

Е.А. Бондаренко, А.В. Мазаник, канд. физ.-мат. наук, доцент,
Е.А. Стрельцов, д-р хим. наук, профессор
(Белорусский государственный университет, г. Минск)

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОСУЛЬФИДА ВИСМУТА

На сегодняшний день известно несколько соединений $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{S}_z$, характеризующихся слоистым строением и проявляющих принципиально различные электрофизические и оптические свойства.

Недавно было установлено, что оксосульфид висмута состава $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ обладает сверхпроводимостью при температурах менее 4.4–8.6 К [1]. В данном соединении слои $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ чередуются со слоями $[\text{BiS}_2]$ и слоями сульфат-анионов $[\text{SO}_4]$ [1]. При этом атомы серы находятся в разных степенях окисления: -2 в слоях $[\text{BiS}_2]$ и $+6$ в $[\text{SO}_4]$. Степень окисления висмута в данном соединении также смешанная: $+3$ в слоях $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ и $+2,5$ в слоях Bi_2S_4 . $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ является одной из двух стабильных форм соединения $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_{1-x}\text{Bi}_2\text{S}_4$, где x показывает заселенность SO_4 позиций в кристаллической структуре и может принимать значения 0 и 0,5, которые соответствуют формульным единицам $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$ и $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ [1]. В работе [2] описывается сверхпроводимость $\text{Bi}_3\text{O}_2\text{S}_3$, а указанный выше $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ рассматривается как двухфазный материал, включающий Bi_2OS_2 и $\text{Bi}_3\text{O}_2\text{S}_3$. Согласно [2], необходимым (хотя и не достаточным) условием проявления сверхпроводящих свойств оксосульфидов является наличие слоев BiS_2 .

В [3] исследован слоистый материал $\text{Bi}_9\text{O}_{7,5}\text{S}_6$, проявляющий полупроводниковые свойства (ширина запрещенной зоны $E_g=1,27$ eV, прямые оптические переходы), в котором чередуются слои BiS_2 и Bi_2O_2 . В работе [4] описан оксосульфид состава $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$, структура которого подобна оксогалогенидам висмута и образована катионными слоями Bi_2O_2 , разделенными монослоями анионов S^{2-} .

Представленные выше данные свидетельствуют о том, что особенности слоистого строения оксосульфидов висмута обеспечивают высокую лабильность кристаллической структуры и различное стехиометрическое соотношение элементов (Bi, S и O). Это позволяет, используя различные условия синтеза оксосульфидов, целенаправленно варьировать их зонное строение, электрофизические и оптические свойства.

Фотоэлектрохимия оксосульфидов висмута в настоящее время находится на начальном этапе исследования. В частности, имеется только одна публикация [5], в которой описано фотоэлектрохимическое (ФЭХ) поведение $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$, а также гетероструктуры $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}/\text{In}_2\text{O}_3$.

Поэтому изучение ФЭХ свойств оксосульфидов висмута является весьма актуальным.

В данной работе исследовано ФЭХ поведение оксосульфидных электродов в водных растворах электролитов, содержащих различные редокс-системы.

Методика формирования пленок оксосульфида висмута включала следующие стадии. Сначала синтезировался хелатный комплекс висмута с триэтаноламином (соотношение металла к лиганду 1:36,4). При добавлении к водному раствору комплекса ($c = 0,02$ моль/дм³) концентрированного ($w = 22\%$) раствора аммиака и тиомочевины ($c = 0,2$ моль/дм³) с последующим нагревом раствора на поверхности проводящих стекол, покрытых SnO₂, осаждаются равномерные пленки оксосульфида. При времени осаждения 80 мин толщина пленок по данным электронной микроскопии (ЭМ) составила 670 нм.

Проведенное ЭМ исследование показало, что пленки оксосульфида характеризуются развитой микроструктурой (рис. 1а). На поверхности отчетливо различимы игольчато-пластинчатые образования, которые хаотически ориентированы друг относительно друга. Согласно данным просвечивающей ЭМ, кристаллиты имеют слоистое строение (рис. 1б).

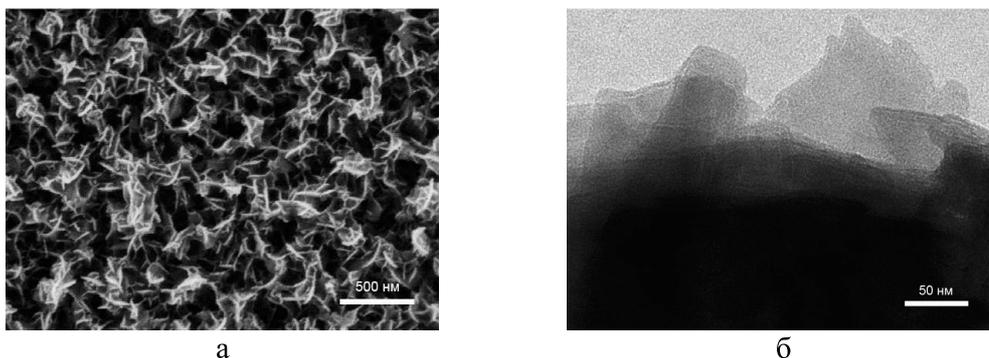


Рисунок 1 - ЭМ изображение поверхности пленки оксосульфида (а) и фрагмента пленки на просвет (б).

Исследование пленок методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (рис. 2а) показало наличие атомов серы в двух степенях окисления: -2 (сульфидная сера) и $+6$ (сульфатная сера). Как отмечалось выше, такая ситуация реализуется в оксульфидах с общей формулой $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_{1-x}\text{Bi}_2\text{S}_4$.

Рентгенодифрактограммы пленок оксосульфида представлены на рисунке 2б. Положение рефлексов не позволяет отнести соединение ни к одному из описанных в литературе. Однако по наличию атомов серы с разной степенью окисления наиболее вероятным представляется фазовый состав $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_{1-x}\text{Bi}_2\text{S}_4$. Высокая вариабельность

параметра c в слоистом соединении (например, за счет различной заселенности SO_4 позиций) допускает изменение положения основных рефлексов на рентгенограммах. Широкая полуширина рефлексов указывает на высокую дефектность оксосульфида.

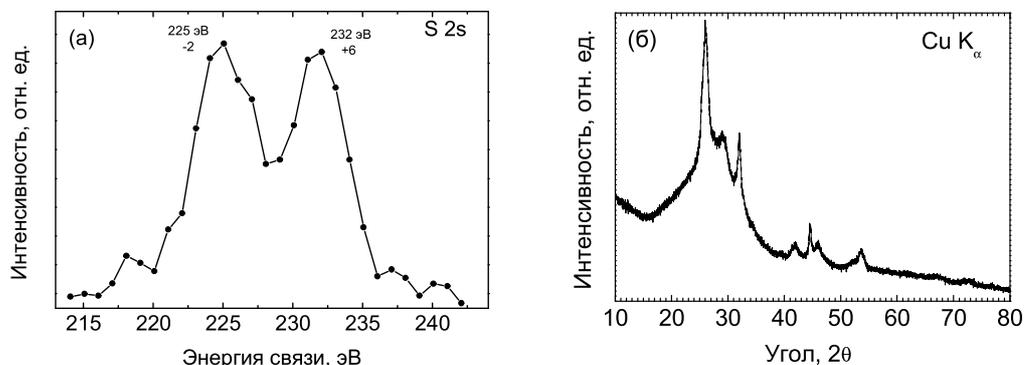


Рисунок 2 - Рентгенофотоэлектронный спектр (а) и рентгенодифрактограмма пленки оксосульфида (б).

ФЭХ поведение оксосульфида в растворах сульфита и сульфата натрия при освещении прерывистым светом ($\lambda=465$ нм) представлено на рисунке 3. Полупроводник генерирует анодный фототок, величина которого растет с ростом анодной поляризации электрода. Природа фототока связана с захватом фотодырок сульфит-анионами, а в растворе сульфата – с фотокоррозионным процессом.

Анодный фототок наблюдается и в растворе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – рисунок 4 а. Фототок протекает на фоне довольно значительного темного тока окисления гексацианоферрат(II)-анионов. Принципиально иная ситуация наблюдается в растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Доминирующим становится катодный фототок, который на 2 порядка превосходит анодный фототок.

Таким образом, в работе разработана методика получения ФЭХ активных пленок оксосульфида висмута. В водных растворах электролитов, содержащих восстановители (SO_3^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), полупроводник генерирует только анодный фототок, в то время как в растворе, содержащем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, наблюдается переключение фототока. Обнаруженный эффект представляет интерес для создания нового типа электронных логических нанопереклюателей, а также электроаналитических приложений.

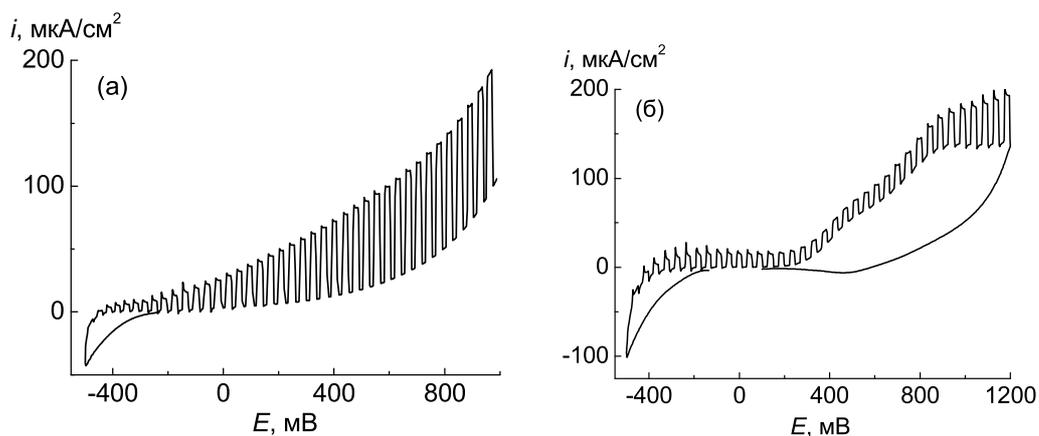
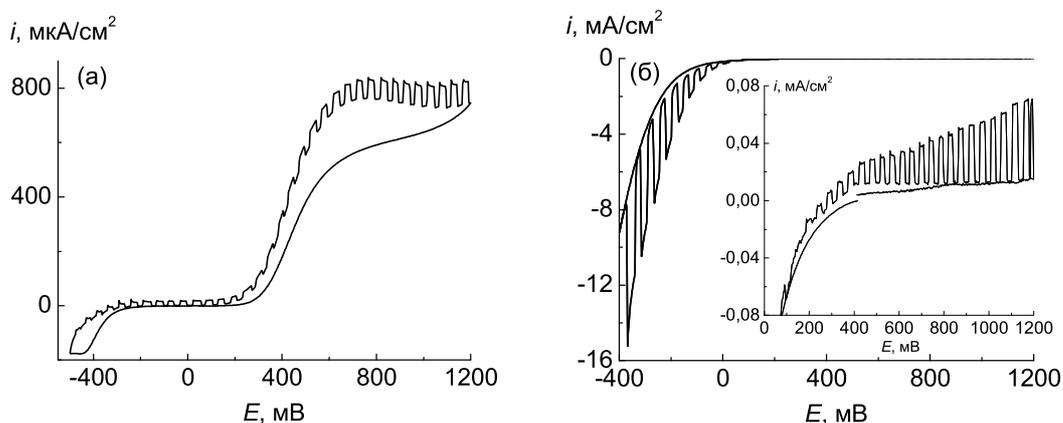


Рисунок 3 - Фотополяризационные кривые для пленок оксосульфида висмута в растворах $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ (а) и $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (б)



**Рисунок 4 - Фотополяризационные кривые для оксосульфида висмута в растворе $0,5 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (а) и $0,5 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (б).
На вставке – область анодной поляризации электрода**

ЛИТЕРАТУРА

- 1 X. Zhang [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 4442–4448.
- 2 Y. Mizuguchi [et al.] // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 220510(R).
- 3 S. Meng [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54 (12). – P. 5768–5773
- 4 X. Zhang [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 4442–4448
- 5 A. L. Pacquette [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2014. – Vol.277. – P. 27–36.