ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 640-644

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 640-644

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Г.А.Ільчук, В.В.Кусьнеж, В.С.Токарев, О.М.Шевчук, В.О.Українець

Напівпровідникові кластери CdS в полімерній матриці

Національний університет „Львівська політехніка”,
вул. С.Бандери 12, Львів 79013, E-mail: gilchuk@polynet.lviv.ua

З використанням прищеплювальної (ко-)полімеризації гідрофільних (акрилова, метакрилова кислота) та/або гідрофобних (стирол, бутилакрилат) мономерів, ініційованої з планарної поверхні попередньо модифікованої гетерофункціональними поліпероксидами, сформовані полімерні шари з різним ступенем насичення іонами Cd^{2+}. У подальшому в результаті іонообмінних реакцій формувалися впорядковані кластери CdS, сегреговані полімерною матрицею. Досліджено поверхні синтезованих плівок за допомогою растрового електронного мікроскопа. Визначено елементний склад шарів. Знято оптичні спектри пропускання та оцінено розміри кластерів CdS в полімері.

Ключові слова: сульфід кадмію, кластери, квантово-розмірні ефекти, край поглинання.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Квантово-розмірні ефекти, зокрема пов’язані з властивостями нанокристалів, які складаються з невеликої кількості атомів (~10^1-10^4), є об’єктом інтенсивних досліджень [1]. Вони, з одного боку, цікаві для розуміння зміни фундаментальних властивостей речовини (фотолюмінесценції, краю поглинання, тощо) при зменшенні розмірів кристалів від об’ємного матеріалу аж до молекул. З іншого боку, такими дослідженнями відкриваються можливості нових практичних застосувань напівпровідників.

У зв’язку з цим предметом теоретичних досліджень став кількісний опис зонної структури нанокристалів в залежності від їх розміру [3-19]. Перше пояснення залежності електронних властивостей від розміру нанокристалів було дане в [3] і відоме як наближення ефективних мас електрона (m_e*) і дірки (m_h*) (Effective Mass Approximation - EMA). Для обчислення ширини забороненої зони нанокристала $E(R)$ з скінченим радіусом R в режимі сильного обмеження, коли R є набагато меншим борівського радіуса екситона a_B, в [4] одержано вираз:

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)\frac{\pi^2}{R^2} - 1{,}786\frac{e^2}{\varepsilon R} - 0{,}248E_{Ry}^*, \quad (1)$$

де E_g - ширина забороненої зони об’ємного кристала; другий терм виразу є кінетичною енергією електрона і дірки, третій терм виражає кулонівську взаємодію між ними, а четвертий - просторову взаємодію електрона і дірки. Недоліком даного методу є його велика неточність при визначенні ширини забороненої зони для частинок з розміром меншим за 7 нм, проте його продовжують використовувати та вдосконалювати [5-7]. Обчислення розмірної залежності ширини забороненої зони для нанокристалів Si, CdSe, InP методом псевдо потенціалу виконано в [8-10].

Найкраще узгодження з експериментальними даними при використанні методу сильної взаємодії [11-14] досягнуто для групи напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ [15- 19]. Цей метод відрізняється більшою наочністю фізичної картини та точністю.

Серед експериментальних методів створення нанокристалів інтенсивно розвивається метод синтезу за допомогою контрольованих хімічних реакцій. Метою даної роботи було створення полімерних шарів з вбудованими в них за допомогою іонообмінних реакцій нанокристалів сульфіду кадмію (CdS), розробка методики їх одержання та дослідження їх фізичних властивостей.

I. Методика експерименту

Полімерні шари формувались в результаті прищеплювальної (ко-)полімеризації гідрофільних (акрилова, метакрилова кислота) та/або гідрофобних (стирол, бутилакрилат) мономерів, ініційованої з планарної поверхні, яка була попередньо модифікована гетерофункціональними поліпероксидами. Завдяки наявності в структурі прищепленого полімеру карбоксильних груп, здатних до сольового та комплексного зв’язування іонів металів, було отримано полімерні шари з різним

ступенем насичення іонами Cd^{2+} (в залежності від товщини і природи полімерного шару, концентрації розчинів солей металів, часу депозиції). У подальшому в результаті іонообмінних реакцій формувались впорядковані кластери наночастинок CdS, сегрегованих полімерною матрицею. Як основу для формування полімерних шарів використано скляні пластинки розміром 18×18×0,2 мм. Проводилось спостереження у вторинних електронах поверхні полімерного шару, аналіз його елементного складу за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-106И та дослідження спектрального розподілу оптичного поглинання з використанням комп'ютерно керованого монохроматора МДР-23.

II. Результати та їх обговорення

Первинним індикатором синтезу напівпровідникової сполуки CdS в полімерній матриці була поява жовто-зеленого забарвлення, характерного для сірки і напівпровідникової сполуки CdS. Зображення у вторинних електронах поверхні модифікованого полімера за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И з наростаючим збільшенням (від 80 до 6280 раз) наведено на (рис.1 і 2). Насамперед на рис.1 при збільшенні 80 раз можна побачити неоднорідність поверхні. Частина поверхні полімера (а-область) кристалізується, в той час як інша (b-область) є не кристалізованим полімером. Подальше збільшення (до 393 раз) а-області дозволяє побачити голкоподібний характер кристалічних утворень. При збільшенні 500 раз (рис.2) на зображеннях можна побачити голкоподібні кристали полімера разом з кластерними утвореннями, які, як можна думати, є частинками синтезованої напівпровідникової сполуки CdS. При збільшенні в 6280 раз видні окремі кластери, розміри яких перебувають у діапазоні 0,7-3,5 мкм.

Вибіркова по площі голкоподібна кристалізація полімера схиляє до думки, що ріст кристалів полімера ініційований вбудовою в нього іонів Cd^{2+}, подальшим синтезом молекул CdS і започаткуванням росту нанокристалітів CdS.

Спостереженням спектру характеристичного рентгенівського випромінювання за допомогою РЕМ-106И одержано елементний склад полімерної плівки з включеннями CdS (рис.3). Оскільки електронний промінь пронизує полімерну плівку та проникає в скло підкладки, то компоненти кадмій (Cd) і сірка (S), синтезованої в полімері напівпровідникової сполуки CdS, спостерігаються на фоні характеристичного рентгенівського випромінювання хімічних елементів, які входять до складу скла (Si, Ca, Na, Mg, O). Їх кількісні характеристики наведені в табл.. 1. Видно, що, як і очікувалось з теоретичних уявлень, кадмій і сірка вбудувались в полімерні плівку, однак вміст сірки недостатній, щоб забезпечити стехіометрію утворюваної сполуки CdS. Ця нестехіометрія може також бути пов'язана із втратами сірки в результаті перебування полімерного шару в атмосферних умовах та розгалуженим

Таблиця

Інтенсивність ліній характеристичного рентгенівського випромінювання і відносна концентрація хімічних елементів в ко-полімері з включеннями частинок CdS на скляній підкладці, одержані з допомогою РЕМ-106И.

Element		Intensity	C %
O	K	777	52.66
Cd	**L**	**5032**	**22.51**
Si	K	7771	15.18
Na	K	644	3.62
Mg	K	816	3.22
Ca	K	893	1.99
S	**K**	**531**	**0.83**

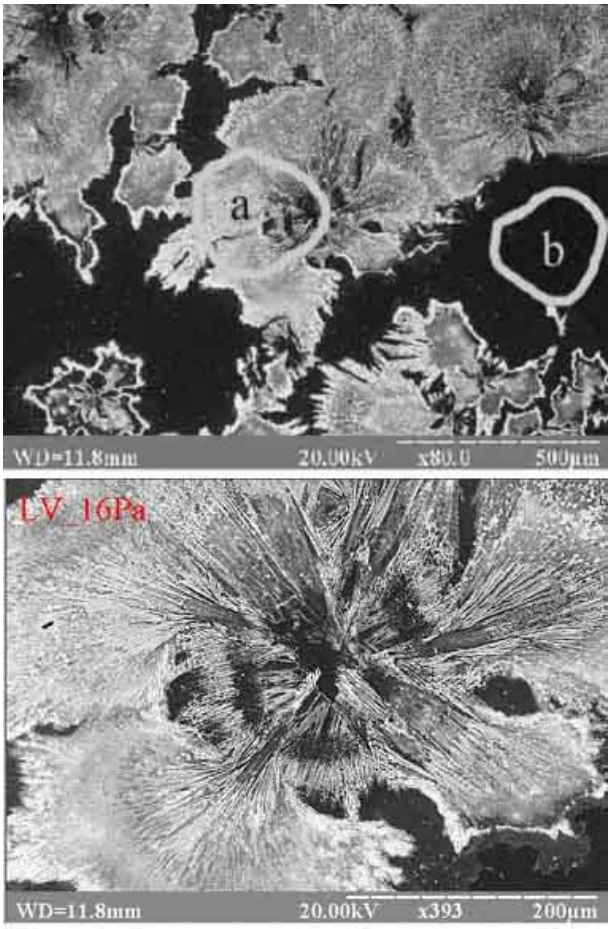

Рис.1. Зображення у вторинних електронах рельєфу поверхні шару ко-полімера з включеннями частинок CdS, нанесених на скляну підкладку, отримане в режимі низького вакууму (P = 16 Па) на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И. Прискорююча напруга 20 кВ, збільшення 80 та 393 разів, відповідно.

характером його поверхні. Таке припущення підтверджується даними динаміки спектрів оптичного поглинання. На рис.4-а наведені спектри оптичного поглинання полімерної плівки з включеннями CdS після виготовлення (крива 1), через 30 діб перебування на повітрі (крива 2) та після повторного насичення сіркою (крива 3). Основною

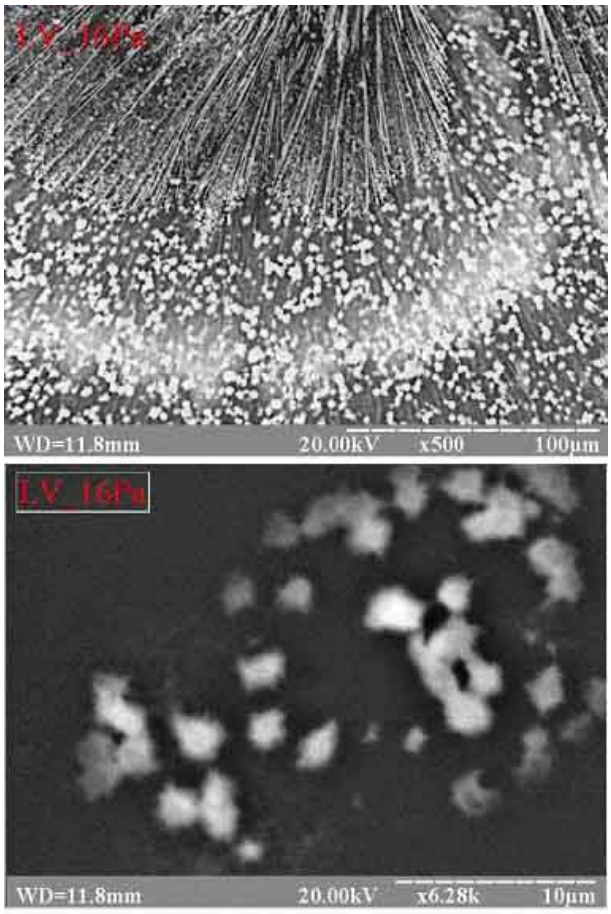

Рис.2. Зображення у вторинних електронах рельєфу поверхні шару ко-полімера з включеннями частинок CdS, нанесених на скляну підкладку, отримане в режимі низького вакууму (P = 16 Па) на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И. Прискорююча напруга 20 кВ, збільшення 500 та 6280 разів, відповідно.

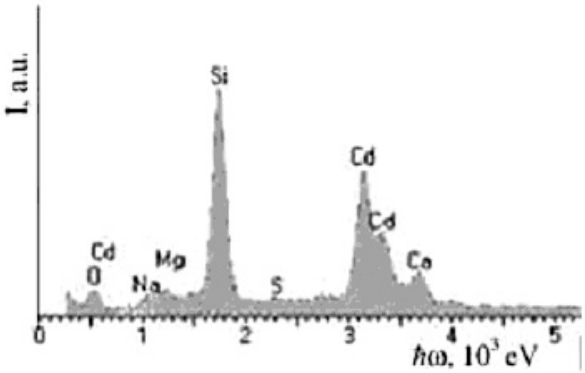

Рис.3. Залежність інтенсивностей ліній характеристичного рентгенівського випромінювання хімічних елементів досліджуваного об'єкта (полімерна плівка з включеннями CdS на склі) від енергій їх квантів у виділеній частині рентгенівського спектру, одержаного з допомогою РЕМ-106И.

особливістю цих спектрів є наявність області фундаментального поглинання полімерного шару, локалізованої в короткохвильовій частині спектру. Оскільки сам полімер є прозорим у досліджуваній області, то утворення фундаментального поглинання досліджуваних полімерних плівок і локалізація його краю в області енергій, близьких до ширини забороненої зони CdS (E_g=2,42 еВ, [2]), може розглядатись як безпосередній доказ синтезу в процесі полімеризації кластерів бінарної напівпровідникової сполуки CdS, які вбудувались в полімер. Довгохвильовий край області поглинання досліджуваних зразків перебуває в діапазоні енергій 2,43 – 2,52 еВ (рис.4), дещо більших ніж ширина забороненої зони об'ємних монокристалів CdS.

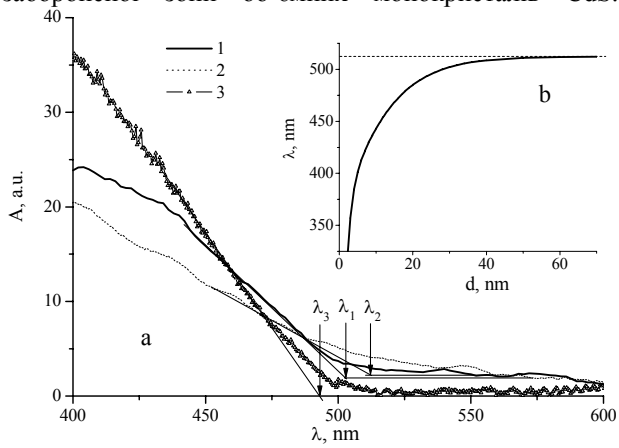

Рис.4. Спектральний розподіл поглинання кластерних включень напівпровідникової сполуки CdS (а) в матриці полімера (Зразок № Ол 4): 1-після виготовлення, 2-через 30 діб експозиції на повітрі; 3-після відновлення; та край поглинання λ_1= 503 нм (2,47 еВ); λ_2= 511 нм (2,43 еВ,); λ_3= 493 нм (2,52 еВ), та теоретична залежність[19] краю поглинання λ від діаметра кластерів.

Спостережуваний зсув краю поглинання (у порівнянні з E_g=2,42 еВ в об'ємному монокристалі) зумовлений обмеженістю розмірів вбудованих в полімер кластерів CdS (розмірним ефектом). Зміщення краю поглинання в довгохвильову область ($\lambda_2 \rangle \lambda_1$) в процесі експозиції полімерного шару в атмосферних умовах є індикатором об'єднання малих кластерних утворень та збільшенням їх розмірів. Після повторної процедури насичення ко-полімера сіркою із сірководню (крива 3) спостерігається зміщення краю фундаментального поглинання в область більш коротких довжин хвиль ($\lambda_3 \langle \lambda_2$). Це вказує на те, що розмір середньостатистичного кластера в момент його утворення дещо менший. Зміщення краю фундаментального поглинання одночасно супроводжується зміною площі під кривою спектрального розподілу поглинання, яка може трактуватись як інтегральне поглинання полімерного шару з кластерними включеннями. У зв'язку з цим зменшення площі під кривою 2, у порівнянні із площею під кривою 1, вказує на збільшення прозорості плівки при тривалій експозиції в атмосферних умовах і, таким чином, зменшення концентрації кластерів CdS в полімерній матриці. В

свою чергу, збільшення площі під кривою 3 дозволяє зробити висновок про зростання концентрації кластерів CdS після насичення ко-полімера сіркою із сірководню.

Виконана оцінка розмірів кластерів CdS по положенню довгохвильового краю спектру поглинання на основі залежності (рис.4-b), теоретично одержаної в [19] з використанням методу сильної взаємодії. Для енергій краю поглинання 2,47 та 2,52 еВ (криві 1 і 3, рис.4-а) розміри частинок становлять 30 і 23 нм, відповідно. Енергія краю оптичного поглинання (2,43 еВ), визначена на кривій 2 (рис.4-а) дуже близька за значенням ширини забороненої зони об'ємного монокристалічного CdS. Для таких енергій теоретична крива (рис.4-b) виходить на насичення і визначення розмірів характеризується великою похибкою. В ідеалі очікувалось, що в полімерній матриці зерна нанокристалів повинні бути розділені між собою полімером. Наявність розмірного ефекту переміщення краю поглинання, з одного боку, та реальні розміри кластерів в діапазоні від 700 до 3500 нм, одержані за допомогою електронного мікроскопа, з другого боку, можна логічно узгодити наявністю „злипання" деякої частини із них в макрокомплекси. Ця обставина може бути пояснена „злипанням" частинок нанокристалів CdS у комплекси мікронних розмірів (рис.2).

Висновки

Методами органічної хімії створено полімерні шари з вбудованими кластерними включеннями напівпровідника CdS. Спостерігалась кристалізація полімера, ініційована синтезом молекул CdS і ростом його нанокристалів. Показано, що довжина хвилі краю поглинання є дещо меншою ніж у випадку об'ємного монокристалу і залежить від особливостей технології створення шарів. З використання методу сильної взаємодії оцінено розміри нанокристалів CdS за краєм оптичного поглинання.

Ільчук Г.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;
Кусьнеж В.В. – аспірант кафедри фізики;
Токарев В.С. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної хімії;
Шевчук О.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, кафедра органічної хімії;
Українець В.О. – кандидат фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник, кафедра фізики.

[1] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M. G. Bawendi. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites // *J. Phys. Chem. -B*, **101**(46), p. 9463 (1997).
[2] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник*. Мир, М. 432 с. (1975).
[3] Ал.Л.Эфрос, А.Л.Эфрос Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // *Физика и техника полупроводников*, **16**(7), p.1209 (1982).
[4] L. E. Brus. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *J. Chem. Phys.,* **80**(9), p. 4403 (1984).
[5] Y. Kayanuma and H. Momiji. Incomplete confinement of electrons and holes in microcrystals // *Phys. Rev.- B,* **41**(14), p. 10261 (1990).
[6] G. T. Einevoll. Confinement of excitons in quantum dots // *Phys. Rev. –B,* **45**(7), p. 3410 (1992).
[7] S. V. Nair, L. M. Ramaniah and K. C. Rustagi. Electron states in a quantum dot in an effective-bond-orbital model // *Phys. Rev.- B*, **45**(11)**,** p. 5969 (1992).
[8] M. V. Rama Krishna and R. A. Friesner. Exciton spectra of semiconductor clusters // *Phys. Rev. Lett.,* **67**(5), p. 629 (1991).
[9] L. W. Wang and A. Zunger. Local-density-derived semiempirical pseudopotentials // *Phys. Rev.- B*, **51**(24), p. 17398 (1995).
[10] H. Fu and A. Zunger. Local-density-derived semiempirical nonlocal pseudopotentials for InP with applications to large quantum dots // *Phys. Rev.- B*, **55**(3)**,** p. 1642 (1997).
[11] P. E. Lippens and M. Lannoo. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites // *Phys. Rev.- B,* **39**(15), p. 10935 (1989).
[12] K. Leung, S. Pokrant and K. B. Whaley. Exciton fine structure in CdSe nanoclusters // *Phys. Rev.- B*, **57**(19), p. 12291 (1998).
[13] J. Perez-Conde and A. K. Bhattacharjee. Exciton states and optical properties of CdSe nanocrystals // *Phys. Rev.- B,* **63**(24), p. 245318 (2001).
[14] S. Sapra, R. Viswanatha and D. D. Sarma. An accurate description of quantum size effects in InP nanocrystallites over a wide range of sizes // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**(13), p. 1595 (2003).
[15] Y. Wang and N. Herron. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters // *Phys. Rev.- B*, **42**(11)**,** p. 7253 (1990).

[16] T. Torimoto, H. Kontani, Y. Shibutani, S. Kuwabata, T. Sakata, H. Mori and H. Yoneyama. Characterization of Ultrasmall CdS Nanoparticles Prepared by the Size-Selective Photoetching Technique // *J. Phys. Chem.- B*, **105**(29)**,** p. 6838 (2001).

[17] J. Nanda, B. A. Kuruvilla and D. D. Sarma. Photoelectron spectroscopic study of CdS nanocrystallites // *Phys. Rev.- B,* **59**(11)**,** p. 7473 (1999).

[18] T. Vossmeyer, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eych-muller and H. Weller. CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift // *J. Phys. Chem.,* **98**(31), p. 7665 (1994).

[19] S. Sapra, N. Shanthi and D. D. Sarma. Realistic tight-binding model for the electronic structure of II-VI semiconductors // *Phys. Rev.- B*, **66**(20),- p. 5202 (2002).

G.Il'chuk, V.Kusnezh, V.Tokarev, O.Schevchuk, V.Ukrainets

CdS Semiconductor Clusters in Polymeric Matrix

Lviv Polytechnic National University,
12, S.Bandera Str., Lviv, 79013,Ukrain, e-mail: gilchuk@polynet.lviv.ua

Polymeric layers with different saturation degree of Cd^{2+} ion were fabricated by the additive copolymerization of hydrophilic (acrylic and methacrylic acids) and/or hydrophobic (styrene, butylacrylate) monomers. The copolymerization was initiated from planar surface pretreated by heterofunctional polyheroxide. CdS ordered clusters segregated in polymeric matrix were fabricated by ion-exchanging reactions. Films have been characterized using scanning electron microscopy and optical absorption, composition was determined by XPS and EDS measurements. CdS cluster sizes in polymeric matrix was determined.