

Оптические свойства нанокompозитов на основе сульфидов цинка и олова в нанопористом силикатном стекле

© А.И. Сидоров¹, Нго Дуи Тунг¹, Нго Ван Ву¹, Т.В. Антропова², А.В. Нащекин³

¹ Университет ИТМО,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034 Санкт-Петербург, Россия

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

Поступила в редакцию 06.04.2019 г.

В окончательной редакции 06.04.2019 г.

Принята к публикации 07.05.2019 г.

Представлены спектры оптической плотности, люминесценции и комбинационного рассеяния кристаллических микро- и нанодендритов сульфидов цинка и олова в силикатном нанопористом стекле (НПС) со средним размером пор 25 нм. Нанодендриты сульфидов были синтезированы путем сульфидирования нанодендритов цинка и олова, выращенных в порах НПС методом электролиза. Показано, что люминесценция нанодендритов вызвана дефектами кристаллической решетки. Основные полосы спектра комбинационного рассеяния нанодендритов связаны с поперечными и продольными колебательными модами гексагонального ZnS (вюрцит) и модами растяжения 2 политипа SnS₂ с гексагональной элементарной ячейкой. Полученные результаты могут быть использованы при создании химических и биологических сенсоров, а также в фотовольтаике и фотокатализе.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, вюрцит, нанодендрит, микродендрит.

DOI: 10.21883/OS.2019.11.48525.135-19

Введение

Нанокompозиты на основе низкоразмерных нанопроволок и нанодендритов металлов и полупроводников перспективны для применения в устройствах фотоники, электроники и оптоэлектроники [1–3]. Состав, структура, морфология и размеры нанопроволок определяют оптические и электрические свойства таких нанокompозитов. Например, в устройствах фотоники и оптоэлектроники изменение состава и диаметра нанопроволок позволяет варьировать ширину запрещенной зоны, что определяет оптические свойства нанокompозита. Морфология нанопроволок и нанодендритов задает функциональные свойства нанокompозитов. Существует большое количество методов синтеза двумерных и трехмерных дендритных наноструктур из различных материалов с различными морфологиями и свойствами (например, [4–6]).

Сульфид цинка, полупроводник группы A^{II}–B^{VI} с шириной запрещенной зоны 3.7–3.8 eV, представляет интерес для применения в устройствах фотоники и оптоэлектроники УФ диапазона [7–9]. Сульфиды олова (SnS, Sn₂S₃ и SnS₂), полупроводники группы A^{IV}–B^{VI}, перспективны в устройствах фотовольтаики, оптоэлектроники и фотокатализа [10–13]. Наноструктуры на основе сульфидов цинка и олова используют в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров [12]. В случае сенсорных применений наноструктур из сульфидов

цинка и олова используют изменение их оптических свойств, например, люминесценции, либо их электрических свойств при внешних воздействиях.

Силикатные НПС с сообщающимися порами являются удобной матрицей для синтеза наночастиц и наноструктур. Они исходно прозрачны, химически стойки, выдерживают нагрев до высоких температур. В них можно проводить многостадийные химические реакции и внешние воздействия (нагрев, облучение, пропускание электрического тока и т.д.) [14–17]. Изменяя условия синтеза НПС, можно варьировать средний размер пор от единиц до сотен нанометров. После формирования в порах НПС наноструктур поры могут быть заполнены газообразным или жидким анализом, что представляет интерес для использования таких нанокompозитов в нано- и микрофлюидной сенсорике [18].

Целью настоящей работы было исследование оптических свойств микро- и нанодендритов кристаллических сульфидов цинка и олова, синтезированных в нанопористых силикатных стеклах.

Методика экспериментов

В экспериментах использовались силикатные НПС с сообщающимися порами, имеющими средний размер 25 нм. НПС были изготовлены в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Объемная кон-

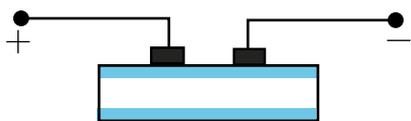


Рис. 1. Схемы электролиза в НПС для формирования микро- и нанодендритов из Zn или Sn.

центрация пор была равна 52–55%. Каркас НПС более чем на 95% состоит из SiO_2 . Для уменьшения потерь на светорассеяние при оптических измерениях поры формировались не во всем объеме стекла, а лишь в приповерхностном слое толщиной $50\ \mu\text{m}$. Образцы представляли собой полированные пластины $10 \times 10\ \text{mm}$ толщиной $1\ \text{mm}$.

Микро- и нанодендриты сульфидов цинка и олова формировались в НПС следующим образом. Поры НПС заполнялись 20% водным раствором ZnSO_4 или $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, после чего проводился электролиз с использованием электродов из соответствующего металла. Электроды устанавливались на одной поверхности НПС (рис. 1). Электролиз проводился при напряжении 3–5 V, ток не превышал 0.05 mA. Газы, образующиеся при электролизе, удалялись из пор естественным путем. После электролиза образцы промывались дистиллированной водой в течение 1 h для удаления прекурсоров. В результате электролиза в приповерхностном слое НПС формировались металлические микро- и нанодендриты из цинка или олова. Для трансформации металлических нанодендритов в сульфидные проводилась термообработка образцов в парах серы при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 60 min. Для предотвращения попадания в реактор воздуха и окисления металлических нанодендритов в процессе термообработки через реактор пропусклся слабый поток аргона. Очевидно, что поперечный размер сформированных нанодендритов не превышал поперечный размер пор, т. е. $25\ \text{nm}$.

Электронно-микроскопические изображения были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JSM 7001F (JEOL). Спектры оптической плотности измерялись с помощью спектрофотометра Lambda 650 (PerkinElmer), спектры люминесценции — с помощью спектрофлуориметра LS-55 (PerkinElmer). Спектры комбинационного рассеяния были измерены с помощью микроспектрометра комбинационного рассеяния inVia (Renishaw). Все спектральные измерения проводились при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 показано SEM-изображение поверхности скола НПС с микродендритами из Zn. Как видно из рисунка, каждый микродендрит состоит из нанодендритов, которые, в свою очередь, состоят из плотно упакованных нанопроволок.

Образцы НПС до формирования в них микро- и нанодендритов прозрачны и бесцветны. После проведения в них электролиза и формирования микро- и нанодендритов из Zn образцы приобретают коричневую окраску (рис. 3, a), а после сульфидирования — светло-желтую

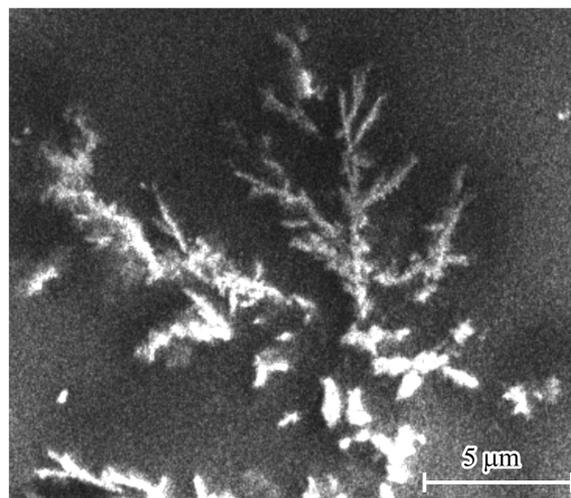


Рис. 2. SEM-изображение поверхности скола НПС с микро- и нанодендритами из Zn, сформированными с помощью электролиза.

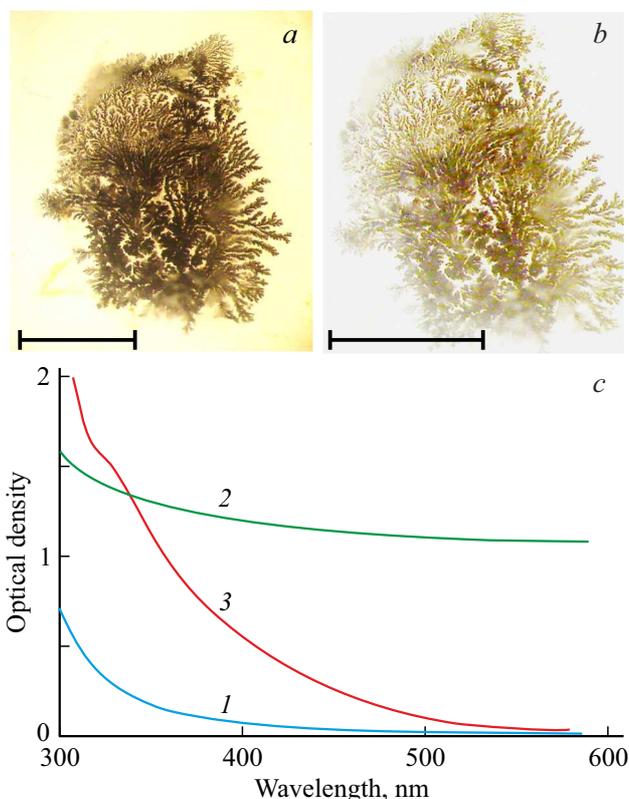


Рис. 3. Фотографии НПС с микродендритами из Zn (a) ZnS (b). Вид сверху. Масштабы — 1 mm. c — спектры оптической плотности НПС без микродендритов (1), с микродендритами из Zn (2) и микродендритами из ZnS (3).

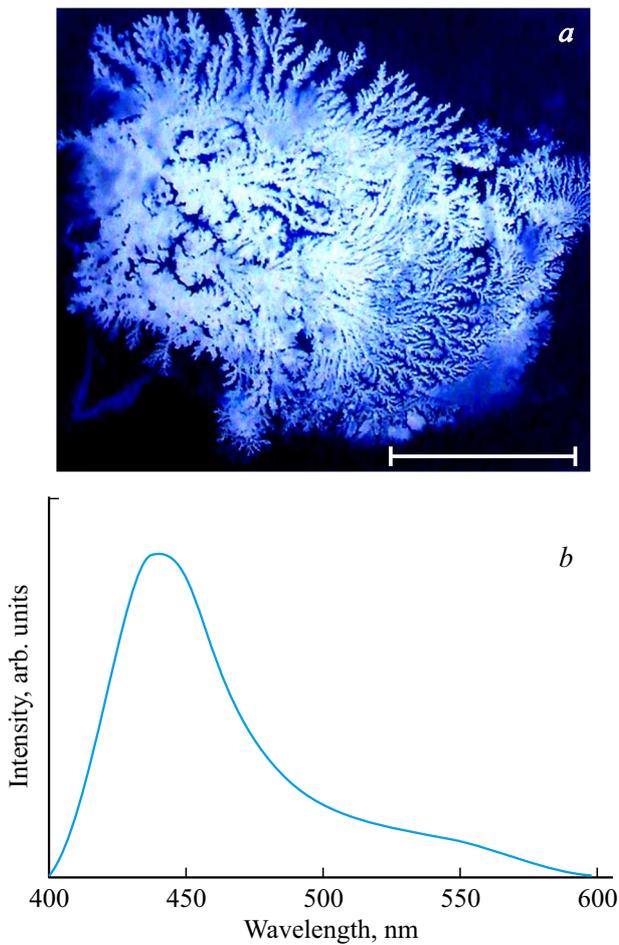


Рис. 4. Фотография люминесценции (a) и спектр люминесценции (b) микро- и нанодендритов из ZnS в НПС. Длина волны возбуждения 360 nm.

окраску (рис. 3, b). Для наглядности электролиз был остановлен до полного заполнения пористого слоя НПС микродендритами. Несмотря на то, что поперечный размер нанодендритов ZnS много меньше длины волны, благодаря высокому показателю преломления ZnS, потери на светорассеяние нанокompозита существенно возрастают, что и определяет цвет образцов. Спектры оптической плотности НПС до и после формирования в них наночастиц ZnS показаны на рис. 3, c. На спектре микродендритов ZnS на длине волны $\lambda = 340$ nm наблюдается экситонная полоса поглощения, что хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны кристаллического ZnS ($E_g = 3.7-3.8$ eV) и указывает на отсутствие квантово-размерных эффектов.

Фотография люминесценции НПС с микро- и нанодендритами из ZnS и ее спектр показаны на рис. 4. Из рисунка видно, что в спектре люминесценции присутствуют две перекрывающиеся полосы с максимумами на $\lambda = 440$ и $530-550$ nm. Голубая полоса связана с излучательной рекомбинацией в вакансиях (V_{Zn}), а желто-зеленая полоса вызвана излучательной рекомбинацией в

дважды заряженной вакансии серы в кристаллической решетке [19]. Экситонная люминесценция в данном случае не наблюдается из-за большой длины волны возбуждения ($\lambda = 360$ nm).

Спектр комбинационного рассеяния микро- и нанодендритов из ZnS в НПС показан на рис. 5. Спектр имеет полосы, характерные для ZnS с кристаллической решеткой вюрцита [20]. Широкая полоса максимумом на $\nu = 270$ cm^{-1} связана с поперечными оптическими (ТО) фонными модами ($A_1(ТО)$, $E_1(ТО)$). Интенсивная полоса с максимумом на $\nu = 340$ cm^{-1} может быть поставлена в соответствие с продольными оптическими (ЛО) модами $A_1(ЛО)$ и $E_1(ЛО)$. Наконец, полоса с

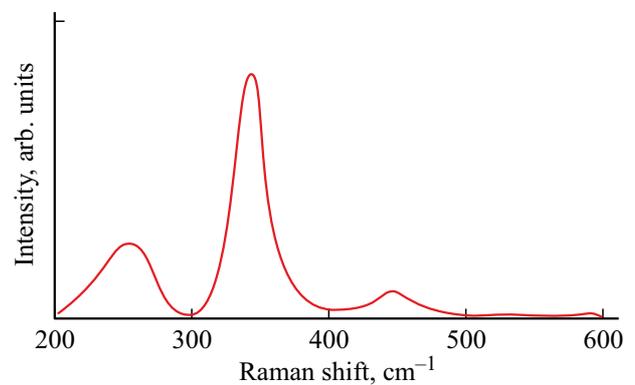


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния микро- и нанодендритов из ZnS в НПС.

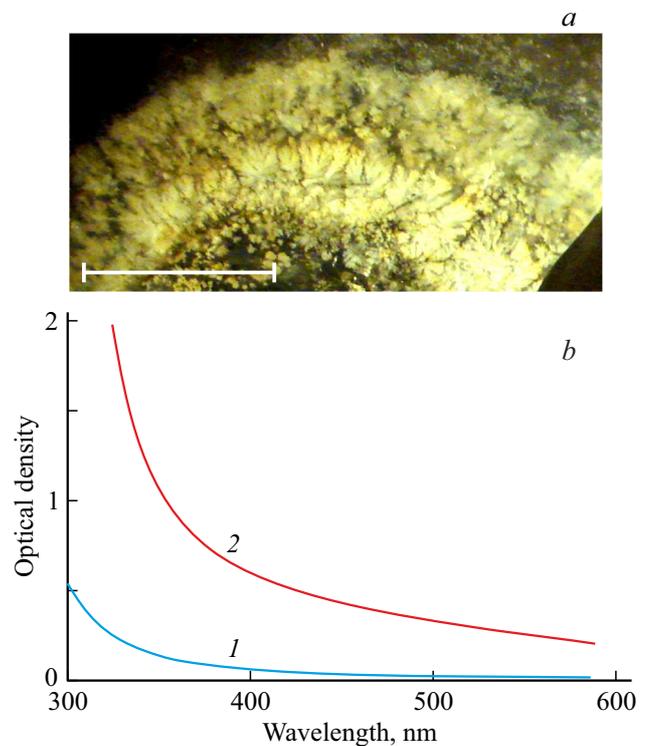


Рис. 6. Фотографии НПС с микродендритами из SnS₂ (a). Вид сверху. Масштаб — 1 mm. b — спектры оптической плотности НПС без микродендритов (1) и микродендритами из SnS₂ (2).

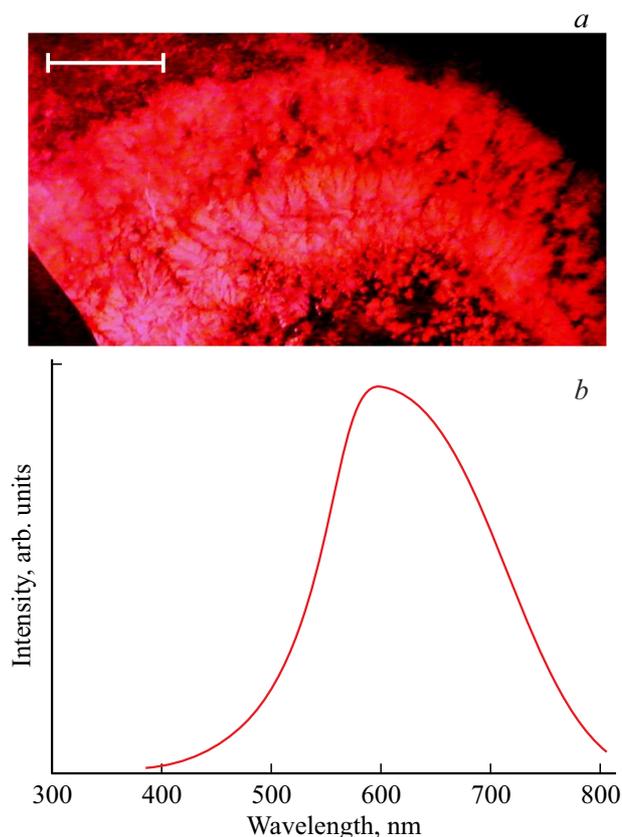


Рис. 7. Фотография люминесценции (а) и спектр люминесценции (б) микро- и нанодендритов из SnS_2 в НПС. Длина волны возбуждения 360 nm.

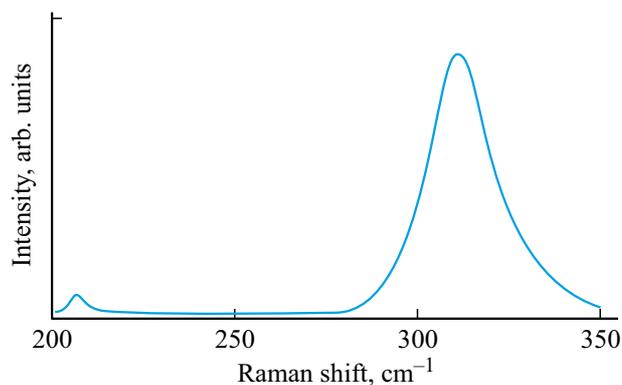


Рис. 8. Спектр комбинационного рассеяния микро- и нанодендритов из SnS_2 в НПС.

максимумом на $\nu = 440 \text{ cm}^{-1}$ может представлять собой комбинации продольных и поперечных мод оптической (О) и акустической (А) ветвей: $\text{TA} + \text{LO}$ и $\text{LA} + \text{LO}$.

После сульфидирования микро- и нанодендритов из Sn в НПС в нем сформировались дендриты сульфида олова светло-желтого цвета (рис. 6, а). Известно, что сульфид олова может существовать в трех стехиометрических состояниях: SnS , Sn_2S_3 и SnS_2 . Сульфиды SnS , Sn_2S_3 имеют черно-коричневую окраску, а SnS_2

имеет желтый цвет. Поэтому можно утверждать, что в процессе сульфидирования Sn трансформируется в SnS_2 . Это подтверждается также спектрами комбинационного рассеяния (см. ниже). Монокристаллический SnS_2 имеет ширину запрещенной зоны 2.2 eV, слоистую структуру и три политапа: 2H, 4H, 18R [21]. Вид спектра оптической плотности НПС с микро- и нанодендритами из SnS_2 (рис. 6, б, кривая 2) определяется в первую очередь высоким светорассеянием в коротковолновой области спектра и поглощением на дефектах в длинноволновой области.

Фотография люминесценции НПС с микро- и нанодендритами из SnS_2 и ее спектр показаны на рис. 7. Широкая полоса люминесценции занимает спектральный интервал 500–750 nm и имеет максимум на $\lambda = 580 \text{ nm}$. Данная полоса люминесценции связана с межзонными и экситонными переходами в кристаллическом SnS_2 , а в длинноволновой ее части — с излучательной рекомбинацией в кристаллических дефектах [22].

Спектр комбинационного рассеяния микро- и нанодендритов из SnS_2 в НПС показан на рис. 8. На спектре наблюдаются две полосы на частотах 205 и 315 cm^{-1} , характерные для 2H политапа SnS_2 с гексагональной элементарной ячейкой и пространственной группой $D_3d^3(P\bar{3}m1)$ [21–24]. Низкочастотная мода, имеющая малую интенсивность, соответствует дважды вырожденной E_g -моду и связана с плоскостными колебаниями типа растяжения атомов серы. Интенсивная высокочастотная мода соответствует моде A_{1g} , которая связана с внеплоскостными колебаниями типа растяжения атомов серы.

Заключение

Экспериментально показано, что проведение электролиза водных растворов солей цинка и олова в порах НПС с последующим сульфидированием позволяет сформировать в порах НПС микро- и нанодендриты сульфидов цинка и олова. Синтезированные дендриты обладают люминесценцией, связанной с дефектами кристаллической решетки. Основные полосы спектра комбинационного рассеяния нанодендритов связаны с поперечными и продольными колебательными модами гексагонального ZnS (вюрцит) и модами растяжения 2H политапа SnS_2 с гексагональной элементарной ячейкой. Полученные результаты могут быть использованы при создании химических и биологических сенсоров, а также в фотокатализе. Описанные наноконпозиты могут также найти применение в фотовольтаике и в качестве материала катодов для литиевых батарей.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект 16.1651.2017/4.6).

НПС были синтезированы в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (тема № 0097-2018-0004).

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Lieber C.M. // MRS Bull. 2003. V. 28. P. 486.
- [2] Samuelson L. // Mater. Today. 2003. V. 6. P. 22.
- [3] Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F, Yan H. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 353.
- [4] Yan H, He R, Johnson J, Law M, Saykally R.J., Yang P. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 4728.
- [5] Zhou J, Ding Y, Deng S.Z., Gong L., Xu N.S., Wang Z.L. // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 2107.
- [6] May S.J., Zheng J.-G., Wessels B.W., Lauhon L.J. // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 598.
- [7] Islam M.M., Ishizuka S., Yamada A. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2009. V. 93. P. 970.
- [8] Yuan J.H., He F.Y., Sun D.C., Xia X.H. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 1841.
- [9] Valeev R.G., Romanov E.A., Khokhryakov S.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2011. V. 75. P. 1480.
- [10] Reddy K.T.R., Reddy N.K., Miles R.W. // Sol. Energ. Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. P. 3041.
- [11] Lei Y, Song S., Fan W, Xing Y, Zhang H. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 1280.
- [12] Motevalizadeh L., Khorshidifar M., Abrishami M.E., Mohagheghi M.M.B. // J. Mater. Sci. 2013. V. 24. P. 3694.
- [13] Zhu H., Yang D., Ji Y., Zhang H., Shen X. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 591.
- [14] Kreisberg V.A., Antropova T.V. // Microporous Mesoporous Mater. 2014. V. 190. P. 128.
- [15] Andreeva O.V., Obyknovennaya I.E., Gavriilyuk E.R., Paramonov A.A., Kushnarenko A.P. // J. Opt. Technol. 2005. V. 72. P. 916.
- [16] Gutina A., Antropova T., Rysiakiewicz-Pasek E., Virnik K., Feldman Y. // Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 58. P. 237.
- [17] Vinogradova O.P., Obyknovennaya I.E., Sidorov A.I., Klimov V.A., Shadrin E.B., Khanin S.D., Khrushcheva T.A. // Phys. Sol. State. 2008. V. 50. P. 768.
- [18] Hunt H.C., Wilkinson J.S. // Microfluid. Nanofluid. 2008. V. 4. P. 53.
- [19] Physics and Chemistry of II-VI Compounds. / Ed. by M. Aven, J.S. Prener, North Holland, Amsterdam; Interscience (Wiley). 1967. 324 p.
- [20] Cheng Y.C., Jin C.Q., Gao F., Wu X.L., Zhong W., Li S.H., Chu P.K. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. 123505.
- [21] Utyuzh A.N., Timofeev Y.A., Stepanov G.N. // Phys. Sol. State. 2010. V. 52. P. 352.
- [22] Kuzuba T., Era K., Ishizawa Y. // Physics Lett. 1974. V. 46A. P. 413.
- [23] Shibata T., Kambe N., Muranishi Y., Miura T., Kishi T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1990. V. 23. P. 719.
- [24] He M., Yuan L.-X., Huang Y.-H. // RSC Advances. 2013. V. 3. P. 3374.