

4. Kanamura, S. Electrodeposition of Rhenium Species at a Stainless-Steel Electrode from Acidic, Neutral, and Alkaline Solutions / S. Kanamura [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2013. – Vol. 161. – P. 92-96.
5. Huang, Q. Electrodeposition of Superconducting Rhenium with Water-in-Salt Electrolyte / Q. Huang, Y. Hu // Journal of the Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165. – P. 796-801.
6. Zhulikov, V.V. Electrodeposition of rhenium and its alloys / V.V. Zhulikov, Y.D. Gamburg // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52. – P. 951-962

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНИДА МЕДИ КАК НОВЫЕ ПЛАЗМОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. С. Гурин¹, **А. А. Алексеенко**²

¹) *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, 14, Минск, Беларусь, e-mail: gurin@bsu.by*

²) *Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого, ул. Барыкина, 269, Гомель, Беларусь*

Исследуются новые плазмонные оптические материалы – золь-гель стекла с инкорпорированными наночастицами селенида меди. Особенности их оптики обусловлены комбинацией полупроводниковых свойств наночастиц и проявлением плазмоннорезонансного поглощения в ближней ИК-области вследствие высокой концентрации носителей заряда нестехиометрического Cu_{2-x}Se . Положение полосы плазмонного поглощения зависит от соотношения Cu/Se в процессе формирования наночастиц.

Ключевые слова: золь-гель стекла; наночастицы; селенид меди; плазмонный резонанс.

OPTICAL PROPERTIES OF THE SOL-GEL GLASSES WITH COPPER SELENIDE NANOPARTICLES AS NOVEL PLASMONIC MATERIALS

V. S. Gurin¹, **A. A. Alexeenko**²

¹) *Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Leningradskaya, 14, 220006 Minsk, Belarus*

²) *P.O.Sukhoi Gomel State Technical University, Gomel, Barykina, 269, Gomel, Belarus
Corresponding author: V. S. Gurin (e-mail: gurin@bsu.by)*

New optical plasmonic materials being the sol-gel glasses with incorporated copper selenide nanoparticles are investigated. Their principal optical features are provided by combination of the semiconducting properties of nanoparticles and appearance of the plasmon resonance absorption in the near-IR range. The latter is issued due to the high concentration of charge carriers of non-stoichiometric Cu_{2-x}Se . The spectral position of the plasmon resonance band depends on Cu/Se ratio in the process of particle formation.

Key words: sol-gel glasses; nanoparticles; copper selenide; plasmonic resonance.

ВВЕДЕНИЕ

Во всем многообразии полупроводниковых соединений, активно изучаемых в физике и химии наноразмерного состояния [1, 2], особое место заняли халькогениды элементов I-ой группы Периодической системы (Cu, Ag, Au). Они сочетают комплекс уникальных физических свойств вследствие переменного состава, высокой подвижности катионов, повышенной концентрации носителей заряда, формирующейся за счет собственной дефектности кристаллической решетки. Для них характерны нестехиометрия и мультифазность, обуславливающие значительные вариации проводимости разного рода (ионной, электронной, дырочной) и изменения оптических свойств в широком спектральном интервале [3, 4]. Халькогениды меди – наиболее используемые среди этого класса соединений материалы. Так, сульфиды и селениды меди состава $Cu_{2-x}S$ и $Cu_{2-x}Se$, $1 \leq x \leq 2$, включают до десятка различных нанокристаллических фаз, стабильных как при комнатной температуре, так и в температурном интервале до плавления [5]. Наноразмерное состояние халькогенидов меди еще более усложняет разнообразие физических и химических свойств этих полупроводников. Эффекты размерного ограничения, реконструкция поверхности, взаимодействие с окружением и др. приводят к тому, что для контроля формирующихся наночастиц халькогенидов меди требуется достаточно точный тьюнинг условий синтеза и достижение особых условий стабилизации полученного состояния. При всех перечисленных интересных свойствах наночастиц халькогенидов меди в оптике они привлекли внимание как полупроводники-плазмонники, хотя само явление плазмонного резонанса более специфично для металлических частиц. Однако, в $Cu_{2-x}S$ и $Cu_{2-x}Se$ концентрация носителей заряда достаточно высока для генерации плазмонов в ИК- и видимой области спектра, и в отличие от металлов стехиометрия (величина x) переменная, и может быть использована для регулирования спектров поглощения и испускания наночастиц. В настоящем сообщении рассматриваются оптические характеристики оригинальных материалов с наночастицами селенида меди – золь-гель стекол, в которых частицы стабилизированы в кварцевой матрице, что по сравнению с аналогами коллоидного состояния $Cu_{2-x}Se$ [6,7] имеет преимущество для создания функциональных материалов для нелинейной оптики и лазерной техники.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика получения исследуемых материалов детально описана нами ранее [8,9] и состоит в реализации синхронного формирования системы «наночастицы - SiO_2 -матрица» в результате химических реакций в мезоструктуре SiO_2 между прекурсорами меди и активным халькогеном. SiO_2 -матрица получается общепринятым способом гидролизом тетраэтоксисилана, но включает модификацию золя введением мелкодисперсного аэросила для предотвращения резкого сокращения объема при образовании твердой фазы. Прекурсор меди импрегнируется в пористый ксерогель и превращается в частицы металлической меди термовосстановлением в атмосфере водорода. Далее, эффективное взаимодействие прекурсор - халькоген создается в замкнутом объеме с инертными стенками (кварцевая ампула), количество селена контролируется давлением паров при заданной температуре (1200 °C), которая также обеспечивает формирование стеклообразного состояния матрицы диоксида кремния. Таким образом, синтезируемые наночастицы селенида меди стабилизируются внутри стекла, их размер (интервал 5–50 нм) зависит от ряда факторов, в первую очередь кон-

центрации прекурсоров меди [9, 10]. Характеристики серии исследуемых образцов представлены в таблице.

Характеристики исследуемых образцов золь-гель стекол с наночастицами селенида меди: концентрации прекурсоров и энергетические параметры, полученные из спектров поглощения (рис. 1, 2)

Наименование образцов	Содержание Cu, рассчитанное как атомное соотношение Cu/SiO ₂	Парциальное давление Se при синтезе Cu _{2-x} Se, атм	E _g , эВ	E _{max} , эВ
М387	0,13	0,1	2,36	1,02
М388	0,13	0,2	2,14	1,08
М394	0,40	0,1	2,14	0,98
М401	0,13	1,0	2,12	1,10

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры поглощения для серии образцов стекол. Для всех характерна форма спектральной кривой, отличающаяся от типичных для наночастиц полупроводников. Имеет место комбинация близкого к ступенчатому спаду поглощения в видимой области (0,4–0,6 мкм) и широкая интенсивная полоса в ближнем ИК-диапазоне (0,8–1,6 мкм). Первое отражает край собственного поглощения полупроводника, для которого выполнено определение величины оптической ширины запрещенной зоны (E_g) в предположении прямозонного характера селенида меди. Для этого используется общепринятая зависимость для прямых электронных переходов полупроводника для величины $(\alpha E)^2$ от E , где E – энергия фотонов, α – коэффициент поглощения (рис. 2). Для всех образцов имеются прямолинейные участки, для которых пересечение с осью энергий дает значения E_g , приведенные в Таблице. Они оказываются практически одинаковыми, кроме одного образца ($E_g=2,36$ эВ), для которого содержание прекурсоров меди и селена минимальны. В то же время, для остальных трех образцов при достаточно широкой вариации соотношения Cu/Se величины E_g несколько меньше (2,12–2,14 эВ). Это обстоятельство достаточно неожиданно, поскольку стехиометрия полученных наночастиц селенида меди Cu_{2-x}Se должна определяться соотношением прекурсоров, и она напрямую влияет на его полупроводниковые свойства в случае объемного материала. Возможным объяснением постоянства E_g для наночастиц в матрице SiO₂ может быть предположение, что в используемых условиях их формирования (реакция Cu + Se в замкнутом объеме мезопористой структуры при высокой температуре 1200 °С и достаточной длительности процесса) реализуется равновесное состояние получаемого соединения. По данным рентгенографических исследований [10] получается кубическая фаза берзелианита Cu_{2-x}Se, $0 < x < 0,25$. В случае минимальных концентраций прекурсоров большее значение E_g может свидетельствовать об образовании Cu_{2-x}Se с большим значением x .

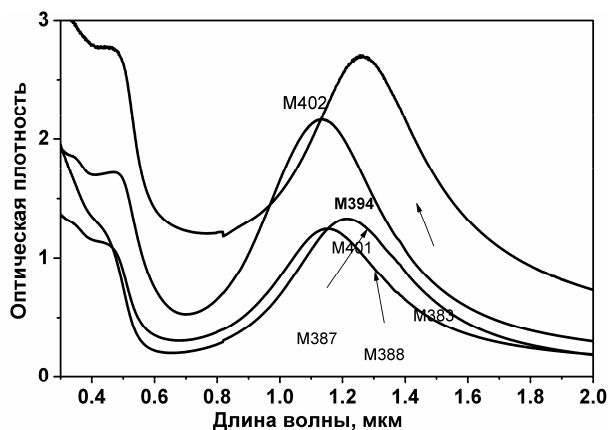


Рисунок 1. Спектры поглощения серии стекол с наночастицами селенида меди

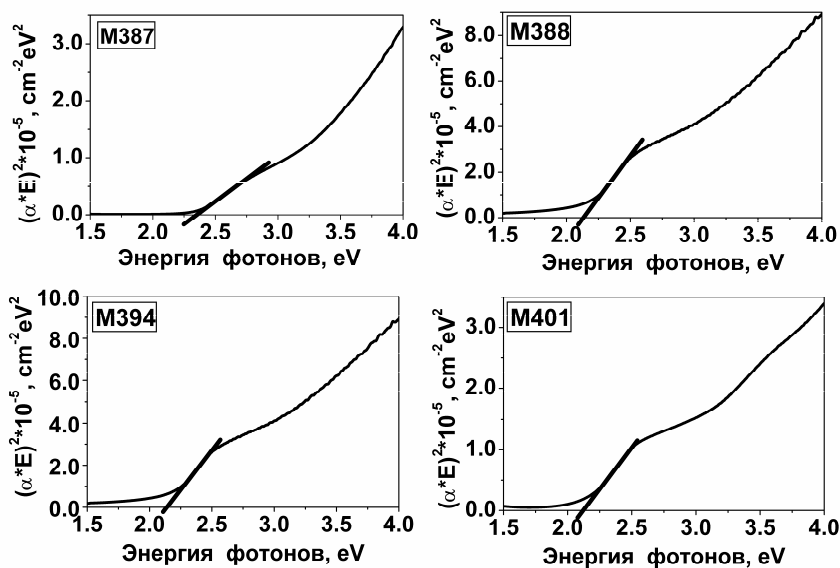


Рисунок 2. Зависимости $(\alpha E)^2$ от E для определения величины E_g серии исследуемых образцов

Полоса поглощения в ближнем ИК-диапазоне имеет довольно сходный вид для всей серии, но ее положение несколько различается, максимумы в шкале энергий (E_{\max}) приведены в Таблице. Можно отметить тенденцию смещения E_{\max} в сторону высоких энергий при большем давлении селена. Вероятно, оно может обуславливать образование Cu_{2-x}Se с большим x , аналогично указанной выше тенденции в изменении E_g . Следовательно, используемые пути управления процессом формирования наночастиц селенида меди путем изменения концентрации прекурсоров меди и давления селена служат средствами контроля полупроводниковых свойств формирующихся наночастиц. В то же время можно заметить, что интервал изменения свойств

материалов оказывается достаточно узким при довольно значительной вариации концентрации прекурсоров.

Наблюдаемая широкая полоса поглощения в ближнем ИК ассоциируется с проявлением плазмонного резонанса в наночастицах, который реализуется в этой области спектра вследствие высокой концентрации носителей заряда в наночастицах Cu_{2-x}Se . Простейшей моделью плазмонного резонанса является теория Друде (для электронного газа в металлах, свободных электронов либо дырок в полупроводниках), и частота плазмонного резонанса связана с концентрацией носителей N по формуле [11]:

$$\omega^2 = e^2 N / m \epsilon_0, \quad (1)$$

где e – элементарный заряд, m – эффективная масса носителей, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. Частота плазмонного резонанса пропорциональна корню квадратному концентрации носителей заряда. При достижении концентрации носителей 10^{20} – 10^{21} см^{-3} резонанс попадает в ближнюю ИК-область. Кроме того, для наноразмерного состояния полупроводника размерный фактор может давать дополнительный эффект в характеристики плазмонного резонанса, изменяя его ширину, интенсивность, временные параметры [11].

Таким образом, интенсивное проявление плазмоннорезонансного поглощения является интересным свойством рассматриваемых материалов. Оно имеет место за счет особенностей наночастиц нестехиометрического селенида меди. Аналогичного явления можно ожидать при инкорпорации в стекла такого типа также сульфида меди, халькогенидов серебра, тройных и более сложных халькогенидных соединений (например, $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}(\text{S}/\text{Se})_2$). Плазмоника полупроводников перспективна для разнообразных приложений более, чем плазмоника металлов, вследствие широких возможностей тьюнинга состава и свойств материалов наряду с тем, что имеет место сочетание размерных эффектов для межзонных переходов и возбуждение свободных носителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для серии золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди разного состава, исследованы спектры поглощения в видимой и ближней ИК-области. Для всех образцов характерны ступенчатая часть, ассоциируемая с краем собственного поглощения полупроводника, и интенсивная полоса поглощения за счет проявления плазмонного резонанса в наночастицах. Проанализированы тенденции в изменениях E_g и максимума плазмонного поглощения в зависимости от концентрации прекурсоров формирующихся частиц селенида меди. Более низкой энергии плазмонного резонанса (красное смещение) отвечает более высокое соотношение Cu/Se в процессе формирования наночастиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках задания 8.2.2.04. подпрограммы «Наноструктура» государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Gaponenko, S.V. Optical properties of semiconductor nanocrystals / S.V. Gaponenko. – Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998. – 260p.
2. Klimov, V.I. Nanocrystal quantum dots / V.I. Klimov. - CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2010. - 469p.
3. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices / Min-rui Gao [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P.2986-3017.
4. Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals / C.Coughlan [et al.] // Chem. Rev. - 2017. – V.117, N9. –P. 5865–6109.
5. Горбачев, В.В. Полупроводниковые соединения $A^I_2B^{VI}$ / В.В. Горбачев. – Москва: Металлургия, 1980. – 132 с.
6. Reversible tunability of the near-infrared valence band plasmon resonance in $Cu_{2-x}Se$ nanocrystals / D. Dorfs [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V.133, N29. – P. 11175–11180.
7. Faucheaux, J.A. Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: physical principles and new opportunities / J.A.Faucheaux, A. L. D. Stanton, P. K. Jain // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – V.5, N6. - P. 976–985.
8. Sol-gel silica glasses with nanoparticles of copper selenide: synthesis, optics and structure / V.S. Gurin [et al.] // Intern. J. Inorg. Mater. – 2001. Vol. 3. – P. 493–496.
9. Structure and optical properties of Cu_xO - and Cu_xSe -doped sol-gel silica glasses / V.S. Gurin [et al.] // Mater. Sci. Eng. C – 2003. - Vol. 23. - P.1063-1067.
10. Copper and copper selenide nanoparticles in the sol-gel matrices: Structural and optical / V.S. Gurin [et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2006. – Vol. 26. - P. 952-955.
11. Климов В.В. Наноплазмоника / Москва: Физматлит. - 2010. - 480с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА В УЛЬТРАДИСПЕРНЫХ АЛМАЗАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Г. А. Гусаков¹, М. П. Самцов¹, А. А. Луговский²,
В. А. Пархоменко², И. И. Азарко³

¹⁾ *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь, e-mail: gga68@rambler.ru*

²⁾ *Учреждение БГУ "Республиканский центр проблем человека", ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь,*

³⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, e-mail: azarko@bsu.by*

Методом ЭПР исследовано влияние постростовых термообработок ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза на воздухе и в вакууме на содержание в них примеси железа. Показано, что термообработка на воздухе приводит к увеличению концентрации примеси железа пропорционально потерям массы образца. Отжиг в вакууме приводит к снижению концентрации железа, по-видимому, за счет перехода части примеси в парамагнитное состояние. Показано, также, что ультразвуковая обработка ультрадисперсных алмазов в концентрированной соляной кислоте эффективно очищает УДА от примеси железа.

Ключевые слова: ультрадисперсные алмазы; примесь железа; ЭПР.