

УДК 531:530.145+539.2

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ CdS

*Д.К. Жарков, Г.М. Сафиуллин, В.Г. Никифоров,
В.С. Лобков, В.В. Самарцев, Ю.Г. Галяметдинов*

Аннотация

Синтезированы наноконпозиты, представляющие собой полиметилметакрилат с распределенными в нем наночастицами CdS, приготовлены образцы – плёнки толщиной 0.3 мм. Методом рентгенофазового анализа установлены размеры наночастиц. Методами люминесцентной спектроскопии исследованы фотофизические свойства наноконпозитов CdS. Установлено, что люминесценция в областях 430 нм и 529 нм обусловлена излучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар в наночастицах размером порядка 3 нм и более 100 нм соответственно. Люминесценция в области 640 нм обусловлена излучательной рекомбинацией экситонов на дефектных состояниях наноконпозитов. Показано, что зависимость интенсивности люминесценции I при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами от плотности энергии возбуждения P описывается функцией $I \sim P^3$, что соответствует трехфотонному поглощению.

Ключевые слова: наноконпозиты CdS, квантоворазмерный эффект, многофотонное поглощение, полупроводник, люминесцентная спектроскопия, комнатная температура.

Введение

Изучение полупроводниковых наночастиц вызывает большой интерес благодаря их уникальным химическим и физическим свойствам [1]. В этих материалах квантоворазмерный эффект влияет на ширину запрещенной зоны, что делает их привлекательными для изготовления оптоэлектронных излучателей (светодиодов (LED), одноэлектронных транзисторов (SET), дисплеев на квантовых точках (QD-LED), лазеров и др.) [2, 3]. В литературе описываются различные методы синтеза полупроводниковых наночастиц и контроля распределения их размера (например, см. [4]). В настоящее время наибольшую трудность при синтезе наноконпозитов создают процессы агрегации полупроводниковых наночастиц в кластеры размером в десятки и сотни нанометров, что делает невозможным их применение в оптоэлектронике и других областях нанотехники. Для практического использования необходимо создание жидкокристаллического (ЖК) или твердотельного наноконпозита с большим квантовым выходом и возможностью управления длиной волны излучения. Поэтому ожидаемые нами результаты по синтезу новых наноконпозитных материалов и проведенные в этом плане исследования, несомненно, внесут большой вклад в понимание физических процессов, происходящих в них. Это позволит разработать технологию для получения наноконпозитных материалов с заданными параметрами, пригодными для создания эффективных светоизлучающих и фоточувствительных элементов для оптоэлектроники.

1. Эксперимент

Синтез наночастиц CdS осуществлялся следующими методами: с использованием техники приготовления в ЖК-среде с применением H_2S (В), золь-гель техники

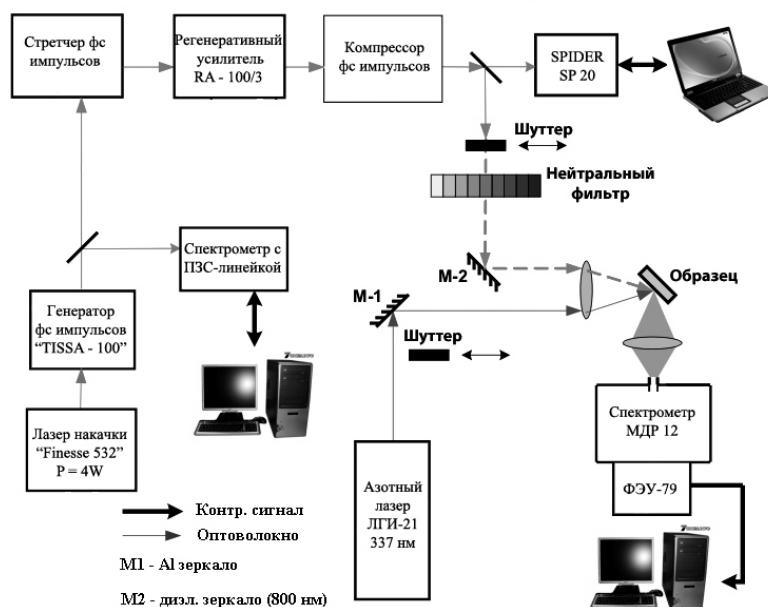


Рис. 1. Экспериментальная установка для регистрации фотолюминесценции

(Si) [5], с использованием тиофенола (Thio) [6], в реверсивных мицеллах (RM) [7]. Полученные разными методами наночастицы CdS смешивали в пиридине с полиметилметакрилатом (ПММА) в соотношении 5% по массе в ультразвуковой мешалке. Затем полученную суспензию выливали на кварцевую подложку и сушили при 60 °С. Полученный образец представлял собой пленку толщиной 0.3 мм.

Размеры синтезированных различными методами наночастиц CdS определялись методом рентгенофазового анализа на установке DRON-7, использующей альфа-излучение ($\lambda = 0.154$ нм) CuK. Диаметр наночастиц вычислялся из уравнения Шеррера [8]

$$L = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \rightarrow D = (4/3)L, \quad (1)$$

где L – когерентная длина, D – размер кристалла, λ – длина волны, θ – угол между падающим лучом и отражающими плоскостями решетки, β – полуширина дифракционного пика.

Спектры поглощения наночастиц CdS и нанокмпозитов CdS/ПММА исследовались на спектрометре Varian Cary 100 в области 200–700 нм. Контроль формы и размера наночастиц и образовавшихся кластеров CdS в нанокмпозите проводился на электронном микроскопе EVO 50XVP (фирма CARL ZEISS).

Исследование фотолюминесцентных свойств было проведено с помощью автоматизированного спектрометра на базе монохроматора MDR-12 (см. рис. 1). Сигнал фотолюминесценции (ФЛ) детектировался на фотоумножителе ФЭУ-79. Фотолюминесценция возбуждалась импульсным азотным лазером ЛГИ-21 (длина волны 337 нм, частота следования импульсов 100 Гц, длительность импульса 12 нс) и фемтосекундным титан-сапфировым лазером, оснащенным усилителем (длина волны 800 нм, частота 3 кГц, длительность импульса 60 фс, средняя мощность $P_{\text{max}} \sim 10$ мВт). Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Для измерений зависимости интенсивности излучения люминесценции I от плотности энергии возбуждения P применялся специальный полосковый нейтральный фильтр, позволяющий изменять мощность излучения накачки в больших пределах, не меняя характеристик фемтосекундных импульсов.

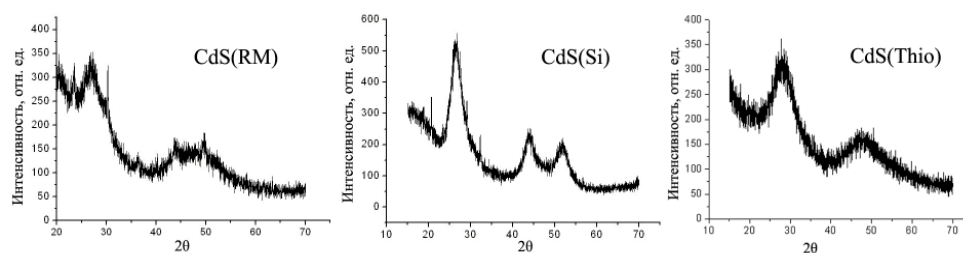


Рис. 2. Рентгенофазовые характеристики для наночастиц CdS, полученных методами RM, Si, Thio

Табл. 1

№	Образец	θ	β	L	D , нм
1	CdS (Thio)	13.89	0.70	2.02	2.7
2	CdS (Si)	13.25	0.64	2.23	3.0
3	CdS (RM)	13.38	0.96	1.48	2.0

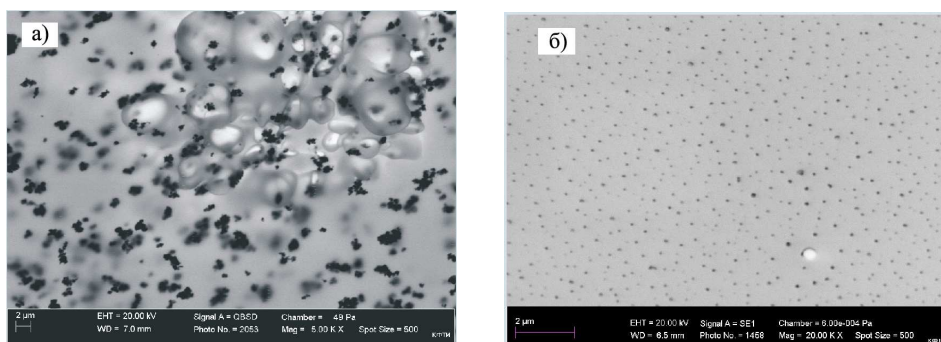


Рис. 3. Изображения наночастиц, диспергированных в ПММА (а) и в ЖК (б)

2. Результаты и их обсуждение

Квантоворазмерный эффект в полупроводниковых наночастицах приводит к сдвигу верхней границы запрещенной зоны или к сдвигу в коротковолновую область в спектрах поглощения и люминесценции. Этот эффект начинает проявляться для наночастиц размером порядка нескольких нанометров. В результате наших исследований методом рентгенофазового анализа (см. рис. 2), в соответствии с соотношением (1) для образцов, синтезированных разными методами, были получены частицы CdS размером от 2 до 3 нм (см. табл. 1).

Наиболее наглядно информацию о форме и размере наночастиц и кластеров CdS в нанокompозите дает нам электронная микроскопия. На рис. 3, а представлено изображение наночастиц CdS после диспергирования в ПММА. Видно, что основная масса частиц образовала агломераты, размер которых превышает 100 нм. На рис. 3, б представлено изображение наночастиц в жидком кристалле.

Очевидно, что диспергированные в ЖК-среду наночастицы не образуют таких большеразмерных агломератов, как в ПММА. Это объясняется, скорее всего, тем, что упорядоченная ЖК-структура упаковывает наночастицы в наиболее энергетически выгодные и разделенные в пространстве области, в отличие от аморфной структуры ПММА. Поэтому как компонент для композита CdS-ЖК жидкокристаллическая среда наиболее выгодна. Отметим, что и нанокompозиты на основе

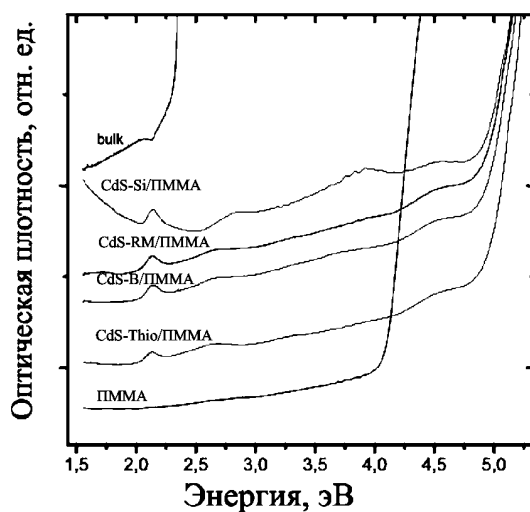


Рис. 4. Спектр УФ-поглощения монокристалла и нанокompозита CdS

наночастиц CdS и ПММА могут быть использованы как элементы солнечных батарей, светодиоды, магнитные устройства хранения информации. Кроме того, ПММА – наиболее широко используемый полимер из семейства метакрилатов, который находит применение в различных устройствах и более технологичен, чем ЖК.

Взаимодействие полиметилметакрилата с сульфидом кадмия может быть рассмотрено как очень простой и прямой метод создания композита наночастиц CdS/ПММА. Наночастицы в ПММА хорошо инкапсулированы внутри функциональной карбоксильной группы. Обнаружено, что поглощение и испускание света из подобных структур зависит от различных факторов: начальной подготовки наночастиц, добавления полимера к раствору CdS, а также от времени смешивания и т. д. [9]. На рис. 4 показаны спектры поглощения монокристалла CdS, ПММА и нанокompозитов. Поскольку концентрация наночастиц CdS мала (5%), наличие полосы в области до 300 нм (4.0 эВ) в спектрах нанокompозитов обусловлено в основном поглощением ПММА в образцах.

На рис. 5 представлены спектры люминесценции монокристалла CdS, ПММА и нанокompозитов. При возбуждении азотным лазером на длине волны 337 нм и фемтосекундным лазером на длине волны 800 нм наблюдается сдвиг полосы люминесценции в монокристалле (511 и 518 нм соответственно). При этом полуширина линии люминесценции при возбуждении азотным лазером более чем в два раза превышает полуширину линии люминесценции при возбуждении фемтосекундным лазером. Это обусловлено проявлением нелинейных свойств двух- и трехфотонного поглощения при накачке фемтосекундным лазером. При возбуждении азотным лазером в спектрах люминесценции нанокompозитов присутствует одна полоса в области 530 нм. При возбуждении фемтосекундным лазером наблюдаются две полосы в областях 530 и 620 нм и полоса с наиболее выраженным максимумом в области 430 нм. Наличие полос в области 430 и 525 нм обусловлено люминесценцией с края запрещенной зоны нанокристаллов CdS в ПММА размером порядка 3 нм и более 100 нм соответственно. Интенсивность люминесценции в области 430 нм более чем на порядок меньше интенсивности в области 530 и 620 нм. Это, как было показано выше, вызвано очень маленькой концентрацией малоразмерных частиц вследствие процессов агрегации при приготовлении нанокompозитов. В результате этого

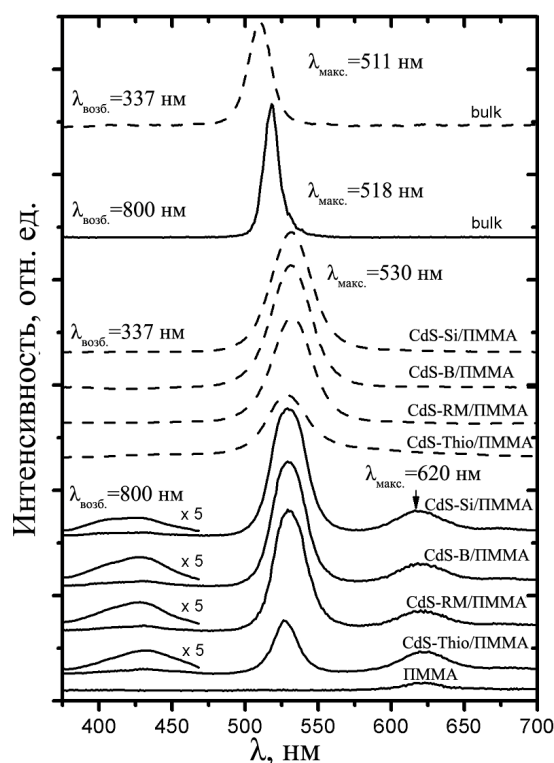


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции монокристалла CdS и нанокомпозитов CdS, приготовленных различными способами, при возбуждении азотным (337 нм) и фемтосекундным (800 нм) лазерами

наибольший вклад в сигнал люминесценции дают частицы CdS размером от 100 нм и более. Наличие полосы в области 620 нм вызвано люминесценцией дефектов в нанокристаллах CdS [10]. Люминесценция при возбуждении фемтосекундным лазером связана с существованием процессов двух- и трехфотонного поглощения, обусловленных большой пиковой интенсивностью лазерного возбуждения.

На рис. 6 показана зависимость интенсивности люминесценции для края запрещенной зоны наночастиц CdS (530 нм) I от плотности энергии излучения фемтосекундного лазера P . Зависимость хорошо описывается выражением $I = P^n$, где I – интенсивность сигнала, P – мощность возбуждающего излучения, $n = 3$ – число участвующих в процессе фотонов. Этот случай соответствует поглощению трех фотонов излучения фемтосекундного лазера [10].

Все эти процессы наглядно показаны на энергетической диаграмме, изображенной на рис. 7. Ее вид свидетельствует о том, что при возбуждении азотным лазером (337 нм) на частицах CdS размером более 100 нм не происходит эффективной диффузии сгенерированных электронно-дырочных пар на дефекты (TSE). Это, возможно, говорит о том, что скорость безызлучательного перехода электрона в зоне проводимости (CB) на излучательный уровень (530 нм) больше скорости диффузии. Кроме того, при возбуждении этим лазером не наблюдается люминесценции на частицах CdS размером порядка 3 нм в области 430 нм, что происходит из-за малой концентрации этих частиц. Мы полагаем, что одной из причин наличия в спектре люминесценции при накачке длине волны 337 нм только одной полосы с максимумом 530 нм (см. рис. 6) является то, что пиковая интенсивность

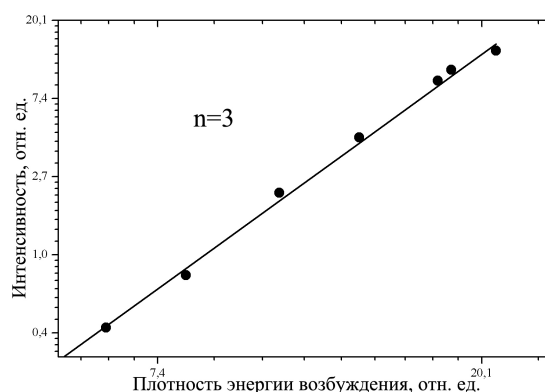


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции на длине волны $\lambda = 530$ нм от плотности энергии возбуждения фемтосекундного лазера на $\lambda = 800$ нм

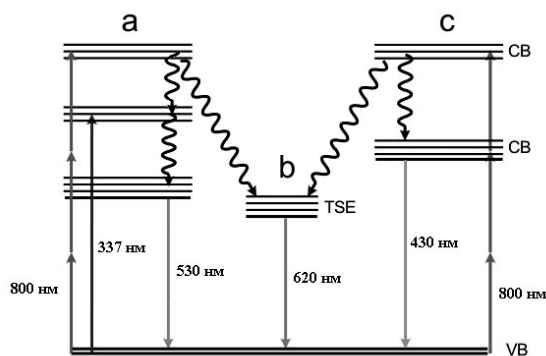


Рис. 7. Диаграмма уровней энергии с процессами испускания и поглощения нанокompозита CdS/ПММА а) микрочастицы >100 нм; б) дефекты; в) наночастицы CdS ~ 3 нм; CB – зона проводимости; VB – валентная зона; TSE – дефекты

азотного лазера как минимум в 10^3 меньше мощности фемтосекундного лазера, и вследствие реабсорбции глубина проникновения излучения азотного лазера и, соответственно, объем накачиваемой области образца значительно меньше, чем при накачке фемтосекундным лазером.

При возбуждении фемтосекундным лазером (800 нм) в соответствии с зависимостью, показанной нами на рис. 6, превалирует трехфотонное поглощение ($n = 3$) и происходит возбуждение на уровень 267 нм. В результате чего происходят процессы диффузии электронно-дырочных пар на дефекты как с большеразмерных частиц, так и с наночастиц. Отметим также, что пиковой интенсивности накачки фемтосекундным лазером достаточно для возбуждения наночастиц CdS размером 3 нм, в результате чего (см. рис. 5) наблюдаются спектры люминесценции на трех полосах с максимумами в области 430, 530 и 620 нм.

Работа поддержана Программой Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы», Программой ОФН РАН «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее применения», Программой Президента РФ (проект НШ 5289.2010.2), Федеральной Программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2012 гг. (ГК № 02.740.11.0428) и РФФИ (проекты № 11-02-00040-а, 12-02-90000-Бел_а, 12-07-97017-Поволжье_а).

Summary

D.K. Zharkov, G.M. Safiullin, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, V.V. Samartsev, Yu.G. Galyametdinov. Synthesis and Photophysical Properties of CdS Nanocomposites.

We synthesized nanocomposites composed of polymethylmethacrylate with CdS nanoparticles distributed in it and prepared samples – films with a thickness of 0.3 mm. The sizes of the nanoparticles were determined by X-ray phase analysis. The photophysical properties of the CdS nanocomposites were investigated by luminescence spectroscopy. It was found that the luminescence at the domains of 430 nm and 529 nm was caused by the radiative recombination of electron-hole pairs in the nanoparticles with sizes of approximately 3 nm and more than 100 nm, respectively. The luminescence at the domain of 640 nm was associated with the radiative recombination of excitons on the defect states of the nanocomposites. These results indicate that the dependence of the luminescence intensity I at the excitation by femtosecond laser pulses on the excitation energy density P is described by the function $I \sim P^3$, which corresponds to the three-photon absorption.

Keywords: CdS nanocomposites, quantum size effect, multi-photon absorption, semiconductor, luminescence spectroscopy, room temperature.

Литература

1. *Maleki M., Sasani Ghamsari M., Mirdamadi Sh., Ghasemzadeh R.* A facile route for preparation of CdS nanoparticles // *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* – 2007. – V. 10, No 1. – P. 30–32.
2. *Demir H.V., Nizamoglu S., Mutlugun E., Ozel T., Sapra S., Gaponik N., Eychmuller A.* Tuning shades of white light with multi-color quantum-dot-quantum-well emitters based on onion-like CdSe-ZnS heteronanocrystals // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19, No 33. – Art. 335203.
3. *Wu Z., Mi Z., Bhattacharya P., Zhu T., Xu J.* Enhanced spontaneous emission at 1.55 μm from colloidal PbSe quantum dots in a Si photonic crystal microcavity // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90, No 17. – P. 171105-1–171105-3.
4. *Haggata S.W., Li X., Cole-Hamilton D.J., Fryer J.R.* Synthesis and characterization of II-VI semiconductor nanoparticulates by the reaction of a metal alkyl polymer adduct with hydrogen sulfide // *J. Mater. Chem.* – 1996. – V. 6, No 11. – P. 1771–1780.
5. *Reda S.M.* Synthesis and optical properties of CdS quantum dots embedded in silica matrix thin films and their applications as luminescent solar concentrators // *Acta Materialia.* – 2008. – V. 56, No 2. – P. 259–264.
6. *Shikha T., Sanjay T.* Electrical and optical properties of CdS nanocrystalline semiconductors // *Cryst. Res. Technol.* – 2006. – V. 41, No 1. – P. 78–82.
7. *Persans P.D., Silvestri M., Mei G., Lu E., Yukselici H., Schroeder J.* Size effects in II-VI semiconductor nanocrystals // *Braz. J. Phys.* – 1993. – V. 23. – P. 144–150.
8. *Patterson A.* The Scherrer formula for X-Ray particle size determination // *Phys. Rev.* – 1939. – V. 56, No 10. – P. 978–982.
9. *Chen L., Zhu J., Li Q., Chen S., Wang Y.* Controllable synthesis of functionalized CdS nanocrystals and CdS/PMMA nanocomposite hybrids // *Eur. Polymer J.* – 2007. – V. 43, No 11. – P. 4593–4601.
10. *Chon J.W.M., Gu M., Bullen C., Mulvaney P.* Three-photon excited band edge and trap emission of CdS semiconductor nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84, No 22. – P. 4472–4474.

Поступила в редакцию
05.04.11

Жарков Дмитрий Константинович – магистрант кафедры оптики и нанофотоники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *dzharkov@list.ru*

Сафиуллин Георгий Маратович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.

Никифоров Виктор Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.

Лобков Владимир Сергеевич – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией быстротекущих молекулярных процессов, Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.

Самарцев Виталий Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией нелинейной оптики, Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.

E-mail: *samartsev@kfti.knc.ru*

Галяметдинов Юрий Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия.