

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

М. А. Джафаров, Э. Ф. Насиров

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

maarif.jafarov@mail.ru

Исследованы свойства фотолюминесценции наноструктурированных частицами CdS ($d = 3,0$ нм) пленок пористого Si. Показано, что осаждение наночастиц CdS на поверхности пористого Si приводит к сдвигу спектра фотолюминесценции наночастиц, покрытых поверхностно активным веществом, в коротковолновую область. Установлено, что нарушение целостности оболочки наночастиц CdS из поверхностно активного вещества приводит к образованию, как минимум, двух фракций наночастиц с различными размерами. Данным фракциям соответствуют хорошо разрешенные полосы фотолюминесценции с максимумами 480 и 530 нм.

Ключевые слова: наночастицы, пористый Si, фотолюминесценция.

1. Введение

Одной из важнейших задач современной физики твердого тела является изучение наноструктурированных материалов. Их необычные свойства важны прежде всего для использования в практических целях, в то же время физические исследования хорошо известных, классических материалов, ограниченных малыми размерами, являются важной задачей фундаментальной науки. В общем плане все наноструктурированные материалы можно рассматривать как обычные соединения, которые синтезированы в искусственно созданных границах, в условиях так называемой «ограниченной геометрии». Это могут быть соединения, внедренные в различные пористые среды (или нанокомпозиты), фазы с нанометровыми размерами в сплавах, пленки и другие объекты. Все эти объекты имеют общие черты. Во-первых, их физические размеры сравнимы с длинами атомных и других взаимодействий. Во-вторых, число атомов на границах наночастиц, которые находятся в условиях сильного локального нарушения симметрии, а также в условиях воздействия со стороны окружающей среды (матрицы, подложки и другое), сравнимо с общим числом атомов в системе. Поэтому в таких системах обычное рассмотрение, когда атомами на поверхности пренебрегают, неприменимо. Среди наноструктурированных материалов особенно интересны нанокомпозиты, которые получают путем химического синтеза (или другим способом) разных соединений внутри нанопористых сред. Это связано с тем, что частицы таких размеров обладают уникальными свойствами, отличающими их от соответствующей макрофазы [1–3]. Изучение свойств наночастиц является одной из основных целей нового направления физикохимии наночастиц. Развитие этого направления тесно связано с разработкой простых и доступных методов синтеза, позволяющих получать наночастицы заданного размера с достаточно узким распределением по размерам. Для этих целей в последнее время начинают использоваться дисперсные системы, например пленки Ленгмюра–Блоджетт, цеолиты, полимерные матрицы, везикулы, микроэмульсионные системы (м/э) [4–6].

Одним из особенностей использования пленок CdS является многообразие способов его нанесения. При этом метод химического осаждения пленок из раствора имеет преимущества перед другими известными методами синтеза — позволяет получить полупроводниковые нанокристаллы намного меньшего размера, чем методы молекулярно-лучевой эпитаксии или литографии. Зарождение зародышей и их рост в растворе при химическом осаждении приводит к форме нанокристаллитов, по форме близких к сферической, в то время как нанесение пленок методами молекулярно-лучевой эпитаксии или электрохимическим осаждением — к несферической. С точки зрения структурных, электрических и оптических характеристик пленки CdS, полученные этим методом, не уступают по качеству пленкам полученным другими методами, а оборудование, которое используется, является более доступным и простым, не требует больших материальных затрат в отличие, например, от методов эпитаксиального осаждения или вакуумного испарения. Осаждение пленки из раствора дает возможность контролировать и наблюдать за процессом роста пленки, а также управлять процессом осаждения. В зависимости от условий проведения процесса можно получить поликристаллические или гладкие плотные пленки [7].

До настоящего времени ограниченность применения этого метода была связана с тем, что не был разработан и сформулирован целенаправленный подход к получению пленок с воспроизводимыми и заранее заданными характеристиками, основанными на знании механизма протекающих процессов. Решение этой проблемы заключается в изучении различных стадий формирования, процессов адгезии и осаждения тонких слоев, и позволяет установить влияние природы комплексообразования и лиганда на структурные превращения, выявить явления, определяющие дефектную структуру и кристаллохимическое строение формируемых фаз [8].

Микроэмульсионные системы представляют собой термодинамически устойчивые двухфазные системы, состоящие из микрокапель полярной фазы (воды), распределенных в неполярной среде (углеводороде). Для стабилизации таких систем используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы. Поскольку размер капель не превышает обычно 100 нм, они активно участвуют в тепловом броуновском движении, в процессе которого непрерывно сталкиваются, коалесцируют и снова распадаются, т.е. происходит непрерывный обмен веществом, содержащимся в каплях. Это делает возможным проведение химических реакций между веществами, содержащимися в полярной фазе и образующими труднорастворимое соединение [9]. Преимущество такого способа получения наночастиц состоит в относительной простоте, а также возможности одновременного синтеза и стабилизации получаемых частиц.

2. Эксперимент и обсуждение

В данной работе исследовано получение наночастиц сульфида кадмия в м/э системе, стабилизированной неионогенным ПАВ (нПАВ), и влияние объема микроэмульсионных капель и пересыщения на размер образующихся частиц CdS. В качестве нПАВ был использован п-третоктилфениловый эфир полиэтиленгликоля в качестве со-ПАВ использовали н-гексильный спирт «х.ч.». Неполярной («масляной») фазой служил циклогексан. В качестве полярной фазы использовали воду, водные растворы ацетата кадмия ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$ марки «х.ч.», без предварительной очистки) и сульфида натрия, предварительно перекристаллизованного. Все растворы были приготовлены на бидистиллированной воде. Обратные м/э системы получали солюбилизацией воды, водных растворов соответствующих солей в обратной мицеллярной системе, в которой концентрация составляла 0,3 М, а соотношение

со-ПАВ/ПАВ — 4,3:1. К определенному объему этого раствора прибавляли по каплям воду или водные растворы соответствующих солей в таком количестве, чтобы соотношение $W = [H_2O]/[ПАВ]$ изменялось в интервале от 7 до 15.

Для получения сульфида кадмия смешивали равные объемы м/э идентичного состава, содержащие в водной фазе ионы реагирующих веществ. Размеры частиц сульфида кадмия, полученных в процессе реакции, определялись спектрофотометрическим методом. Возможность использования подобного метода обусловлена уникальной особенностью наночастиц — зависимостью оптических свойств от размера частиц.

Влияние размеров наночастиц на оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников и связано с существованием так называемого квантоворазмерного эффекта. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с областью делокализации электрон-дырочной пары, влияет на его электронные характеристики. Ярким примером такого влияния являются «голубой сдвиг» спектра поглощения и люминесценции полупроводникового кристалла при уменьшении его размера и появление экситонного пика поглощения. Квантово-механические расчеты позволяют связать пороговую длину волны спектра поглощения, которая рассчитывается как первая производная зависимости оптической плотности от длины волны, с геометрическим размером частиц. Для частиц CdS подобная зависимость представлена на рис. 1. Таким образом, метод позволяет оценить размер образующихся в процессе реакции частиц непосредственно в исследуемой системе.

Снимали спектры поглощения для микроэмульсионных систем, содержащих частицы сульфида кадмия, относительно микроэмульсионной системы, содержащей воду.

Влияние пересыщения на размер частиц образующейся твердой фазы чаще всего изучается при изменении концентрации одного из компонентов. В связи с этим было изучено влияние концентрации водных растворов $Cd(Ac)_2$ и $Na_2S_2O_3$ на размер капель м/э, образующихся при солюбилизации этих растворов обратной мицеллярной системой циклогексан — ТХ-100 — н-гексанол.

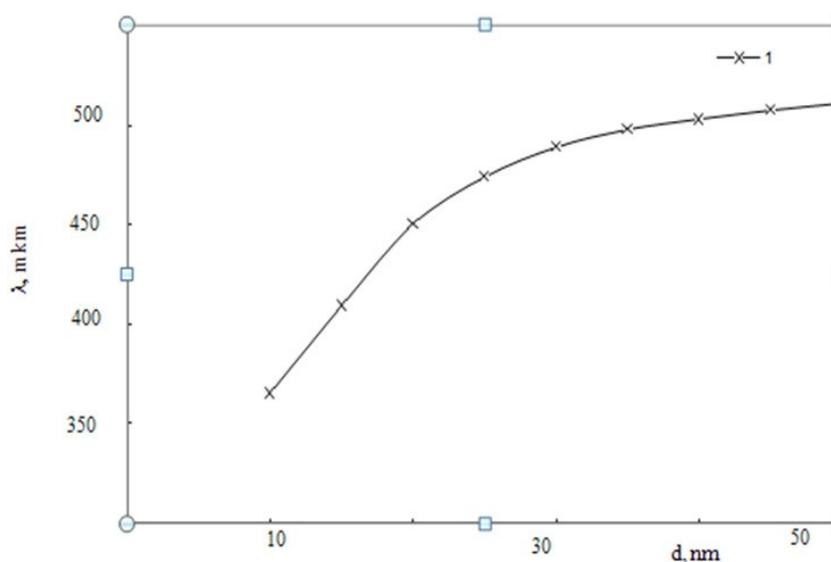


РИС. 1. Зависимость пороговой длины волны спектра поглощения от размера частиц CdS

Полученные микроэмульсии характеризуются узким распределением частиц по размерам и устойчивы в исследованном интервале концентраций. При увеличении концентрации образующиеся системы характеризуются широким распределением частиц по размерам и малой устойчивостью. Столь разное поведение водных растворов электролитов при солубилизации может быть связано с различным влиянием ионов на процесс гидратации нПАВ. Введение хорошо гидратируемых ионов, таких, как S^{-2} и SO_4^{-2} , приводит к уменьшению степени гидратации н-ПАВ, повышению межфазного натяжения вследствие изменения строения межфазного слоя и уменьшению устойчивости эмульсионной системы. С учетом полученных результатов в экспериментах по изучению влияния пересыщения на размер частиц CdS варьировали концентрацию $Na_2S_2O_3$ в водной фазе, а концентрация $Cd(Ac)_2$ оставалась постоянной ($C = 0,005$ М).

Рост пересыщения оказывает более сильное влияние на устойчивость м/э систем, содержащих частицы CdS, чем на их размер. Увеличение стабильности систем с высокой концентрацией ионов кадмия может быть связано с образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела твердая частица/раствор и возникновением электростатической составляющей расклинивающего давления. Размер частиц CdS был определен спектрофотометрически с использованием градуировочного графика.

Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что спектр фотолюминесценции м/э системы, содержащей наночастицы CdS, смещается в более коротковолновую часть спектра и четко проявляется экситонный пик фотолюминесценции. Следует отметить, что размер частиц CdS оказывается существенно меньшим, чем размер м/э капель, содержащих эти частицы. Образование частиц CdS, как уже было отмечено, является следствием обмена веществом между двумя м/э каплями, содержащими реагирующие ионы. Зная гидродинамический радиус м/э капель и размер молекулы (3 нм), можно оценить количество ионов, содержащихся в каплях и участвующих в образовании наночастиц.

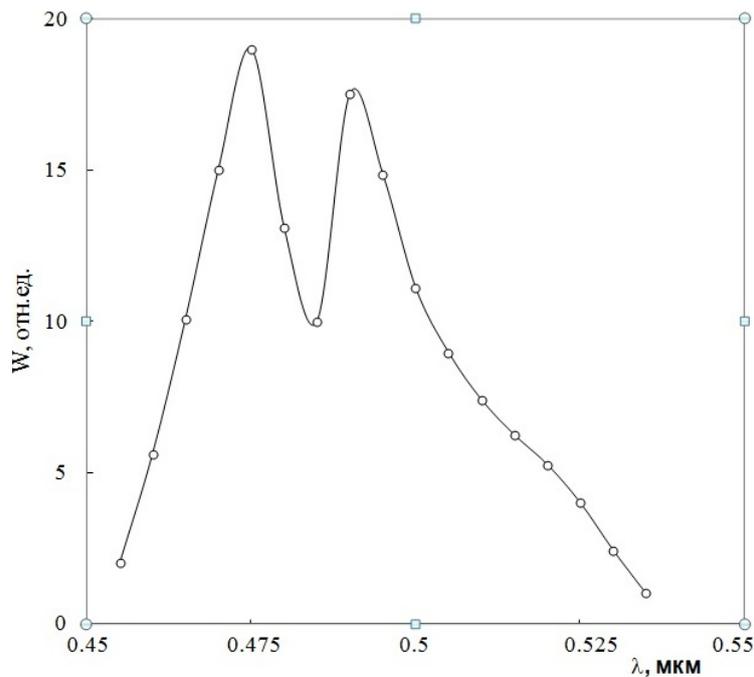


Рис. 2. Спектральное распределение фотолюминесценции р-CdS

Таким образом, в работе показана возможность получения наночастиц p-CdS в процессе протекания реакции в обратной м/э системе, стабилизированной н-ПАВ. Установлено, что стабильная м/э система, содержащая наночастицы CdS, образуется при трехкратном избытке ионов серы.

Технология осаждения пленок халькогенидов различных металлов химическим и электрохимическим методами открывает широкие перспективы при направленном синтезе наноразмерных пленок и получении наночастиц со сферической симметрией и смешанных наноматериалов.

Используемый в данной работе метод электрохимического травления позволяет изменять оптические свойства исходного материала и формировать оптически качественные среды, свойства которых могут варьироваться в широком диапазоне. Таким образом, становится возможным создать новые материалы с заданными свойствами, которые найдут самое широкое применение в различных областях.

Пленки пористого Si (por-Si) получались методом электрохимического травления монокристалла *n*-Si. Образцы монокристалла Si подвергались электрохимическому травлению в растворе HF:C₂H₅OH в процентном соотношении 1 : 1. После травления образцы промывались этиловым спиртом и высушивались в потоке азота. Перед обработкой образцы имели зеркально-гладкую поверхность темно-оранжевого цвета, а после обработки поверхность становится матовой светло-оранжевого цвета. Нанокристаллы CdS готовились химическим методом. В данном методе источником ионов S²⁻ выступает селеносульфат натрия Na₂S₂O₃. Источником ионов Cd²⁺ выступает нитрилтриацетат кадмия, который получается смешиванием водного раствора 3CdSO₄·8H₂O, связующего компонента, металона и поверхностно активного вещества дициламина CH₃(CH₂)₉NH₂. Для связывания ионов Cd²⁺ использовался трилон Б.

Спектр ФЛ коллоидного раствора наночастиц CdS представляет собой симметричную полосу с максимумом при 546 нм. На рис. 3 приведены спектры наночастиц CdS, осажденных на поверхности пористого Si. Данный вид и положение полосы ФЛ является характерным для наночастиц CdS с размерами 2–3 нм. Спектр люминесценции исходной пленки пористого Si имеет максимум 560 нм. Однако, поскольку после нанесения наночастиц CdS на пористую подложку Si интенсивность спектра люминесценции существенно (на порядок) возростала, можно считать, что вклад ФЛ подложки в люминесценцию полученной структуры: (пористый Si)–(наночастицы CdS) практически отсутствует и наблюдаемый спектр ФЛ обусловлен излучательными переходами в слое наночастиц CdS. Для оценки среднего размера наночастиц в ансамбле используют зависимость энергии электронного перехода между размерноквантованными энергетическими уровнями валентной зоны и зоны проводимости от размера наночастиц. Данный переход называют экситонным, поскольку электронно-дырочная пара, образующаяся в результате поглощения света, во многом напоминает экситон Ванье–Мотта в объемном кристалле.

Осаждение наночастиц из коллоидного раствора на поверхность пористого Si приводит к сдвигу максимума полосы ФЛ в коротковолновую область и увеличению полуширины полосы ФЛ. Основная полоса ФЛ для исследуемых образцов в зависимости от режимов травления Si лежит в пределах 480–530 нм. Максимальный сдвиг полосы ФЛ для осажденного слоя наночастиц CdS наблюдается в случае, когда время травления подложки пористого Si составляет 15 мин, а плотность тока травления — 20 мА/см². Минимальный сдвиг полосы ФЛ наблюдается, когда время травления подложки пористого Si составляет 15 мин, а плотность тока травления — 80 мА/см².

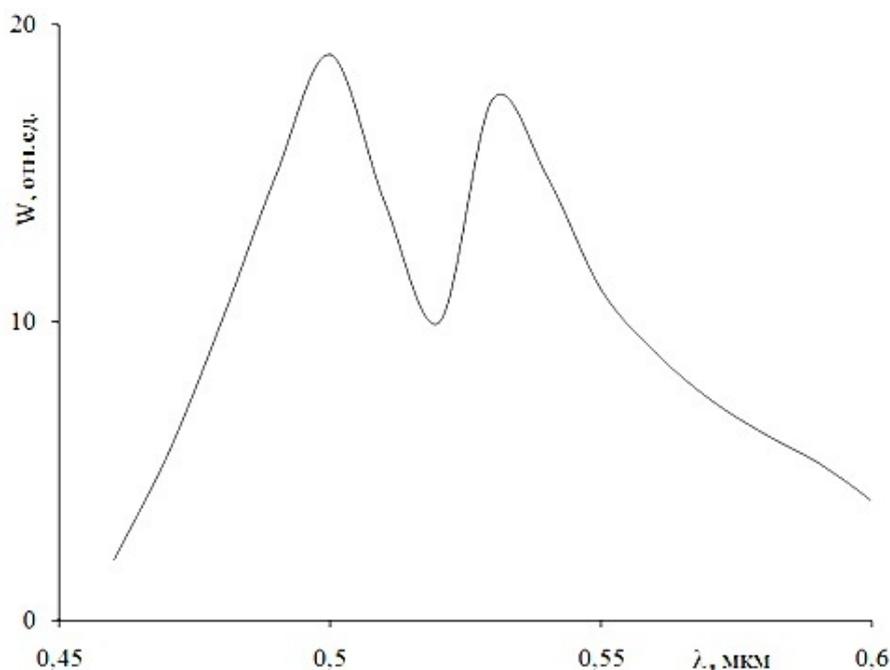


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции наноструктурированных частицами CdS ($d = 2,8$ нм) пленок пористого Si

Коротковолновый сдвиг полосы ФЛ указывает на то, что энергетически выгодным процессом в рассматриваемом случае является уменьшение размера частиц до определенной величины. После дополнительной обработки поверхности пленок пористого Si, что приводит к временному переходу осажденных наночастиц в коллоидное состояние, наблюдается дальнейший сдвиг полос ФЛ в коротковолновую область 480–530 нм незначительный рост интенсивности длинноволнового крыла. Это, вероятно, связано с возобновлением обменных процессов между частицами и кластерами CdS, адсорбированными на поверхности пленки пористого Si. При повторной обработке осажденных наночастиц спектральный состав наблюдаемой ФЛ становился более однородным: максимумы (480 нм) и полуширины полос всех спектров ФЛ практически совпадают. Но при этом в спектре ФЛ появляется дополнительная полоса в области 530 нм, причем ее интенсивность не зависит от времени травления и величины плотности тока травления пор-Si и возрастает по мере увеличения времени обработки поверхности образцов.

Литература

- [1] Babu P., Reddy M.V., Revathi N., Reddy K.T.R. Effect of pH on the physical properties of ZnIn₂Se₄ thin films grown by chemical bath deposition // Journal of Nano- and Electronic Physics. — 2011. — V. 3, No 1. — P. 85–91.
- [2] Bacaksiz E., Aksu S., Polat I., etc. The influence of substrate temperature on the morphology, optical and electrical properties of thermal evaporated ZnSe thin films // Journal of Alloys and Compounds. — 2009. — V. 487. — P. 280–285.
- [3] Chen L.Y., Zhang D.L., Zhai G.M. and Zhang J.B. Comparative study of ZnSe thin films deposited from modified chemical bath solutions with ammonia-containing and ammonia free precursors // Materials Chemistry and Physics. — 2010. — V. 120. — P. 456–460.
- [4] Абдинов А.Ш., Джафаров М.А., Мамедова С.А. Рекомбинационные процессы в пленках CdSe_{1-x}Te_x, осажденных из раствора химическим способом // Неорганические материалы. — 2007. — В. 3. — С. 1–3.
- [5] Абдинов А.Ш., Джафаров М.А., Мамедов Г.М. Функциональные возможности пленок CdSe_{1-x}Te_x, осажденных из водного раствора, в ИК области спектра // Прикладная физика. — 2008. — В. 3. — С. 84–89.

- [6] Джафаров М.А. Продольные фотоприемники на основе пленок CdSe:Cu, осажденных из раствора // Прикладная физика. — 2000. — В. 6. — С. 68–73.
- [7] Джафаров М.А. Фотоэлектрические свойства пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, осажденных из водного раствора // Неорганические Материалы. — 1999. — Т. 35, В. 11. — С. 1307–1312.
- [8] Chaudhari J.B., Deshpande N.G., Gudage Y.G., etc. Studies on growth and characterization of ternary $CdS_{1-x}Se_x$ alloy thin films deposited by chemical bath deposition technique // Applied Surface Science. — 2008. — V. 254. — P. 6810–6816.
- [9] Chaparro A.M., Maffiottle C. ZnSe thin films deposited by the chemical bath deposition method, by XPS // Surface Science Spectra. — 2001. — V. 8. — P. 105–116.