

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК НАНОЧАСТИЦ ZnS В НАНОКОМПОЗИТЕ ЦЕОЛИТ-ПОЛУПРОВОДНИК Hbeta:ZnS

© 2008 г. Д. Н. Войлов¹, Г. Ф. Новиков^{1,2}, Ю. В. Метелева-Фишер¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,

² Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 18.12.2007

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии были получены зависимости комплексной диэлектрической проницаемости для цеолита Hbeta и композита Hbeta:ZnS в диапазон частот 10^{-1} — 10^5 Гц и температур $-160 \div +300$ °C. Образцы нанокompозита получали при помощи твердофазного ионного обмена цеолита Hbeta (Si/Al = 45) с хлоридом цинка с последующей обработкой сероводородом. Обнаружено различие в дисперсии действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости нанокompозита Hbeta:ZnS по сравнению с исходным цеолитом. Аппроксимация диэлектрического спектра функциями Гаврильяка-Негами позволила получить распределение времен диэлектрической релаксации, в котором наблюдалось несколько максимумов, соответствующих релаксационным переходам, как в нанокompозите, так и в исходном цеолите. В нанокompозите, в температурном диапазоне 170—230 °C наблюдался новый релаксационный переход. Температурная зависимость времени релаксации этого перехода спрямлялась в аррениусовских координатах с энергией активации ~ 2.0 эВ.

ВВЕДЕНИЕ

Чрезвычайно развитая поверхность цеолитов уже многие десятилетия определяет интерес исследователей к ним как к адсорбентам и катализаторам [1—4]. В последнее десятилетие обозначилось еще одно применение цеолитов — в качестве матриц для получения наночастиц [5]. Поскольку рост наночастиц ограничивается жестким каркасом цеолита, в принципе, таким способом можно получать частицы заданного размера. Однако, поскольку цеолиты сильно рассеивают свет, изучение свойств получаемых наночастиц оптическими методами связано с определенными трудностями. В связи с этим некоторыми исследователями предпринимались попытки применить электрические методы для изучения свойств таких систем, но публикаций, посвященных этому вопросу крайне мало [6]. В данной работе представлены результаты исследования свойств нанокompозитов Hbeta-ZnS методом широкополосной диэлектрической спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокompозит Hbeta:ZnS получали, проводя твердофазный ионный обмен Hbeta (Si/Al = 45, Südchemie) с 2 мас. % хлорида цинка при 500 °C в течение суток. Затем обмененные образцы обра-

батывали сероводородом при 140 °C. При такой температуре протоны мостиковых Si-OH-Al и скелетных алюминиевых Al-OH гидроксогрупп частично замещаются на ионы цинка и частично реагируют с соседними гидроксогруппами с протеканием реакции дегидратации. Этот метод полностью аналогичен методу [7], использовавшемуся для получения наночастиц CdS с размерами 2—5 нм.

Чтобы учесть влияние дегидратации на свойства самого цеолита, исследуемая матрица Hbeta была подвергнута термической обработке при 500 °C в течение 3 час, что позволило исключить влияние разности концентраций полярных гидроксильных групп на спектры диэлектрических потерь.

В исходном виде исследуемые вещества представляли собой мелкодисперсные порошки. Образцы для измерений готовили прессованием порошков при давлении 30000 кгс/см².

Импеданс измеряли спектрометром «Broadband dielectric spectrometer — concept eight» фирмы Novocontrol, с криостатной системой «Quatro». Измерительная ячейка была типа «сэндвич» с электродами из нержавеющей стали. Диаметр электродов 1 см. Расстояние между электродами (толщина образца) было 10^{-1} см. Измерения начинали сразу после приготовления образцов. Темпе-

ратуру при измерениях стабилизировали с точностью до 0.25 °С.

Спектры времен диэлектрической релаксации получали приближением экспериментальных данных суммой проводимости и двух функций Гавриляка-Негами (ГН).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (1)$$

Здесь $\varepsilon^*(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, ε_∞ — высокочастотное значение диэлектрической проницаемости, ε_c — низкочастотное значение диэлектрической проницаемости, $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота, τ — время в максимуме распределения времен диэлектрической релаксации, α, β — параметры, отвечающие за распределение времен диэлектрической релаксации, определяемые экспериментальным путем и пробегающие значения $0 < \alpha, \beta < 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение температурных зависимостей действительной части диэлектрической проницаемости нанокompозита и матрицы, при частоте поля $f = 10^5$ Гц, показано на рис. 1. Наблюдаемые в низкотемпературной области максимумы для ε' связаны с водой, в прогретых образцах максимумы не наблюдаются. Такая зависимость дисперсии диэлектрической проницаемости от температуры схожа с

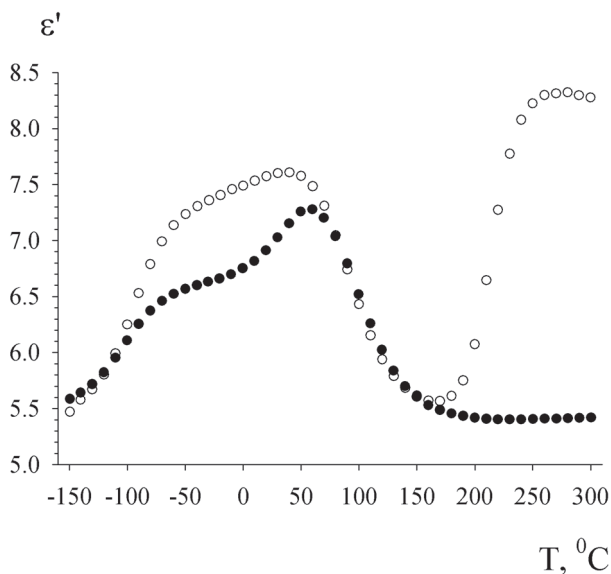


Рис. 1. Показаны зависимости диэлектрической проницаемости от температуры при частоте поля $f = 10^5$ Гц образцов первый проход: ● — H-Beta, ○ — H-Beta:ZnS.

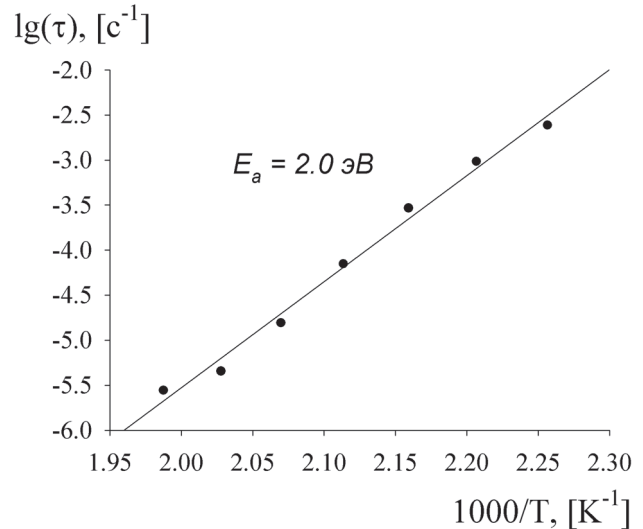


Рис. 2. Зависимости времен релаксации от обратной температуры для высокотемпературного максимума $\varepsilon'(T)$ в композите H-Beta:ZnS.

тем, что наблюдали в пористом кремнии [6]. В низкотемпературной области (–160—+50 °С) проявлялись максимумы, относящиеся к физически адсорбированной ледоподобной воде, как в полимерах [8]. В интервале температур от 0 до 50 °С вода обуславливала эффект перколяции, проявлявшийся в увеличении проводимости более чем на пять порядков [6].

Наблюдаемые различия в максимумах в композите и исходном цеолите в низкотемпературной области (рис. 1), вероятно, обусловлены взаимодействием воды и полупроводника. Возможно, что полупроводниковые внедрения в композите способствуют лучшей адсорбции воды, за счет водородных связей, что проявляется в небольшом увеличении диэлектрической проницаемости.

В диапазоне 170—230 °С в спектре диэлектрической проницаемости нанокompозита (рис. 1) наблюдается максимум, отсутствующий у Hbeta, не исчезающий при прогреве образца и, таким образом, не связанный с водой. Частотная зависимость данного максимума хорошо описывалась функцией Коула — Дэвидсона (КД) (формулой при $\beta = 1$) в температурном диапазоне, в котором он проявлялся. Температурная зависимость найденного времени релаксации в аррениусовских координатах представлена на рис. 2. Формально вычисленная энергия активации этого процесса $E_a \approx 2.0$ эВ.

Наличие высокотемпературного максимума у ε' для полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$, вообще говоря, не является неожиданным, если иметь ввиду

полупроводниковые частицы макроразмеров. Такой максимум обычно связывают с зависимостью от температуры времени релаксации диполей, сформированных из комплексов дефектов различного типа. Для наночастиц таких данных нет. В контрольных измерениях температурной зависимости ϵ' на пленках микронного размера, полученных методом пиролиза тиомочевинных комплексов на ситалловой подложке [1], мы, действительно, обнаружили слабовыраженный температурный максимум, сдвинутый примерно на 40 °С в сторону низких температур. Поэтому, принимая во внимание практически полную аналогию в синтезе пленок ZnS и наночастиц и, следовательно, схожесть формирующихся дефектов, представляется естественным сделать вывод, что в наночастицах формирующиеся диполи релаксируют медленнее, чем в больших кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 05-03-33016а, программа РАН «Органические и гибридные наноструктурные материалы для фотоники».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canham L.T.*, Appl. Phys. Lett. 1990. 57. 1046
2. *Cullis A.G., Canham L.T., Calcolt P.D.J.*, J. Appl. Phys. 1997. 82. 909.
3. *Canham L.* (Ed.), Properties of Porous Silicon, Emsidata reviews series, V. 18. Inspec Publication, London, 1997.
4. *Bisi O., Ossicini S., Pavesi L.*, Surf. Sci. Rep. 2000. V. 38. 1.
5. *Herron N., Wang Y., Eddy M., Stucky G., Cox D., Moller K., Bein T.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. 111. 530
6. *Feldman Y., Puzenko A., Ryabov Y.* // Chemical Physics. 2002. 284. 139.
7. *Метелева Ю.В., Ресснер Ф., Новиков Г.Ф.* Получение композитов CdS:H-beta из тиомочевинных комплексов и их исследования методом ИК-спектроскопии // Ж. общей химии, 2007. Т. 77. № 4. С. 572
8. *Чернов И.А.* Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.17. Черноголовка, 2004. С. 117
9. *Самофалова Т.В., Метелева Ю.В., Наумов А.В., Семенов В.Н., Новиков Г.Ф.* Свойства пленок системы CdS — ZnS, осажденных из смешанных тиомочевинных координационных соединений // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 2, С. 152—155.