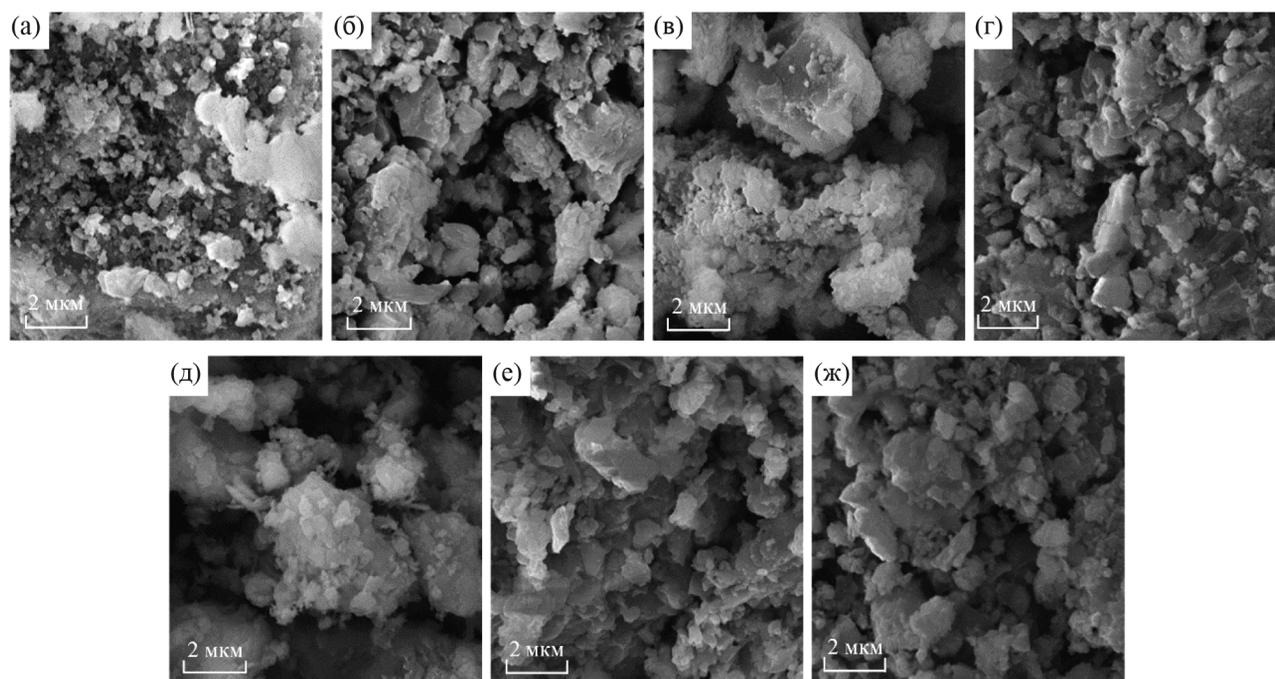


Рис. 1. Микрофотографии чистых ультрадисперсных порошков ZnO–ZnS (а) и порошков, синтезированных с добавками оксидов V₂O₅ (б), MnO (в), Fe₂O₃ (г), CoO (д), NiO (е) и CuO (ж).

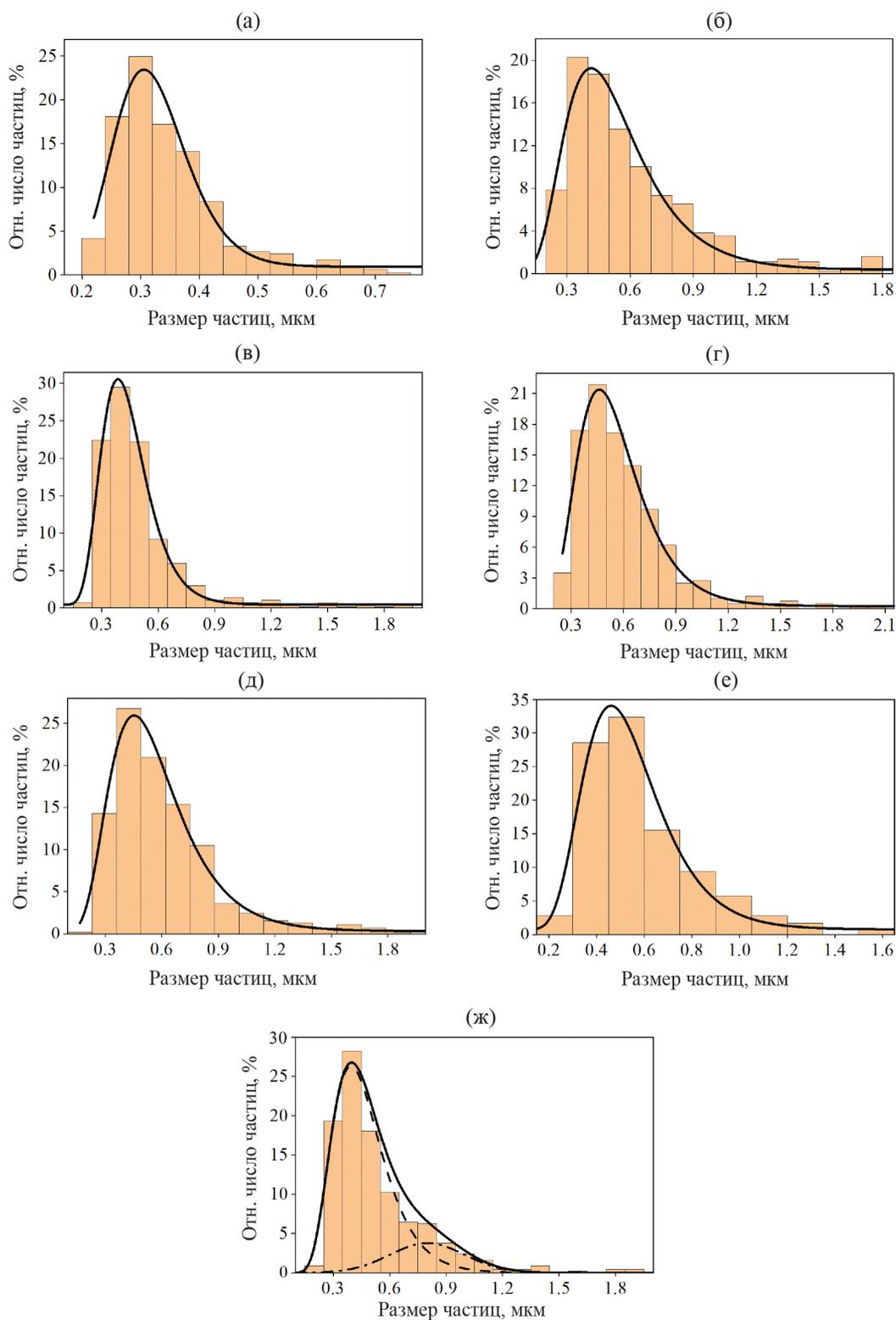


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в порошках ZnO–ZnS, синтезированных без примеси (а) и с оксидами V_2O_5 (б), MnO (в), Fe_2O_3 (г), CoO (д), NiO (е) и CuO (ж). Столбчатые диаграммы – экспериментальные гистограммы, сплошная линия – аппроксимирующая кривая в виде логнормального распределения. Для CuO (ж) штриховая линия – логнормальная зависимость; штрихпунктирная – гауссово распределение; сплошная линия – суммарная кривая.

ное согласие с экспериментом было достигнуто только в предположении, что полученные экспериментальные данные могут быть описаны суммой двух функций. Основной максимум подчиняется логнормальной зависимости (штриховая линия), а второй соответствует гауссовому распределению (штрихпунктирная линия).

Учитывая, что максимум гауссова распределения приходится на размер частиц, в два раза превышающий размер частиц, соответствующий максимуму логнормального распределения, весьма вероятно, что функция Гаусса описывает распределение по размерам агрегатов, состоящих из двух частиц. Незначительные отклонения от логнормального распределения также наблюдаются для размеров, близких к трем средним размерам моночастиц.

Известно [26, 27], что логнормальное распределение возникает, когда имеет место мультипликативный эффект, и результат предыдущего действия изменяет систему (в нашем случае кристалл) и отличается от последующего действия. В то же время появление дополнительной “нормальной” области, наблюдаемое в образце, синтезированном с оксидом меди, вероятно, указывает на то, что наряду с ростом кристаллитов происходит также их агрегация. Более того, основываясь на результатах, показанных на рис. 2, можно с уверенностью утверждать, что в случае оксида меди наиболее вероятным представляется срастание (слипание) двух кристаллитов. Результаты анализа распределений представлены во второй колонке табл. 1.

Содержание основных элементов (Zn, S, O) и металла (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) в свежесозданных композициях определяли с помощью локальной энергодисперсионной спектроскопии. Результаты представлены в 3–6 колонках табл. 1. Элементный анализ показывает, что среднее содержание цинка, серы и кислорода в частицах ZnO–ZnS составляет 48.9, 12.3 и 38.7 ат.% соот-

ветственно. Эти результаты позволяют предположить возможность определенной нестехиометрии синтезированных соединений.

Содержание переходных элементов в соединениях колеблется от величин, близких к пределу обнаружения для Ni, до 0.3 ат.% для железа и 0.6 ат.% для меди. Для остальных переходных элементов содержание не превышает 0.1 ат.%. В столбце 7 приведены справочные значения ионных радиусов, выраженные в пикометрах. Данные приведены для валентностей переходных элементов в исследованных оксидах. В строке ZnO–ZnS табл. 1 указан ионный радиус Zn^{2+} . Для ванадия и никеля в столбце 7 указаны интервалы значений ионных радиусов при различных координационных числах.

Даже самые высокие концентрации легирующих элементов, полученные в настоящей работе, значительно меньше данных, приводимых в литературе для высокотемпературного легирования ZnS и ZnO. Так, для железа в сульфиде цинка наблюдались концентрации до 8 ат.% [28], в оксиде – 10 ат.% [29]. Приведенные в литературе значения содержания меди в сульфиде цинка доходили до 3 ат.% [30], а в оксиде – до 6 ат.% [31]. Таким образом, максимальное влияние на содержание примесей переходных металлов наблюдалось для меди и железа, которые однозначно имеют малые ионные радиусы. Однако содержание ванадия, имеющего наименьший ионный радиус из исследованного ряда переходных элементов (табл. 1), оказалось значительно меньше, чем для Cu и Fe, что отмечалось и ранее другими исследователями [32, 33] при легировании им как ZnS, так и ZnO.

Как видно из таблицы, составы композиций достаточно близки между собой, что говорит о слабом влиянии на содержание основных элементов введенных добавок.

Полученные низкие значения содержания легирующих элементов отвечают вполне обоснованно.

Таблица 1. Средний размер частиц, результаты ЭДС, ат.%, и ионные радиусы металлов

Образец	Средний размер частиц, мкм	Zn, ат.%	S, ат.%	O, ат.%	Me, ат.%	$R_{\text{ион}}$, пм
1	2	3	4	5	6	7
ZnO–ZnS	0.32	48.0	12.8	39.2	0.0	83
ZnO–ZnS@V ₂ O ₅	0.49	48.3	11.0	40.6	0.1	50–68
ZnO–ZnS@MnO	0.42	48.6	12.1	39.2	0.1	81
ZnO–ZnS@Fe ₂ O ₃	0.53	49.4	15.1	35.2	0.3	67
ZnO–ZnS@CoO	0.53	49.2	11.5	39.2	0.1	82
ZnO–ZnS@NiO	0.51	49.2	11.1	39.7	<0.1	69–83
ZnO–ZnS@CuO	0.43	49.7	12.2	37.5	0.6	71

ванному предположению, что в использованном относительно низкотемпературном процессе возможно легирование только приповерхностных слоев частиц. Однако не исключено и влияние недостаточно высокого ускоряющего напряжения в 10 кВ, применявшегося при измерениях.

Анализ кристаллической структуры. Рентгеновские дифрактограммы (РД) образцов представлены на рис. 3, а результаты обработки РД – в табл. 2.

Основную массу всех исследованных образцов составляет кубическая фаза ZnS (сфалерит). Ее содержание в исходном образце ZnO–ZnS составляет 66 мас.%. Минимальные изменения (на один процент) наблюдались при легировании никелем (67 мас.%) и медью (65 мас.%). При

легировании кобальтом массовая доля сфалерита уменьшалась уже на 3 мас.%, т.е. до 63 мас.%. Марганец и железо максимально снижали долю кубической фазы до 55 и 50 мас.% соответственно. Присутствие же ванадия в виде V₂O₅ резко повышало ее до 76 мас.%.

Гексагональная фаза ZnO (цинкит) по массовому содержанию занимает второе место, достигая 45 мас.%, в образце ZnS–ZnO@Fe₂O₃. Минимальное же ее содержание составляет 22 мас.% (при соосаждении с V₂O₅). Содержание цинкита в нелегированном ZnO–ZnS составляет 28 мас.%. Отметим, что, несмотря на введение в систему оксидов переходных металлов, во всех образцах за исключением легированного CuO (см. табл. 1) какой-либо кристаллической фазы

Таблица 2. Параметры решетки, область когерентного рассеяния (ОКР) и содержание основных фаз в массовых процентах (x) в образцах ZnO–ZnS, синтезированных с оксидами *d*-элементов

Образцы и фазы	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	ОКР, нм	<i>x</i> , мас.%
ZnS–ZnO					
Вюрцит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.81(8)	6.24(9)	78.2	<2	6
Цинкит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.251(5)	5.210(6)	47.7	18	28
Сфалерит (куб. <i>F43m</i>)	5.35(2)		153.5	3	66
ZnS–ZnO@V ₂ O ₅					
Вюрцит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.83(8)	6.25(9)	79.4	<2	2
Цинкит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.250(5)	5.212(6)	47.7	16	22
Сфалерит (куб. <i>F43m</i>)	5.34(2)		152.4	2.5	76
ZnS–ZnO@MnO					
Вюрцит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.83(6)	6.25(8)	79.4	<2	4
Цинкит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.251(3)	5.208(4)	47.7	28	41
Сфалерит (куб. <i>F43m</i>)	5.36(2)		154.0	3	55
ZnS–ZnO@Fe ₂ O ₃					
Вюрцит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.81(9)	6.23(8)	78.4	<2	5
Цинкит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.252(4)	5.210(4)	47.7	45	45
Сфалерит (куб. <i>F43m</i>)	5.36(2)		154.4	3.2	50
ZnS–ZnO@CoO					
Вюрцит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.84(5)	6.25(5)	80.0	<2	3
Цинкит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.252(3)	5.209(3)	47.7	25	34
Сфалерит (куб. <i>F43m</i>)	5.36(2)		153.6	2.5	63
ZnS–ZnO@NiO					
Вюрцит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.83(7)	6.26(7)	79.6	<2	6
Цинкит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.253(3)	5.211(3)	47.7	24	26
Сфалерит (куб. <i>F43m</i>)	5.34(3)		152.5	2.4	67
ZnS–ZnO@CuO					
Вюрцит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.81(6)	6.26(5)	78.6	<2	6
Цинкит (гекс. <i>P6₃mc</i>)	3.250(2)	5.208(3)	47.6	24	29
Сфалерит (куб. <i>F43m</i>)	5.35(3)		152.7	2.7	65

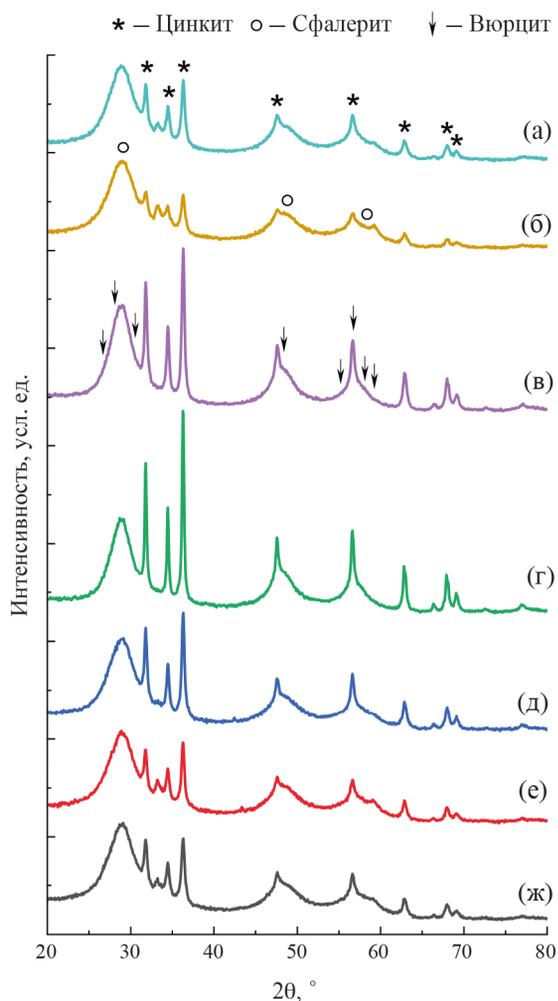


Рис. 3. Дифрактограммы порошков ZnO–ZnS (а), синтезированных с оксидами V_2O_5 (б), MnO (в), Fe_2O_3 (г), CoO (д), NiO (е) и CuO (ж).

легирующих компонентов в исследованных образцах не обнаружено.

Минимальную массовую долю составляет гексагональная фаза ZnS. Ее максимальное содержание (6 мас.%) наблюдалось в нелегированном ZnO–ZnS, а также в ZnS–ZnO@NiO и ZnS–ZnO@CuO. При легировании V_2O_5 ее содержание достигает абсолютного минимума в 2 мас.%. Доля вюрцита в остальных образцах лежит в пределах 3–5 мас.%.

Полученные результаты показывают, что поверхностные процессы могут приводить к перестройке внутренней структуры малых областей кристаллической фазы (кристаллитов) даже при низких (до 120°C) температурах.

Фазовый состав всех композиций и параметры кристаллической решетки всех фаз представлены в табл. 2. Там же представлены средние значения размеров кристаллитов, определенные

методом Уильямсона–Холла. Среднее значение ОКР исходного образца ZnO–ZnS составляло 18 нм, оно уменьшалось до 16 нм при легировании V_2O_5 , увеличивалось до 24–25 нм при легировании CuO, NiO и CoO и резко возрастало до 45 нм при соосаждении с Fe_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что совместное осаждение композиции ZnO–ZnS с оксидами переходных металлов в водно-этанольном матричном растворе позволяет изменить состояния поверхности микрокристаллов исходной композиции ZnO–ZnS. Изменения по всей вероятности вызваны осаждением металлов, входящих в “легирующие” оксиды, на поверхности кристаллитов. Такой процесс становится возможным в растворе, содержащем этанол, который действует на оксиды металлов как восстановитель.

2. Средние размеры частиц осадков во всех системах с добавками суспензий оксидов металлов значительно больше, чем для ZnO–ZnS.

3. Распределения частиц по размерам во всех исследованных порошках не подчиняются нормальному закону, а носят вид логнормальной функции. Это может свидетельствовать о том, что имеет место мультипликативный эффект, что подтверждает изменение состояния поверхности в результате осаждения переходных элементов.

4. Процедура получения ZnO и введение в раствор суспензии оксидов металлов не изменяет тип симметрии кристаллической решетки ZnO (гекс., $P6_3mc$). В случае ZnS также сохраняется симметрия решетки. Однако все примеси за исключением железа приводят к уменьшению области когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Присутствие железа увеличивает область когерентного рассеяния кубической фазы ZnS на 6.7%. Сохранение симметрии решеток указывает на приповерхностное расположение легирующих металлов в кристаллах, что также подтверждается незначительной долей атомов легирующих металлов в сравнении с имеющимися в литературе соответствующими данными по высокотемпературному легированию.

5. Полученные результаты позволяют надеяться на то, что исследованный метод поверхностного легирования может составить достойную конкуренцию методу ионной имплантации ZnO и ZnS переходными металлами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: проект FEUZ-2023-0014.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sze S.M., Ng K.K.* Physics of semiconductor devices, third edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007. 815 p.
2. *Kurnia F., Hart J.N.* Band-gap control of zinc sulfide: Towards an efficient visible-light-sensitive photocatalyst // *Chem. Phys. Chem.* 2015. V. 16. P. 2397–2402.
3. *Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.Н., Петров Н.П.* Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 336 с.
4. *Shionoya S., Yen W.M., Yamamoto H.* Phosphor handbook. 2nd ed. CRC Press, 2007. 1055 p.
5. *Kudo A., Sekizawa M.* Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on Zn_{1-x}Cu_xS solid solution // *Catal. Lett.* 1999. V. 58. P. 241–243.
6. *Kudo A., Sekizawa M.* Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst // *Chem. Commun.* 2000. V. 15. P. 1371–1372.
7. *Yan H., Li Y., Guo Y., Song Q., Chen Y.Y.* Ferromagnetic properties of Cu-doped ZnS: A density functional theory study // *Physica B.* 2011. V. 406. P. 545–547.
8. *Fierro J.L.* Metal oxides: chemistry & applications. CRC Press, 2006. 182 p.
9. *Morkoç H., Özgür Ü.* Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2009. 485 p.
10. *Kamarulzaman N., Kasim M.F., Rusdi R.* Band gap narrowing and widening of ZnO nanostructures and doped materials // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 346–350.
11. *Kezhen Q., Xiaohan X.X., Amir Z.A., Li M., Wang Q., Liu Shu-yuan, Lin H., Wang G.* Transition metal doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial performances: Experimental and DFT studies // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 2. P. 1494–1502.
12. *Sundararajan M., Sakthivel P., Fernandez A.C.* Structural, optical and electrical properties of ZnO–ZnS nanocomposites prepared by simple hydrothermal method // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 768. P. 553–562.
13. *Verma P., Pandey A.C., Bhargava R.N.* Synthesis and characterization: zinc oxide-sulfide nanocomposites // *Phys. B Condens. Matter.* 2009. V. 404. P. 3894–3897.
14. *Wu D., Jiang Y., Yuan Y., Wu J., Jiang K.* ZnO–ZnS heterostructures with enhanced optical and photocatalytic properties // *J. Nanoparticle Res.* 2011. V. 13. P. 2875–2886.
15. *Li F., Jiang Y., Hu L., Liu L., Li Z., Huang X.* Structural and luminescent properties of ZnO nanorods and ZnO/ZnS nanocomposites // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 474. P. 531–535.
16. *Zahiri M., Shafiee M.S., Arabi A.M.* Combustion synthesis of ZnO/ZnS nanocomposite phosphors // *J. Fluoresc.* 2019. V. 29. P. 1227–1239.
17. *Hitkari G., Singh S., Pandey G.* Photoluminescence behavior and visible light photocatalytic activity of ZnO, ZnO/ZnS and ZnO/ZnS/ α -Fe₂O₃ nanocomposites // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China English Ed.* 2018. V. 28. P. 1386–1396.
18. *Amaliyah N., Mukasa Sh., Nomura Sh., Toyota H., Kitamae T.* Plasma in-liquid method for reduction of zinc oxide in zinc nanoparticle synthesis // *Mater. Res. Express.* 2015. V. 2. P. 025004.
19. *Coskun F., Cetinkaya S., Eroglu S.* Reduction of nickel oxide with ethanol // *JOM.* 2017. V. 69. P. 987–992.
20. *Rosmaninho M.G., Moura F.C.C., Souza L.R., Nogueir R.K., Gomes G.M., Nascimento J.S., Pereira M.C., Fabris J.D., Ardisson J.D., Nazzarro M.S., Sappag K., Araújo M.H., Lago R.M.* Investigation of iron oxide reduction by ethanol as a potential route to produce hydrogen // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2012. V. 115–116. P. 45–52.
21. *Satta A., Shamiryan D., Baklanov M., Whelan C., Toan L.Q., Beyer G.P., Vantomme A., Maex K.* The removal of copper oxides by ethyl alcohol monitored in situ by spectroscopic ellipsometry // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. G300.
22. *Cetinkaya S., Eroglu S.* Synthesis of cobalt powder by reduction of cobalt oxide with ethanol // *JOM.* 2018. V. 70. P. 2237–2242.
23. *Khattab I.S., Bandarkar F., Fakhree M.A.A., Jouyban A.* Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323 K // *Korean J. Chem. Eng.* 2012. V. 29. P. 812–817.
24. *Vazquez G., Alvarez E., Navaza J.M.* Surface tension of alcohol + water from 20 to 50°C // *J. Chem. Eng. Data.* 1995. V. 40. P. 611–614.
25. *Григорьев И.С., Мейлухов Е.З.* Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
26. *Limpert E., Stahel W.A., Abbt M.* Log-normal distributions across the sciences: keys and clues // *Bioscience.* 2001. V. 51. P. 341–352.
27. *Holgate P.* The lognormal characteristic function // *Commun. Stat.— Theory Methods.* 1989. V. 18. P. 4539–4548.
28. *Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichol M.C., Handbook of Mineralogy // Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151–1110, USA. Режим доступа: <http://www.handbookofmineralogy.org/>.*
29. *Rosowska J., Kaszewski J., Witkowski B.S., Wachnicki Ł., Wolska A., Klepka M.T., Grabias A., Kuryliszyn-Kudelska I., Godlewski M.* ZnO: Fe nanoparticles with Fe fraction up to 10% mol – growth and characterization // *J. Lumin.* 2023. V. 263. A.N. 119944.
30. *Kalirajan K., Harikengaram S., Velusubhash S., Murugesan R.* Fabrication and characterization studies of capped Cu²⁺ ion doped ZnS nanoparticles // *Int. J. Appl. Res.* 2015. V. 1. P. 647–649.
31. *Joshi B.C., Chaudhri A.K.* Sol-gel-derived Cu-doped ZnO thin films for optoelectronic applications // *ACS Omega.* 2022. V. 7. P. 21877–21881.

32. Mrabet S., Ihzaz N., Alshammari M., Khlifi N., Ba M., Bessadok M.N., Mejri I.H., El Mir L. Structural, optical, and magnetic properties of V-doped ZnO nanoparticles and the onset of ferromagnetic order // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 920. A.N. 165920.
33. Poornaprakash B., Puneetha P., Sangaraju S., Young J.Y., Bandar A.A., Dong-Yeon L., Ramu S., Kim Y.L. Hydrogen evolution properties: Cr doping and V co-doping effect of ZnS nanoparticles // *Mater. Lett.* 2023. V. 340. A.N. 134186.

COMPOSITION, MORPHOLOGY, AND STRUCTURE OF ULTRAFINE ZnS-ZnO POWDERS ALLOYED WITH TRANSITION METAL OXIDES

R. V. S. S. N. Ravikumar¹, B. R. Nemallapudi², S. Gundala², V. F. Markov^{2, 3}, L. N. Maskaeva^{2, 3}, A. V. Ishchenko², L. G. Skornyakov^{2, *}, A. V. Chukin², I. S. Kovalev², G. V. Zyryanov^{2, 4}

¹*Department of Physics, Acharya Nagarjuna University, Nagarjuna Nagar, 522510 India*

²*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

³*Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Ekaterinburg, 620062 Russia*

⁴*Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

*e-mail: sko111lev@gmail.com

Ultrafine ZnO–ZnS powders with additions of *d*-metal oxides additions, namely, V₂O₅, MnO, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO are studied. The alloying the ZnO–ZnS system with *d*-metals changes the morphology of the synthesized powders. The particle size distribution obeys the lognormal law. The addition of *d*-metal oxide upon the synthesis of ZnO–ZnS composites shifts the maximum of the particle-size distribution to the larger sizes. The most probable particle size for samples alloyed with iron and cobalt (530 nm) exceeds that of unalloyed sample (320 nm) by more than 1.6 times. All the synthesized samples are found to be characterized by excess oxygen. The zinc, sulfur and oxygen contents in the unalloyed ZnO–ZnS compositions is 48.0, 12.8 and 39.2 at%, respectively. The synthesis of the ZnO–ZnS composition together with transition metal oxides does not change the hexagonal and cubic symmetry of the sulfide and hexagonal symmetry of zinc oxide. The presence of iron leads to an increase in the coherent domain size of the cubic ZnS phase.

Keywords: composition, morphology, structure, compound, ZnS, ZnO, transition metals