

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК СУЛЬФІДУ КАДМІЮ У СТАБІЛІЗУЮЧИХ РОЗЧИНАХ

М. Воронцова¹, В. Скобеєва¹, В. Сминтина²

¹Науково-дослідний інститут фізики Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

²Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

(Отримано 6 лютого 2003 р.; в остаточному вигляді — 9 червня 2003 р.)

Одержано нанокристали сульфідів кадмію, синтезовані у прозорих діелектричних матрицях. Експериментально досліджено умови хемічного синтезу нанокристалів у розчинах різних діелектричних середовищ. При температурах 300 К і 90 К вивчено спектри пропускання та поглинання наночастинок, оцінено їхні спектральні та напівпровідникові характеристики (ширину забороненої зони, зсув краю поглинання, радіус наночастинок). Установлено, що досліджені структури характеризуються квантово-розмірними ефектами, а розмір наночастинок суттєво залежить від технологічних умов одержання.

Ключові слова: кристали, наночастинок, синтез, стабілізатор, спектри, поглинання.

PACS number(s): 78.67.-n

I. ВСТУП

Дослідження напівпровідникових структур зі зменшеною розмірністю є одним з напрямків сучасної фізики, які інтенсивно розвиваються. Оптичні, магнетой електрооптичні властивості таких середовищ значною мірою визначаються ефектами розмірного квантування носіїв у нанокристалах. Ця особливість дає змогу реалізувати в нуль-вимірних структурах властивості, які недосяжні в об'ємних кристалах, і відкриває перспективи їх практичного застосування в приладах оптоелектроніки, лазерної техніки, а також для цілеспрямованого створення організованих світлочувливих систем.

Проведені в останні два десятиріччя широкомасштабні дослідження частинок, розміри яких належать до нанометрового діапазону, виявили властивості, що значно відрізняються від тих, які при одному й тому ж хемічному складі є в більших утвореннях — макрочастинках з розмірами порядку 10^{-3} – 10^{-6} м, а також масивних твердих тілах. Від початку виконання цих робіт найбільш реальною можливістю використання незвичних фізико-хемічних властивостей нанорозмірних частинок і наноструктурних напівпровідникових матеріалів намітилась у фотокаталізі. Ця обставина значною мірою вплинула на вибір об'єктів дослідження, і основна частина опублікованих даних стосується порівняно невеликої групи напівпровідників, що мають фотокаталітичні властивості [1, 2].

Наночастинок значно більшої групи напівпровідників, які не виявляють у звичайному стані фотокаталітичної активності, вивчалися не так інтенсивно. Проте дотепер вже одержано результати, дуже важливі й у фундаментальному плані, і в прикладному. Вони однозначно свідчать про перспективність досліджень у галузі фізичної хемії нанорозмірних частинок напівпровідників цієї групи [3].

II. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У цій роботі експериментально досліджено спектри оптичного пропускання нанокристалів сульфідів кадмію, диспергованих у полімерні матриці. Залучення підходу колоїдної хемії дало змогу розробити методику одержання розчинів наночастинок напівпровідників A_2B_6 , зокрема сульфідів кадмію, і вивчити їхні властивості [4]. Отримані колоїдні розчини наносили на скляні та кварцові підкладки і висушували в сушильній шафі при температурі 313 К протягом 4-х годин, а також поміщали у прямокутні кювети товщиною 10 мм. Після висушування одержували оптично прозорі зразки, придатні для дослідження оптичних властивостей.

Розмір і розподіл наночастинок можна контролювати варіюванням експериментальних параметрів, таких, як концентрація реагентів, температура реакції, природа стабілізатора та його кількість, уміст утвореного сульфідів кадмію. Надлишок одного з реагентів є необхідною умовою для одержання досить стійкого колоїдного розчину, і від того, який з реагентів узятий з надлишком, залежать фізичні та хемічні властивості розчину. В нашій роботі з надлишком узято сульфід натрію; визначено вплив концентрації Na_2S на оптичні властивості наночастинок сульфідів кадмію. Отримані результати для плівок наведені на рис. 1. Як видно з рис. 1, зі збільшенням концентрації Na_2S при незмінній концентрації нітрату кадмію край смуги зміщується в бік більших довжин хвиль і менших енергій, ширина забороненої зони наночастинок CdS зменшується. Це явище можна пояснити тим, що зі збільшенням концентрації реагентів Na_2S збільшується концентрація сульфідів кадмію, який утворюється в результаті реакції, а це своєю чергою веде до коагуляції частинок і збільшення їхніх розмірів. Таким

чином, змінюючи в певних межах концентрацію реагентів та їх співвідношення, можна одержувати зразки різних розмірів.

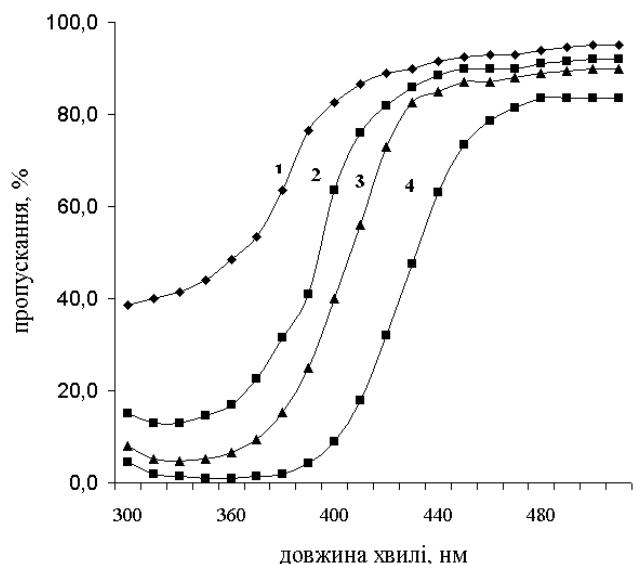


Рис. 1. Залежність спектра пропускання розчинів наночастинок сульфиду кадмію від кількості сульфиду натрію. Кількість сульфиду натрію більша від кількості нітрату кадмію: 1 — у 2 рази; 2 — в 4 рази; 3 — в 8 разів; 4 — в 10 разів.

Як показав експеримент, для отримання відтворених результатів потрібно дотримуватися певної послідовності змішування реагентів, а також проводити корекцію рН розчинів, оскільки стійкість розчинів високомолекулярних сполук залежить також від концентрації водневих йонів. Розмір наночастинок залежить від швидкості введення розчинів реагентів. Як стабілізатори використовували фотографічну желатину (Ж), полівініловий спирт (ПВС) та органічну сполуку тетраетоксисилан (ТЕОС), які здатні запобігати коагуляції частинок.

Виявилось, що розміри утворених кластерів визначаються стабілізуючими властивостями полімеру, причому збільшення його в'язкості зі збільшенням концентрації сприяє утворенню кластерів менших розмірів. Із досліджених трьох типів стабілізаторів ліпші результати були при застосуванні желатини. Так, розмір наночастинок становить 2.3 нм; 3.0 нм; 3.7 нм відповідно до желатини, ПВС, ТЕОС. Величина зсуву краю поглинання для желатини дорівнює 20–60 нм (залежно від її концентрації), для ПВС — 20–25 нм і не залежить від концентрації, для ТЕОС — 15 нм.

Становило інтерес дослідження кінетики утворення нанокристалів. З цією метою вимірювали спектри оптичного пропускання колоїдної системи безпосередньо після визначеного часу перемішування розчинів. Розчин заливали в кювету і в процесі вимірювання залишали в рідкому стані. З проведених дослідів видно, що утворення наночастинок сульфиду кадмію, які

одержуємо при змішуванні реагентів, завершується в перші декілька хвилин (рис. 2). Зі збільшенням тривалості перемішування розчинів край смуги зміщується в довгохвильовий бік, що можна пояснити збільшенням концентрації сульфиду кадмію з часом, відповідно зменшується ширина забороненої зони і збільшується розмір наночастинок. При подальшому збільшенні тривалості перемішування (20 хвилин) значення E_g не змінюється, що вказує на завершення формування розмірів наночастинок.

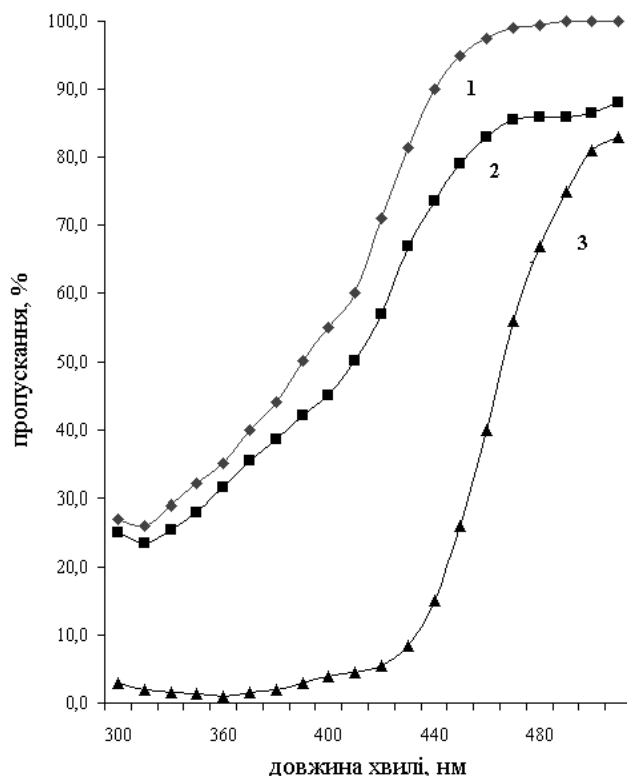


Рис. 2. Залежність спектра пропускання наночастинок CdS від часу перемішування розчинів: 1 — 2 хвилини, 2 — 12 хвилин, 3 — 20 хвилин.

Експериментально встановлено, що розчини наночастинок CdS змінюються з часом (ефект “старіння”). Це відбивається у спектрах поглинання, а саме, виміри, проведені через 40 діб після приготування, показали, що край смуги поглинання зміщується в бік коротких хвиль, а ширина забороненої зони збільшується на 0.13 eV, що вказує на зменшення розміру наночастинок. Можна припустити, що тут відбувається відоме з колоїдної хемії явище дисолюції, коли частинки з часом поступово розчиняються в дисперсійному середовищі.

Однак зразки, одержані в нашій роботі у вигляді плівок, нанесених на скляні та кварцові підкладки, досить стійкі і не змінюють своїх оптичних властивостей із часом. Використання золь-гель техніки, як видно з експерименту, дає змогу отримувати стабільні матеріали, що вміщують наночастинок напівпро-

відників, зокрема сульфїду кадмію.

Оптичне пропускання зразків T (в %) досліджували при температурах 90 К і 300 К в ділянці спектра (280–650) нм на спектрофотометрі СФ–26; відстань між точками виміру становила 10–20 нм. За одержаними значеннями пропускання визначали оптичну густину $D = \ln(100/T)$. Проводячи експеримент, потрібно було спочатку виміряти спектри пропускання підкладок (скло, кварц, органічне скло), середовища (дистильована вода), стабілізаторів (ПВС, желатина, ТЕОС). Виявилось, що кращою підкладкою є кварц, його пропускання ($\sim 95\%$) майже однакове в спектральній ділянці (300–700) нм. Вода та водні розчини стабілізаторів досліджували у кварцових кюветах об'ємом 4.5 см^3 . З оптичного погляду ПВС і желатина поведуться однаково у видимій ділянці спектра, розбіжність наявна лише в ультрафіолеті, де пропускання желатини дещо менше, ніж у ПВС, а у ТЕОС це менше. Проводили також експерименти з визначення однорідності одержаних зразків, вимірювали спектри пропускання в різних точках плівок і відбирали найбільш однорідні.

Вивчаючи оптичні спектри, основну увагу приділяли трансформації їх при переході від об'ємних зразків CdS до нанокристалів, тому вимірювали пропускання для моно- і нанокристалів. Із рис. 3 видно, що оптична густина, яка пропорційна поглинанню, об'ємного нанокристала сульфїду кадмію, виміряна при 300 К, типова для цього матеріялу (крива 2). Точка перетину прямолінійної ділянки кривої $(h\nu\alpha)^2 = f(h\nu)$ з віссю абсцис відповідає значенню ширини забороненої зони, яка дорівнює 2.4 еВ, що добре узгоджується з літературними даними [5].

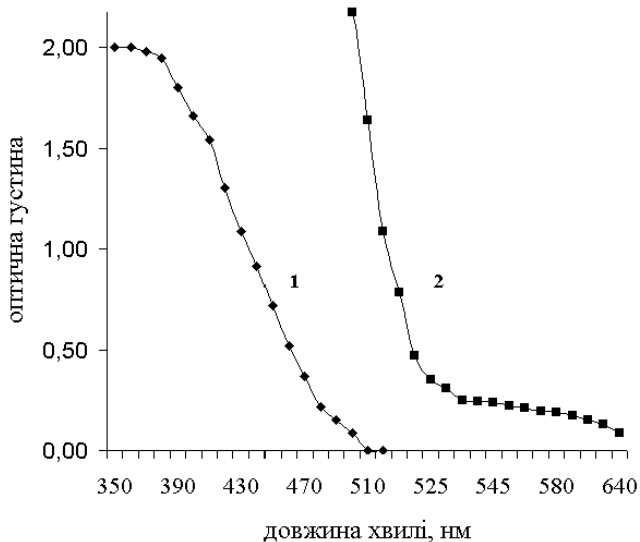


Рис. 3. Залежність оптичної густини сульфїду кадмію від довжини хвилі: 1 — нанокристал; 2 — монокристал.

У спектрі поглинання зразків, які містять наночастинки CdS (крива 1), край смуги зміщений у ко-

роткохвильову ділянку порівняно з краєм смуги об'ємного монокристала сульфїду кадмію. При цьому ширина забороненої зони становить (2.5–2.9) еВ залежно від технологічних умов одержання нанокристалів. Із цього випливає, що інкорпорованим у діелектричні матриці частинкам CdS притаманні квантово-розмірні ефекти.

Отже, наші дослідження показали, що запропонована та використана технологія дає змогу отримувати структури з квантово-розмірними ефектами, які експериментально виявляються за зсувом краю смуги поглинання і збільшенням ширини забороненої зони.

Оптичними методами виміряно та розраховано фізичні параметри нанокристалів сульфїду кадмію, а саме: середній радіус наночастинок, енергія розмірного квантування електронів і дірок, ефективна ширина забороненої зони $E_g^{e\Phi}$, зсув краю поглинання щодо E_g для монокристалів. Енергетичний спектр окремгого нанокристала складається з набору квантово-розмірних рівнів електронів $E_{l,n}^e$ та дірок $E_{l,n}^h$. Різниця $(E_{l,n}^e - E_c)$ дорівнює енергії розмірного квантування електрона, а $(E_{l,n}^h - E_v)$ — дірки. Значення цих енергій можна розрахувати за формулою [6]

$$E_{l,h}^{e,h} = \frac{h^2 \varphi_{l,n}^2}{2m_{l,n}^{e,h} r^2}, \quad (1)$$

де $m^{e,h}$ — ефективні маси електрона та дірки, l і n — орбітальне та головне квантові числа, $\varphi_{l,n}$ — корені функції Бесселя, зокрема $\varphi_{01} = 3.142$, $\varphi_{11} = 4.493$. Експериментально вимірюється спектр поглинання, у формуванні якого беруть участь усі можливі переходи. Ефективна ширина забороненої зони збільшується на величину енергії розмірного квантування електрона та дірки, яка в нашому випадку визначається формулою [3]

$$E_{l,n}^{e,h} = E_{l,n}^e + E_{l,n}^h = E_g^{e\Phi} - E_g, \quad (2)$$

E_g — ширина забороненої зони монокристала CdS, під $E_g^{e\Phi}$ розуміємо енергію першого оптичного переходу між рівнями E_{01}^h та E_{01}^e , її знаходимо експериментально з вимірів спектрів поглинання нанокристалів CdS. На жаль, через велику дисперсність за розмірами одержаних частинок, максимуму, відповідного цій енергії переходу, ми не спостерігали. Але наведене рівняння (2) дає змогу оцінити зміни в розмірах частинок залежно від технологічних умов. Оскільки $E_{l,n}^{e,h} = f(r)$, то можна розрахувати середній радіус наночастинок із виразу (1). Для CdS $m^{e,h}$ — ефективні маси, відповідно електрона та дірки, дорівнюють 0.205 і 0.7. Значення кореня функції Бесселя $\varphi_{01} = 3.142$.

Розрахунки, проведені для наночастинок, які одержано в результаті хемічної реакції в 5 %-ному розчині желатини і співвідношенні нітрату кадмію та сульфїду натрію 1 : 10, дозволили встановити величину суми

енергій розмірного квантування електронів і дірок — 0.45 eV, що відповідає середньому радіусові наночастинок 2.3 нм.

III. ВИСНОВКИ

За застосованою методикою виготовлено нанокристали сульфїду кадмію різних розмірів у прозорій полімерній матриці, яким притаманні квантово-розмірні ефекти, що було визначено за вивченням їхніх оптичних спектрів. Установлено залежність розміру наночастинок від технологічних умов одержання. Виявлено ефект “старіння” колоїдних розчинів CdS. З’ясовано, що розмір наночастинок можна контролювати змінювати варіюванням експериментальних параметрів, таких, як: концентрація реагентів, темпе-

ратура та час реакції, природа стабілізатора та його кількість, уміст утвореного сульфїду кадмію. Визначено оптимальні умови для одержання якісних нанокристалів сульфїду кадмію, які мають ліпші оптичні характеристики (більша величина зсуву краю поглинання та ширина забороненої зони, що характеризують утворення частинок малих розмірів) і можуть бути застосованими в приладах і пристроях оптоелектроніки, зокрема таких, як оптичні фільтри та люмінофори. При цих умовах були синтезовані нанокристали сульфїду кадмію різних розмірів, для яких оптичними методами виміряно та розраховано фізичні параметри. Встановлення кореляції між розмірами нанокристалів і технологічними умовами їх одержання може бути використано для перевірки теоретичних розрахунків характеристик матеріалів з квантово-розмірними ефектами.

[1] А. И. Крюков, Н. П. Смирнова, А. В. Коржак, А. М. Еременко, С. Я. Кучмий, Теор. эксп. хим. **33**, 32 (1997).
 [2] А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко, Теор. эксп. хим. **30**, 175 (1994).
 [3] А. И. Савчук, П. И. Никитин, С. В. Медынский, И. Д. Столярчук, Неорг. матер. **33**, 239 (1997).

[4] М. М. Воронцова, Н. И. Малущин, В. М. Скобеева, В. А. Смынтына, Фотоэлектроника **11**, 104 (2001).
 [5] В. Д. Походенко, С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, А. И. Крюков, Теор. эксп. хим. **2**, 102 (1996).
 [6] М. Р. Куліш, В. П. Кунець, М. П. Лисиця, Укр. фіз. журн. **41**, 1075 (1996).

OPTICAL PROPERTIES OF CADMIUM SULPHIDE NANOPARTICLES IN STABILIZED SOLUTIONS

M. Vorontsova¹, V. Skobeeva¹, V. Smyntyna²

¹ I. I. Mechnikov National University of Odessa, Research Institute of Physics
 2 Dvoryanska St., Odessa, UA-65026, Ukraine
² I. I. Mechnikov National University of Odessa,
 2 Dvoryanska St., Odessa, UA-65026, Ukraine

This paper presents the results of an experimental research of optical properties of A_2B_6 nanocrystal compounds dispersed in polymeric matrices. Some attention was paid to a change of optical spectrum caused by the transition from bulk samples to nanocrystals.

The object of the research was a polymeric film of cadmium sulphide (CdS). Nanoparticles of CdS were acquired through the chemical reaction of water solutions of cadmium nitrate and sodium sulphide. The received suspension was entered into a water solution a polymer-stabilizer (gelatine, polyvinyl alcohol). The colloidal solutions were rendered on glass and quartz substrates.

The measurements of a spectral dependence of transmission and absorption of samples were carried on the spectrophotometer at the temperatures of 90 and 300 K. The transmission spectra of a stabilizer and bulk monocrystals of CdS were measured for comparison with nanocrystals. The experiment has shown that in the spectrum of absorption of samples containing CdS nanocrystals the edge of band is displaced in the short-wave region in comparison with the edge of band of a cadmium sulphide monocrystal. This implies that a nanocrystal cadmium sulphide embedded into a dielectric matrix is inherent to quantum dimensional effects. The physical parameters of CdS nanocrystals were measured and calculated by optical methods.

The dependence of the size of cadmium sulphide nanoparticles on the technology preparing patterns was shown.