НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА, 2012, 3 (2), С. 85–89

УДК 535.34, 53.097, 537.31

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

[1,*]Н. А. Шурпо, [1]Д. В. Тимонин, [1,2,3]Н. В. Каманина

[1]Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова
[2]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
[3]Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

*shurpon@mail.ru

PACS 81.07.Ta, 78.67.Bf, 73.63.-b, 78.67.Sc, 73.50.Pz

Исследовано влияние квантовых точек CdSe/ZnS на фотопроводниковые и спектральные свойства полиимидной матрицы. Получено увеличение фототока (на один - два порядка) в тонкопленочной органической системе с наночастицами. В ближней ИК-области спектра обнаружен батохромный сдвиг в изучаемых нанокомпозитах. Результаты работы могут быть востребованы для целей микро- и наноэлектроники, солнечной энергетики и др.

Ключевые слова: квантовые точки, фотопроводимость, спектральные свойства, комплексообразование.

1. Введение

Известно, что в РФ определён перечень Критических технологий, среди которых направление «Нанотехнологии и наноматериалы» занимает приоритетное место. В связи с этим, изучение наноструктурированных материалов представляет собой своевременную и актуальную задачу. В данной работе изучаются нанокомпозиты на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ). В последнее время эти частицы активно изучаются научно-техническим сообществом [1, 2], поскольку обладают отличными от объемных полупроводников свойствами, являются перспективными сенсибилизаторами органических материалов, способными оптимизировать свойства матрицы, в которые они вводятся, а также интересны благодаря своей практической реализации, например, в солнечной энергетике, биологии, медицине и других областях [3–5].

В работе [6] нами были проведены первые эксперименты по изучению влияния КТ на динамические характеристики жидкокристаллической (ЖК) среды, и были даны объяснения полученным результатам на основе модели, предложенной д.физ.-мат.н. Н.В. Каманиной для фуллеренсодержащего комплекса [7]. Было установлено, что введение КТ CdSe/ZnS в нематическую мезофазу, приводит к сокращению ее временных параметров: времени включения и выключения. Основная идея процесса ускорения разворота молекул ЖК основана на том, что введение комплекса с КТ увеличивает локальную поляризацию единицы объема среды, что вызывает появление быстрого отклика ЖК на управляющее воздействие. Это позволяет рассматривать перспективу использования КТ, наряду с фуллеренами, в будущем, для создания скоростных ЖК-устройств. В данной работе продолжаются и расширяются начатые исследования по изучению свойств нанокомпозитов с КТ за счет более детального изучения фотопроводниковых и спектральных свойств систем с КТ CdSe/ZnS. С фундаментальной точки зрения,

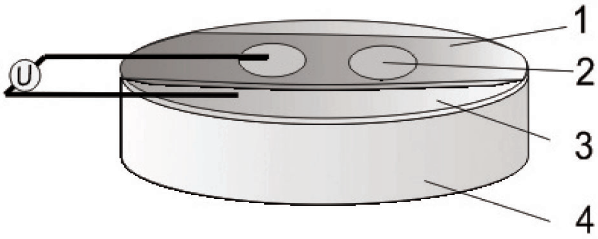

Рис. 1. Структура изучаемого образца: 1 — пленка полиимида, толщиной d =1–3 μm; 2 — Au-контакт; 3 — *ITO*-контакт; 4 — подложка.

изучение процессов сенсибилизации КТ позволяет определить корреляцию между динамическими и фотопроводниковыми свойствами допированной среды, с прикладной точки зрения - найти новые области применения для микро- и наноэлектроники.

2. Экспериментальные условия, результаты и обсуждение

Для проводимых исследований в качестве полупроводниковых частиц использовался раствор квантовых точек CdSe/ZnS в тетрахлорэтане, разной концентрации: 0,3; 0,03 и 0,003 *wt.* %. Частицы были синтезированы химическим методом научным центром «Нанотех-Дубна». В качестве полимерных сред были выбраны фоточувствительные полиимиды 6 В с внутримолекулярным переносом заряда [8], где донором является трифениламин, а акцептором — диимидный фрагмент. Полупроводниковые частицы вводились в полиимиды для формирования эффективного комплекса: трифениламин — квантовая точка. Тонкие плёнки сенсибилизированного полиимида создавались методом центрифугирования; толщина плёнок была 1–3 μm. Плёнки наносились на стеклянные подложки, покрытые проводящими контактами на основе гетероструктуры окислов индия и олова (*ITO*). Верхним контактом служил золотой проводник. Измерение спектра пропускания в ближнем ИК-диапазоне проводилось на приборе - анализатор инфракрасный «ИнфраЛЮМ® ФТ-10». Для измерения вольт-амперных характеристик использовался *Voltmeter—electrometer* В7-30 и *Characteriscope-Z*, тип *TR*-4805. К контактам прикладывалось напряжение смещения в диапазоне 1–30 V; измерялись величины темнового тока, а также фототока, возникающего при освещении исследуемой структуры лампой накаливания. Изображение изучаемого образца показано на рис. 1.

В результате измерений вольт-амперных характеристик полиимидных пленок с КТ было установлено, что при напряжении смещения между контактами на пленке в 30 V, токовые параметры изменяются от $2{,}5\times10^{-10}$ A для чистого полиимида до $10^{-9} \div 10^{-8}$ А для сенсибилизированного 0,003 *wt.*% КТ. Для сравнения в Табл. 1 приведены вольт-амперные данные для полиимидов с другими нанообъектами: фуллеренами C_{70} и углеродными нанотрубками (УНТ), изученными ранее [9, 10].

Сравнение данных показывает, что наиболее эффективными сенсибилизаторами, значительно улучшающими проводниковые свойства полиимидной матрицы, являются углеродные нанотрубки. При введении 0,1 *wt.*% нанотрубок токовые параметры изменяются с 10^{-12} А в чистых матрицах до 10^{-4}—10^{-3} А при напряжении смещения между контактами на пленке 1 V. При использовании малой концентрации КТ

Таблица 1. Вольт-амперные характеристики тонких пленок фоточувствительного полиимида 6 В, сенсибилизированного нанообъектами: фуллереном C_{70}, квантовыми точками CdSe/ZnS и углеродными нанотрубками

Напряжение смещения, V	**Ток А, при световой засветке**			
	Чистый полиимид (**PI**)	PI+0,2 *wt.* % **C70**	PI+0,003 *wt.* % **KT**	PI+0,1 *wt.* % **УНТ**
0	2.8×10^{-12}	4.3×10^{-12}	–	
1	$\sim10^{-12}$	–	–	$\sim10^{-4}$–10^{-3}
10	7.0×10^{-11}	1.1×10^{-10}	–	
20	1.4×10^{-10}	3.7×10^{-10}	–	
30	2.5×10^{-10}	8.0×10^{-10}	$\sim 10^{-9}$–10^{-8}	

(0,003 *wt.*%) также получено некоторое улучшение (на один — два порядка) фотопроводниковых свойств тонкопленочной полиимидной матрицы, большее, чем для фуллеренов C_{70} с концентрацией 0,2 *wt.*%. Прежде всего, результаты проведенных измерений с использованием КТ в качестве сенсибилизаторов, интересны в силу того, что наблюдается корреляция между динамическими и фотопроводниковыми свойствами исследуемых структур. Предполагается, что при введении КТ формируется эффективный комплекс с переносом заряда: трифениламиновый фрагмент органической молекулы и квантовая точка, который, с одной стороны, влияет на ускорение времени переключения ЖК-молекул (время включения и выключения), а с другой стороны, увеличивает проводниковые свойства фоточувствительных матриц.

Подтвердить комплексообразование можно, например, спектральными измерениями. Последние показали, что для чистого полиимида, максимум поглощения в ближней ИК–области спектра располагается на длине волны $\lambda = 1178$ nm, а для органической матрицы с концентрацией КТ 0,03 *wt.*% максимум находится на длине волны $\lambda = 1190$ nm, то есть наблюдается батохромный сдвиг. Экспериментально зарегистрированное положение полосы поглощения в области $\lambda = 1190$ nm для системы полиимид — квантовая точка хорошо согласуется с рассчитанными по формуле (1) значениями [11]:

$$h\nu = I_D - E_A - W, \qquad (1)$$

где $h\nu$ — квант света, активирующий систему; $I_D = 6,5$ eV — энергия ионизации донора; E_A — сродство к электрону акцептора; $W = 1,5$ eV — энергия поляризации связей. Для КТ CdSe сродство к электрону составляет $\sim$ 4,6 eV, но с учетом внешней оболочки ZnS, ширина запрещенной зоны и, соответственно, сродство к электрону, увеличивается, что, например, подробно исследуется в работе [12] для КТ CdS/ZnS. Тогда при большем сродстве к электрону акцептора $E_A = 4,9$ eV, сдвиг в спектре поглощения соответствует 0,1 eV или длине волны 1240 nm (см. рис. 2).

На рис. 3 показана возможная схема переноса заряда от донорной части полиимида (трифениламина) на квантовую точку.

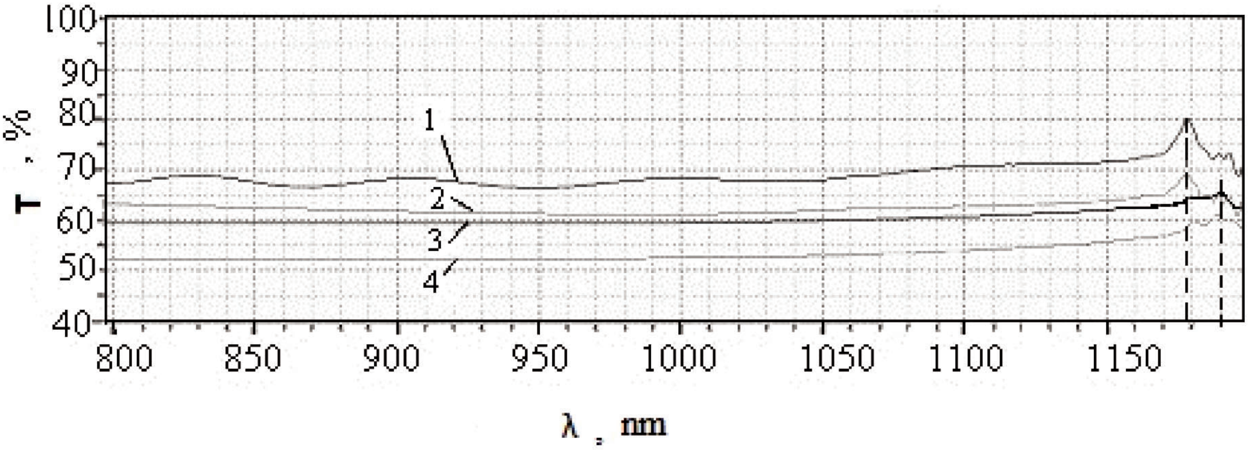

Рис. 2. Спектры пропускания: **1** — чистая полиимидная матрица; **2** — полиимид и 0,003 *wt.*% КТ; **3** — полиимид и 0,03 *wt.* % КТ; **4** — полиимид и 0,3 *wt.* % КТ

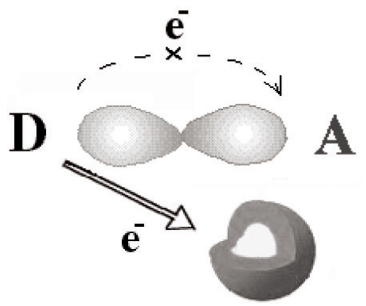

Рис. 3. Схема переноса заряда в системе: донорный фрагмент полиимида— квантовая точка

3. Заключение

В заключение отметим, что в данной работе анализируется поведение полупроводниковых квантовых точек типа CdSe/ZnS в органических полиимидных матрицах, проводится сравнение с поведением других нанообъектов в данной сопряжённой среде. Научная ценность проводимых исследований заключается в использовании качественно нового подхода: изменении поляризационных свойств среды при сенсибилизации её нанообъектами, в том числе КТ, для значительной модификации динамических, фотопроводниковых параметров. Заметим, что такой подход применён и к нематическим ЖК, сенсибилизированным комплексом полиимид-квантовые точки, что вызывает существенное уменьшение времен реакции и релаксации инерционной ЖК-среды, для чего, традиционно используются такие методы, как изменение вязкости жидких кристаллов, уменьшение толщины ЖК-слоя, увеличение приложенного к ячейке напряжения и др. Проведение экспериментов по введению КТ в органическую матрицу, показало изменение ее фотопроводниковых свойств и смещение спектра поглощения в длинноволновую область. В дальнейшей перспективе планируется более тщательно изучить изменение параметра порядка в сопряжённых матрицах с квантовыми точками, а также процесс корреляции между фотопроводниковыми и фоторефрактивными параметрами.

Результаты работы могут быть востребованы для целей солнечной энергетики, в устройствах записи-считывания, хранения и конверсии оптической информации, для замены электрооптических неорганических твёрдотельных кристаллов с высокими значениями прилагаемого напряжения питания тонкоплёночными органическими электрооптическими ЖК-переключателями и конверторами лазерного излучения с малыми управляющими величинами питающего напряжения.

Работа была выполнена в отделе «Фотофизика сред с нанообъектами» ФГУП «НПК «ГОИ им. С. И. Вавилова» (начальник отдела д.физ.-мат.н. Н. В. Каманина), поддержана граном РФФИ №10–03–00916, ФЦП НТБ программой, проектом «Модулятор с ПЭВ», а также FP7 Program, Marie Curie Action, Project "BIOMOLEC". Частично результаты работы докладывались на 10-ой Конференции Молодых ученых (*Young Researchers' Conference «Materials Science and engineering»*) в г. Белград, Сербия, 21–23 декабря 2011 г. Авторы благодарят сотрудника ГОИ им. С. И. Вавилова с.н.с. П. Я. Васильева и аспирантов С. В. Серова и П. В. Кужакова за помощь в работе, а также выражают признательность д.физ.-мат.н. Н.М. Шмидт (Центр физики наногетероструктур Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе) за проведение альтернативных измерений фотопроводниковых параметров, показавших хорошее согласование с полученными данными авторами настоящей работы.

Литература

[1] Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // Am. Chem.Soc. — 1993. — V. 115, No. 19. — P. 8706–8715.

[2] Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity // Phys.Rev. B. — 1996. — V. 54, No. 24. — P. 17628–17637.

[3] Emin S., Singh S. P., Han L., Satoh N., Islam A. Colloidal quantum dot solar cells // Solar Energy. — 2011. — V. 85, No. 6. — P. 1264–1282.

[4] Jamieson T., Bakhshi R., Petrova D., Pocock R., Imani M., Seifalian A. M. Biological applications of quantum dots // Biomaterials. — 2007. — V. 28, No. 31. — P. 4717–4732.

[5] Sun K., Vasudev M., Jung H.-S. et all. Applications of colloidal quantum dots // Microelectronics Journal. — 2009. — V. 40, No. 3. — P. 644–649.

[6] Шурпо Н.А., Каманина Н.В., Вакштейн М.С. Влияние полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS на динамические свойства нематической жидкокристаллической среды // Письма в ЖТФ. — 2010. — Т. 36, № 7. — С. 54–59.

[7] Каманина Н.В. Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // Успехи физических наук. — 2005. — Т. 175, № 4. — С. 445–454.

[8] Kamanina N.V., Vasilenko N.A. Influence of operating conditions and of interface properties on dynamic characteristics of liquid-crystal spatial light modulators // Opt. Quantum Electron. — 1997. — V. 29, No. 1. — P. 1–9.

[9] Kamanina N.V., Serov S.V., Savinov V.P., Usković D.P. Photorefractive and photoconductive features of the nanostructured materials // International Journal of Modern Physics *B (IJMPB)*. — 2010. — V. 24, No. 6–7. — P. 695–702.

[10] Shurpo N.A., Kamanina N.V., Serov S.V., Shmidt A.V., Margaryan H.L. Futures of fullerenes and carbon nanotubes for nonlinear optics and display application // Diamond Relat. Mater. — 2009. — V. 18. — P. 931–934.

[11] Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: «Наука», 1984. — Т. 261 с.

[12] Kasem K. K., Dahn M., Zia N., Fnney A. Photoelectrochemical Production of Hydrogen in Aqueous Suspensions Nanoparticles Composites of CdS/ZnS // Materials Sciences and Applications. — 2011. — V. 2, No. 11. — P. 1631–1638.