

НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ, СФОРМИРОВАННЫЕ В ОБЪЕМЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

М.Б.МУРАДОВ, Г.М.ЭЙВАЗОВА, Н.Г.ДАРВИШОВ, С.Э. БАГИРОВА

Бакинский Государственный Университет

AZ 1073, Баку, ул.З.Халилова,23

С помощью послойной хемосорбции потенциалопределяющих ионов из растворов электролитов были получены наночастицы сульфида меди (Cu_2S) в объеме желатиновой пленки. Были измерены спектры пропускания образцов. Найдено, что ширина запрещенной зоны для оптических прямых переходов меняется от 2.25eV до 2.72eV и зависит от количества проведенных циклов. Это объяснено оптическими квантово-размерными эффектами в наночастицах сульфида меди.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы представляет повышенный интерес исследования процесса роста и физических свойств наночастиц полупроводниковых материалов [1-3] в связи с их необычными свойствами. Такой повышенный интерес к этим материалам связан с перспективностью их применения при создании высокоскоростных вычислительных систем [2-3], в медицине, оптоэлектронике, катализе и фотоэлектрохимии. С изменением размеров частиц качественно изменяются их физико-химические свойства. Поэтому представляет повышенный интерес применение селективных методов роста для формирования наночастиц полупроводниковых материалов. Эти методы позволяют управлять процессом роста на уровне монослоя при выращивании тонких пленок [6]. Однако, при выращивании наночастиц в объеме полимерной матрицы и пористых систем ситуация изменяется. В этом случае, как показали проведенные нами опыты [4] существенную роль начинают играть процессы, связанные коалесценцией частиц.

Следует отметить, что при формировании наночастиц термодинамические условия роста существенно отличается [7-8] от условий роста объемных кристаллов, так как с уменьшением размеров наночастиц увеличивается соотношение поверхности частиц (S) и объема (V). Вследствие этого увеличивается вклад поверхностной энергии в свободную энергию [8] системы. В этих условиях изменяются условия термодинамической стабильности. Вещества, которые нестабильны в виде объемных кристаллов, могут оказаться стабильным при увеличении соотношения (S/V).

Одним из интересных материалов для оптоэлектроники, солнечной энергетики (фотодетекторы и фотовольтаические приборы) является полупроводник сульфид меди. Этот материал интересен тем, что оно может формироваться в различных стехиометрических формах [9]. Физические свойства этих материалов очень разнообразны и сильно зависят от стехиометрического состава. Следует отметить, что различные формы сульфида меди в зависимости от температурных и других условий могут трансформироваться друг в друга. Удельное сопротивление пленок сульфида меди меняется в очень широком диапазоне $8 \cdot 10^{-3} \div 5,2 \cdot 10^3$ ом·см. Как отмечается в работе [9], с увеличением содержания серы удельное сопротивление образцов уменьшается и наблюдается переход от высокоомного полупроводника Cu_2S к CuS с металлическими свойствами. Ширина запрещенной зоны этих материалов по литературным данным изменяется в диапазоне от 0,6eV до 2,35eV [9,11] и зависит от кристаллической структуры.

Целью данной работы является исследование процесса роста и некоторых оптических свойств наночастиц сульфида меди, сформированные с помощью

последней хемосорбции ионов в объеме полимерной матрицы. Выращивание полупроводниковых структур с помощью последней хемосорбции ионов описан в работах [5-7, 12]. Метод, по своей сути, не является сложным и не требует сложных устройств. Этот метод был развит в работах [4,13] для получения полупроводниковых наночастиц сульфида кадмия в объеме полимерной матрицы. Суть данного метода базируется на погружении подложки в отдельные растворы электролитов, содержащие анионную и катионную подрешетки выращиваемых структур, и промежуточной промывки подложки в дистиллированной воде для удаления остатков электролитов. Схема элементарного цикла процесса роста состоит из адсорбции катионов из раствора электролита с последующей промывкой в дистиллированной воде для удаления остатка электролита, адсорбция анионов из растворов электролита, химическая связь анионов и катионов в объеме полимерной матрицы, удаление остатков электролитов промывкой в дистиллированной воде. Следует отметить, что на процесс роста должно сильно влиять взаимодействие между формируемыми наночастицами. С увеличением количества циклов увеличиваются размеры формируемых частиц и рост новых частиц. В результате этого процесса уменьшается межчастичное расстояние. При уменьшении расстояния между формируемыми частицами должен происходить процесс коалесценции между частицами. Кроме того, как известно из литературы [14], после промывки остатков электролитов дистиллированной водой вблизи адсорбционного слоя остается слой Гуи-Чепмена. При низком значении произведения растворимости выращиваемой структуры этот фактор может играть существенную роль при формировании наночастиц из-за возможности спонтанного зародышеобразования в объеме полимерной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

В качестве подложки использовали стекло типа К-8, на поверхность которого был нанесен желатиновый слой толщиной 5÷8мкм. В качестве источника катионов при формировании наночастиц сульфида меди был использован сульфат меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) марки х.ч. Концентрация раствора составляла 0.2М. В качестве источника анионной подрешетки использовали 0.4М водный раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Остатки электролита с поверхности подложки и объема полимерной матрицы удалялись двойной промывкой в бидистиллированной воде. Это уменьшало концентрацию потенциалопределяющих ионов в слое Гуи-Чепмена. Вследствие этого уменьшалась вероятность образования спонтанного зародышеобразования при погружении подложки в раствор электролита, который содержит потенциалопределяющие ионы. Процесс формирования наночастиц Cu_2S схематически представлен на Рис.1.

Для формирования наночастиц сульфида меди стеклянная подложка, покрытая слоем желатиновой пленки, погружалась в водный раствор электролита $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Время выдержки (погружения) составляла ~ 30сек. После этого подложку подвергали двойной промывке в дистиллированной воде. Время промывки для удаления остатка электролита в каждой посуде составляло ~20сек. После этого подложки погружали в водный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Время выдержки составляло ~ 30 сек. После этого подложки дважды промывали в дистиллированной воде. Общее время промывки составляло ~40сек. Этим процессом заканчивался первый цикл процесса формирования наночастиц Cu_2S . Для дальнейшего продолжения роста наночастиц этот процесс повторяли циклически. Процесс роста осуществляли при температуре 20⁰С.

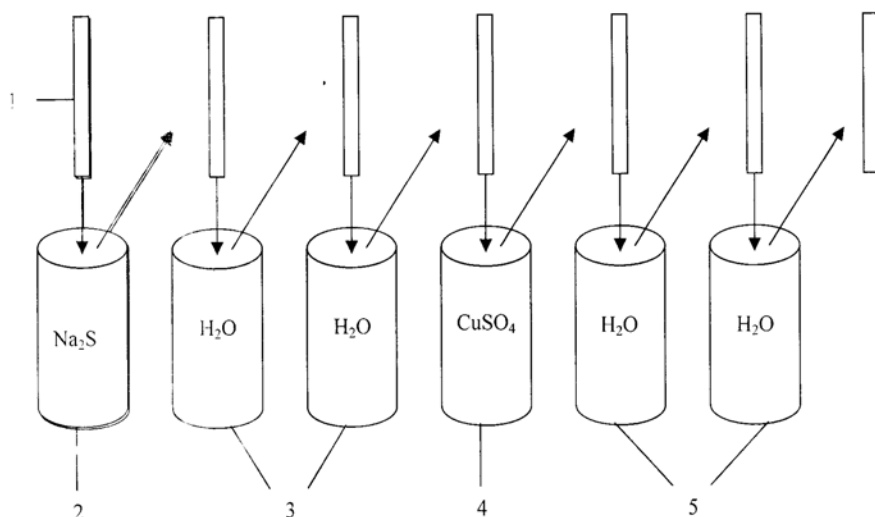


Рис.1.

Принципальная схема роста наночастиц Cu_2S в объеме полимерной матрицы.

1-стеклянная подложка с желатиновой лентой,
2- водный раствор Na_2S ,
3,5-дистиллированная вода для удаления остатка электролитов,
4-водный раствор CuSO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные структуры имели зеркально-гладкую поверхность. Цвет структур Cu_2S :желатин изменялся от светло-коричного (1 цикл формирования) до темно-черного цвета (15 цикл). Это показывает, что с изменением количества циклов изменяются оптические характеристики структур.

В литературе есть противоречивые сведения об оптических свойствах соединений Cu_xS . Оптические свойства этой системы сильно зависят от структуры и химического состава [9,10,15,16]. В работе [9] отмечается, что оптическое поглощение в пленках Cu_xS в области межзонных переходов, как правило, связано с перестройкой решетки при изменении x . Значение ширины запрещенной зоны в зависимости от значения x меняется в широком диапазоне. При кристаллизации из водных растворов термодинамически более выгодно образование структуры типа халкосита Cu_2S . Произведение растворимости в воде для Cu_2S $\text{PP}=2.5 \cdot 10^{-48}$, а для CuS $\text{PP}=6.3 \cdot 10^{-36}$, поэтому при формировании из водных растворов термодинамически более выгодно формирование структуры типа Cu_2S . В структурах типа халкосита непрямые оптические переходы в объемных кристаллах имеют место при $h\nu=1,2\text{eV}$, а прямые переходы - при $h\nu=2,2\text{eV}$. [16]. В тонких пленках Cu_2S ширина запрещенной зоны составляла [11] $2,35\text{eV}$.

При прямых межзонных оптических переходах коэффициент поглощения зависит от частоты следующим образом:

$$\alpha \sim \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (1)$$

Были измерены спектры пропускания структур Cu_2S :желатин в зависимости от количество проведенных циклов. На основе полученных данных была построена зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от $(h\nu)$.

На Рис.2 показана зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $(h\nu)$ для структур с различными размерами частиц (на кривых зависимости указано количество проведенных циклов). Как видно из рисунка, ширина запрещенной зоны с увеличением количества циклов (т.е. с увеличением размеров частиц) уменьшается. Для одного цикла роста ширина запрещенной зоны составляет $E_g=2,62\text{eV}$, а для 15 циклов роста - $E_g=2,25\text{eV}$. Если последнее значение считать шириной запрещенной зоны для объемных кристаллов ($E_g=2,2\text{eV}$ [17]; $E_g=2,31\text{eV}$ [11]), тогда изменение ширины запрещенной зоны ΔE меняется от $0,47\text{eV}$ (для одного цикла) до $0,21\text{eV}$ (для 10 циклов).

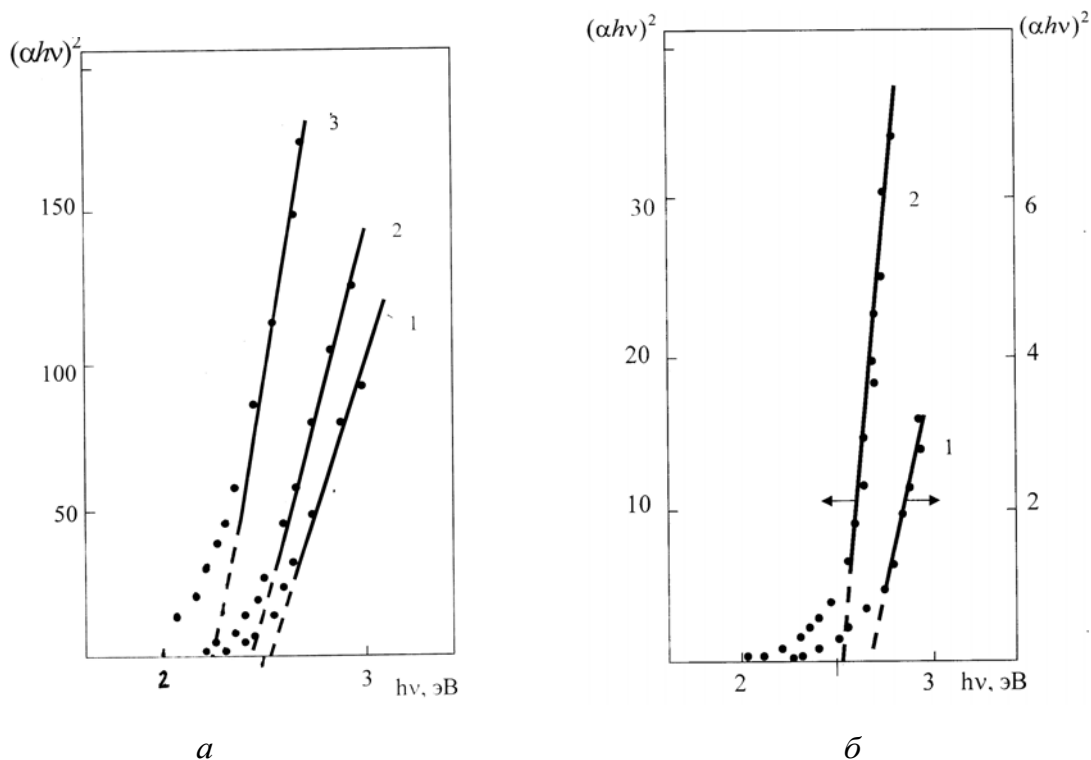


Рис.2

Зависимость $(\alpha hv)^2$ от hv :

- а) 1 – 6 циклов, 2 - 10 циклов, 3 – 15 циклов формирования наночастиц Cu_2S ;
 б) 1 – 1 цикл, 2 – 4 цикла формирования наночастиц Cu_2S .

При уменьшении размеров частиц вследствие оптического квантово-размерного эффекта изменение ширины запрещенной зоны (ΔE) по сравнению с объемными кристаллами зависит от размеров частиц следующим образом [4]:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2}, \quad (2)$$

\hbar -постоянная Планка, d -размер частиц, m^* -эффективная масса электрона.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения об эффективной массе электронов в кристаллах и наночастицах сульфида меди. В работе [15] приведено оценочное значение эффективной массы для электронов в кристаллах Cu_2S - $m^* = 0.06m_0$. Расчеты, приведенные для значения размеров частиц согласно формуле (2), показывают, что в этом случае размеры частиц должны изменяться в пределах от $11,6 \text{ \AA}$ для одного цикла роста до $17,5 \text{ \AA}$ для 10 цикла роста. По-видимому такое расчетное значение размеров частиц получается вследствие того, что эффективная масса электронов, существенно отличается от значения $m^* = 0.06m_0$. Кроме того следует отметить, что эффективная масса в таких структурах должна отличаться от эффективной массы в объемных кристаллах. В наночастицах происходит нарушение периодичности кристаллических структур. Параметры решетки в таких структурах изменяются от центра наночастиц к поверхности [17], значения этих изменений могут достигать 17%. Все это должно влиять на характер электронного потенциала в наночастицах и привести к изменению эффективной массы носителей заряда в наночастицах.

В заключение можно сделать следующие выводы: в объеме желатиновой пленки при комнатной температуре были сформированы наночастицы сульфида

меди Cu_2S типа халькосита; полученные структуры Cu_2S :желатин являлись однородными; проведенные оптические измерения показали, что значение ширины запрещенной зоны для прямых оптических переходов изменяется от 2.25eV до 2,72eV, что объяснено квантово-размерными эффектами в наночастицах Cu_2S .

1. S.Libert, V.Qorshkov, V.Privman, D.Goia, E.Maijevic, *Advances in Colloid and Interface Science*, **100-102** (2003) 169.
2. M.C. Beard, G.M.Turner, C.A.Schmittenmaer, *Nanoletters*, **2** (2002) 983.
3. C.Burda, M.A.El-Sayed, *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000)165.
4. М.Б.Мурадов, А.А. Агасиев, *Письма в ЖТФ*, **17** вып.13 (1991) 54.
5. В.В.Клечковская, В.Н.Маслов, М.Б.Мурадов, С.А.Семилетов, *Известия АН СССР, Сер. Физическая*, **52** №7(1998) 175.
6. В.В.Клечковская, В.Н.Маслов, М.Б.Мурадов, С.А.Семилетов, *Кристаллография*, **34** №1 (1989) 182.
7. В.Н.Маслов, М.Б.Мурадов, Л.А.Жукова, В книге: *Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок*, Новосибирск Наука, (1988) 89.
8. И.Д.Морохов, Л.И.Трусков, В.Н.Лаповик, *Физические явления в ультрадисперсных средах*, М.Энергоиздат, (1984) 244.
9. Н.А.Власенко, Я.Ф.Кононец, *Укр. Физический журнал*, **16** (1971) 237.
10. G.B.Abdullaev, Z.A.Aliyarova, E.H.Zamanova, G.A.Asadov, *Phys.stat.sol.*, **26** №65 (1968) 65.
11. H.M.Pathan, J.D.Desai, C.D.Lokhande, *Appl.Surf.Sci.*, **202** (2002) 47.
12. V.F.Nicolau, *Appl. of surface Sci.*, **22/23** (1985) 1061.
13. M.B.Muradov, Optical waveguide on the basis of dielectric matrix and semiconductive microcrystallites, Proc. Of 2-nd International Conf. On lasers and their application. Tehran, (1993) 179.
14. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел, под ред.Г.Парфит, К.Рочестер, М.Мир, (1986) 488.
15. V.Klimov, P.Haring Bolivar, H.Kurz, V.Karavanskii, V.Krasovskii and Yu.Korkishko, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 653.
16. V.I.Klimov, V.A.Karavanskii, *Phys. Rev.B*, **54** (ГОД) 8087.
17. C.Barretau, D.Spanjaard, M.C.Desjonqueres, *Phys. Rev.*, **B58**, (1998) 9721.

**POLIMER MATRISDƏ ALINMIŞ MIS SULFID
NANOHISSƏCIKLƏRİNİN BƏZİ OPTİK XASSƏLƏRİ**

M.B.MURADOV, Q.M.EYVAZOVA, N.H.DƏRVIŞOV, S.E.BAĞIROVA

Məhlullardan potensial təyinedici ionların hemosorbsiyası vasitəsilə nazik jelatin təbəqələrində mis sulfid (Cu_2S) nanohissəcikləri alınmışdır. Alınan nümunələrin buraxılma spektrləri ölçülmüşdür. Göstərilmişdir ki, düz optik keçidlər üçün qadağan olunmuş zonanın eni 2.25eV-dan 2.72eV qədər dəyişir və yetişmə sikllərinin sayından asılıdır. Qadağan olunmuş zonanın eninin dəyişməsi kvant-ölçülü effektlərlə izah olunmuşdur

**SOME OPTICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES COPPER SULPHIDE, FORMED IN
VOLUME OF A POLYMERIC MATRIX**

M.B.MURADOV, G.M.EYVAZOVA, N.H.DARVISHOV, S.E.BAGIROVA

Nanoparticles of copper sulphide (Cu_2S) in volume gelatinous film have been received by the level-by-level chemisorption potential determination ions from solutions of electrolytes. The spectra of transmission of samples were measured. The band gap for the optical direct transitions varied from 2.25eV up to 2.72 eV and depended on amount of the carried out cycles. This was explained with optical quantum-size effects in nanoparticles of copper sulphide (Cu_2S).

Редактор: А.Гарибов