

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КЛАСТЕРОВ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

А.Е.Варфоломеев, А.В.Волков, Д.Ю.Годовский, Д.Ф.Зарецкий,
Ю.А.Малов, М.А.Москвина

Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 июля 1995 г.

Изучаются оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов (кластеров) CdS в полимерной матрице. Обнаружена зависимость ширины запрещенной зоны полупроводниковых кластеров CdS от их концентрации в полимере. Обсуждаются механизмы возникновения такого эффекта.

Полимерные композиции с наполнителем в виде ультрадисперсных частиц (или кластеров) полупроводника с размером частиц ~ 1 нм перспективны для применения в качестве новых проводящих, фоточувствительных, магнитных, каталитических и др. материалов, совмещающих свойства полимерной среды и полупроводникового наполнителя [1,2]. Преимущество подобных средств в том, что можно получать как системы с низкими концентрациями невзаимодействующих наночастиц в полимерной матрице, так и системы с высокими концентрациями взаимодействующих частиц. Это дает возможность изучать кооперативные свойства таких систем в зависимости от концентрации кластеров. В данной работе основное внимание уделено изучению оптических свойств кластеров CdS в полимерной матрице в зависимости от их концентрации.

Процедура получения водонабухающих пленочных полимерных композиций (мембран) описана в [3]. Для получения композиций полимер – CdS в качестве исходной матрицы использовали полимерные пленки на основе полиамида. Полимерную пленку обрабатывали в растворе CdI₂ и затем в растворе Na₂S. В некоторых случаях полимерную пленку подвергали одноосному растяжению в этаноле или диоксане с целью изменения размера микропор. Содержание CdS в пленках определяли методом ТГА по остатку после сжигания образцов на приборе "Mettler TA-4000". Наблюдения под микроскопом показали, что полученные образцы композиций полимер – CdS имеют слоистую структуру. Вблизи поверхности полимерной пленки существует ярко окрашенный желтый слой полимера, содержащий CdS, средняя часть пленки не окрашена и не содержит значительного количества CdS. Типичная толщина CdS-содержащего слоя составляла около 10 мкм при полной толщине полимерной пленки около 100 мкм. Вследствие слоистой структуры образцов данные по объемной концентрации CdS приведены для CdS-содержащего слоя полимерной пленки. При весовом содержании CdS в полученных образцах от 0,5 до 90% объемная доля CdS в CdS-содержащем слое композитной пленки составляла 0,001 – 0,3 от объема данного слоя.

На дифрактограммах композиций полимер – CdS зафиксированы рентгеновские рефлексы при 52°, 44°, 26,5°, 24°, характерные для кристаллического

CdS гексагональной модификации. В тех образцах, которые подвергались растяжению с целью изменения размера пор в полимере больше чем на порядок, увеличена интенсивность рентгеновского рефлекса при 24° и его положение немножко смещено относительно значения $24,8^\circ$, соответствующего отражению от плоскости (100) гексагонального CdS. Размеры частиц в этом направлении, оцененные по полуширине этого рефлекса, получаются в 1,5 - 2 раза большими, чем в случае других рефлексов. Такое поведение можно объяснить возникновением текстуры нанокристаллов CdS, когда кристаллиты растут в однооснодеформированных порах полимера с преимущественной кристаллографической ориентировкой [100] и принимают форму пор.

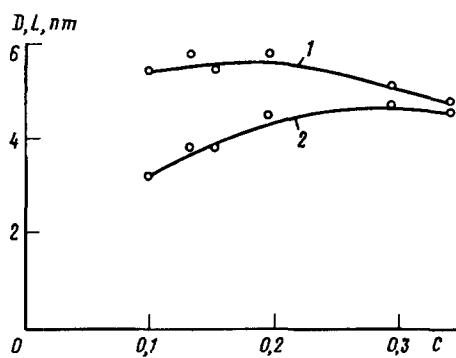


Рис.1. Средний размер D (1) и расстояние между ними L (2) в зависимости от объемной доли CdS

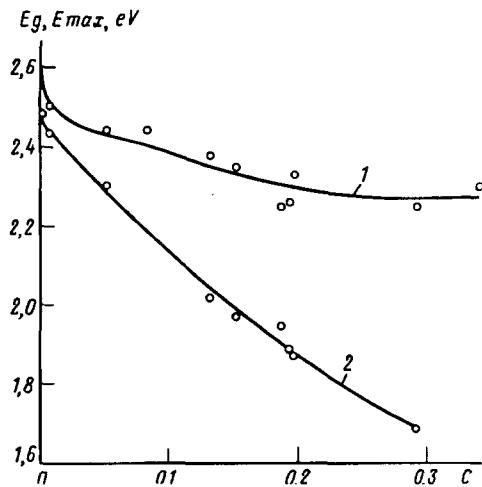


Рис.2. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g (1) и положение максимума спектра люминесценции E_{max} (2) в зависимости от объемной доли CdS

Оценки размеров кластеров CdS из измерений полуширины рентгеновского рефлекса при 44° [4] и вычисленное на их основе среднее расстояние между кластерами в зависимости от объемной доли CdS в CdS-содержащем слое полимерной пленки приведены на рис.1. При увеличении концентрации CdS в композиции размер частиц имеет тенденцию к росту. Среднее расстояние между кластерами при высоких концентрациях получается одного порядка с их размерами. При максимальных концентрациях CdS могут возникать крупные частицы, которые представляют собой агрегаты кластеров.

Таким образом, разработанные методы синтеза пленочных полимерных композиций с наполнителем в виде ультрадисперсных частиц полупроводника CdS позволяют получать размеры частиц $\approx 50\text{\AA}$ в широком диапазоне концентраций.

Исследования в УФ и видимом диапазонах спектра проводились на спектрофотометре СФ-46. Коэффициент поглощения определялся из измеренных спектров пропускания с учетом поглощения в полимере. Для композиций полимер - CdS край поглощения сильно размыт и в отличие от сплошного полупроводника наблюдается постепенное увеличение поглощения в интерва-

ле несколько десятых электронвольт. Для энергий фотонов, соответствующих прямым разрешенным переходам в случае параболических зон, выполняется следующее соотношение [5]:

$$k(\omega)\hbar\omega = \text{const}(\hbar\omega - E_g)^2. \quad (1)$$

Тогда по зависимости $(k(\omega)\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ можно определить ширину запрещенной зоны E_g . Такая процедура определения величины оптической щели дает значения, приблизительно совпадающие с "началом" поглощения [2]. Для всех исследованных образцов с разной концентрацией CdS была определена подобным образом величина E_g (рис.2). При малых концентрациях ($< 0,8\%$) величина E_g для кластеров превышает значение запрещенной зоны в объемном CdS ($\approx 2,5$ эВ). В этом явлении, по-видимому, сказывается эффект размерного квантования для электрона и дырки, связанный с конечными размерами кластеров [1,2]. При высоких концентрациях CdS ($> 10\%$) обнаружено, что с увеличением объемной концентрации E_g значительно уменьшается по сравнению со сплошным CdS.

Для образца с минимальной концентрацией CdS (0,1%) удалось зафиксировать максимум коэффициента поглощения при 5 эВ. Этот максимум может соответствовать переходу E_1 (в обозначениях [6]) для гексагонального CdS с учетом смещения на 0,1 эВ из-за квантоворазмерного эффекта.

Исследовались также спектры люминесценции кластеров CdS в полимерной матрице при комнатной и азотной температурах. Возбуждение спектра люминесценции производилось линией 406 нм ртутной лампы ДРШ-500. Спектр люминесценции с помощью монохроматора МДР-23 и фотоумножителя ФЭУ-79. Спектр имеет вид широкой бесструктурной полосы. Положение максимума полосы люминесценции смещается в сторону меньших энергий при увеличении объемной концентрации CdS, аналогично подобной зависимости для оптической щели (рис.2). Для максимальных значений объемных концентраций максимум спектра люминесценции соответствует энергиям, на 0,7 эВ меньшим, чем ширина запрещенной зоны в объемном полупроводнике. Таким образом, сдвиг максимума спектра люминесценции существенно зависит от концентрации кластеров CdS.

Зависимость полуширины полосы люминесценции от объемной концентрации CdS приведена на рис.3. Полуширина составляет около 1 эВ для малых концентраций, в области больших концентраций полуширина падает до 0,5 эВ и далее остается постоянной. Интенсивность в максимуме спектра люминесценции значительно падает при увеличении концентрации нанокристаллов CdS (рис.4), то есть наблюдается эффект концентрационного тушения люминесценции. При температуре жидкого азота максимум люминесценции сдвигается в сторону больших энергий на $\approx 0,1$ эВ, при этом вид спектра и интенсивность люминесценции существенно не изменяются. Этот результат показывает, что роль ловушек и примесей не является доминирующей в эффекте смещения максимума спектра люминесценции.

Перейдем к обсуждению результатов. Возможное объяснение уменьшения величины запрещенной зоны с увеличением концентрации CdS может быть связано с влиянием диполь-дипольного электрического взаимодействия. Аналогично концентрационное тушение люминесценции может быть объяснено переносом энергии электронного возбуждения от одного кластера к другому за счет диполь-дипольного взаимодействия.

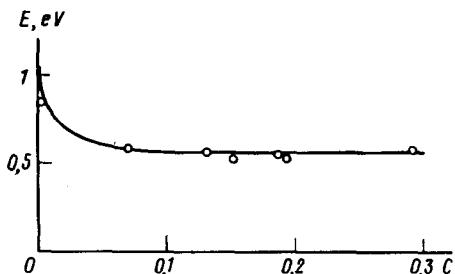


Рис.3. Полуширина линии люминесценции $\Delta E_{1/2}$ (эВ) в зависимости от объемной доли CdS

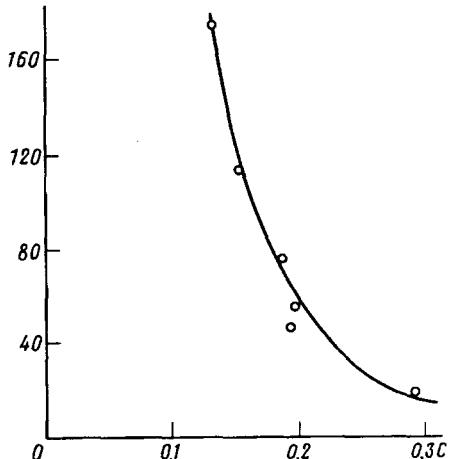


Рис.4. Интенсивность люминесценции в максимуме I в зависимости от объемной доли CdS

Поле, которое возникает в диэлектрической среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 от кластера с дипольным моментом d , определяется соотношением

$$E = \frac{3(Rd)R - dR^2}{\epsilon_2 R^5}, \quad (2)$$

где R – расстояние от центра кластера. Будем считать кластеры диэлектрическими с соответствующей проницаемостью ϵ_1 . Тогда дипольный момент такого кластера в среде с ϵ_2 определяется соотношением [7]

$$d = \frac{3\epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} er, \quad (3)$$

где r – радиус-вектор, e – заряд. Оценим поле внутри данного кластера, которое возникает в результате его взаимодействия с другим кластером. В итоге получим

$$|E| \approx \frac{6\epsilon_2 ea}{(2\epsilon_2 + \epsilon_1)\epsilon_2 R^3}, \quad (4)$$

где a – радиус кластера. Если $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$, то

$$|E| \approx \frac{6ea}{\epsilon_1 R^3}. \quad (5)$$

В случае $\epsilon_1 \approx 9$ и $2a \approx R \approx 10^{-7}$ см соотношение (5) дает оценку для поля:

$$|E| \approx 0,5 \cdot 10^7 \text{ В/см}. \quad (6)$$

Эта оценка показывает, что при больших концентрациях электрическое поле внутри кластера может быть достаточно сильным, чтобы вызвать уменьшение ширины запрещенной зоны (эффект Франца–Келдыша). Если кластеры

имеют примесные центры, то при внедрении в диэлектрическую матрицу эти кластеры могут ионизоваться. Тогда вокруг заряженного кластера возникает электрическое поле, которое также может влиять на ширину запрещенной зоны ближайших кластеров.

В заключение авторы выражают благодарность проф. Хаммелю за интересные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-03-9195).

-
1. T.Parson et al., *Phys. Rev. B* **38**, 1282 (1988).
 2. E.Pelizzetti et al., *Advances in Colloid and Interface Science*, **32**, 271 (1990).
 3. А.А.Волков, М.А.Москвина и др., Высокомолекулярные соединения, **36**, 355 (1994).
 4. Л.И.Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*, М.: Физматгиз, 1961.
 5. В.Л.Бонч-Бруевич, С.Г.Калашников, *Физика полупроводников*, М.: Наука, 1990.
 6. В.Л.Гавриленко, А.М.Грехов, Д.В.Корбутяк и др., *Оптические свойства полупроводников*, Киев, Наукова думка, 1987.
 7. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1977.