

УДК 537.311.322

Влияние термического отжига на структуру и оптические свойства наночастиц сульфида меди, сформированных в объеме полимерной матрицы

М. Б. Мурадов, Г. М. Эйвазова, Я. М. Елчиев

С помощью послойной хемосорбции потенциалоопределяющих ионов из растворов электролитов получены наночастицы сульфида меди в объеме полимерной матрицы. Проведен рентгеновский анализ и измерены оптические спектры полученных образцов. Найдено, что ширина запрещенной зоны для оптических прямых переходов зависит от размеров частиц, что объясняется оптическими квантово-размерными эффектами в наночастицах сульфида меди. Установлено, что в отличие от наночастиц CdS при термическом отжиге системы Cu_xS : полимерная матрица ширина запрещенной зоны наночастиц сульфида меди увеличивается, что связано с распадом наночастиц.

PACS: 85.60.-q

Ключевые слова: раствор, наночастицы, ион, оптические свойства.

Введение

Исследования управляемых процессов роста наночастиц полупроводниковых материалов [1—3] представляют большой интерес в связи с возможностью их применения в инжиниринге волновых функций материалов. Возможность варьирования параметрами растущих наноструктур (размер, структура, стехиометрический состав, параметры ядра и оболочки наноматериалов и т. д.) позволит управлять физическими и химическими свойствами материалов и расширит область применения таких структур. Повышенный интерес к полупроводниковым наноматериалам связан с перспективностью их применения при создании высокоскоростных вычислительных систем, в медицине, оптоэлектронике, катализе и фотоэлектрохимии [4, 5].

С точки зрения управления процессами роста представляет повышенный интерес применение селективных методов роста [1—3, 6—10] для формирования наночастиц и наноструктур полупроводниковых материалов. Эти методы позволяют управлять процессом роста на уровне монослоя при выращивании тонких пленок. Однако при выращивании наночастиц в объеме полимерной

матрицы и пористых систем ситуация изменяется. В этом случае, как показали проведенные авторами опыты [6], существенную роль начинают играть процессы, связанные с коалесценцией частиц.

Выращивание полупроводниковых структур с помощью послойной хемосорбции ионов описано в работах [3, 5—7, 10]. Метод по своей сути не является сложным и не требует сложных устройств и был развит в работах [6, 8] для получения полупроводниковых наночастиц сульфида кадмия в объеме полимерной матрицы.

Одним из интересных материалов для оптоэлектроники, солнечной энергетики (фотодетекторы и фотовольтаические приборы) является полупроводник сульфид меди. Этот материал интересен тем, что он может формироваться в различных стехиометрических составах [11]. Физические свойства их очень разнообразны и сильно зависят от их стехиометрии. Следует отметить, что различные формы сульфида меди в зависимости от температурных и других условий могут трансформироваться друг в друга. Ширина запрещенной зоны этих материалов, по литературным данным, изменяется в диапазоне 0,6—2,35 эВ [11, 12] и зависит от кристаллической структуры.

В работе [8] исследованы процесс роста и некоторые оптические свойства наночастиц сульфида меди, сформированных в объеме полимерной матрицы с помощью послойной хемосорбции ионов. Показано, что ширина запрещенной зоны в наночастицах сульфида меди меняется в интервале 2,25—2,72 эВ. В данной работе рассмотрено влияние термического отжига на структуры и оптические свойства наночастиц сульфида меди, сформированных в объеме полимерной матрицы.

Мурадов Мустафа Байрам оглы, ведущий научный сотрудник.
Эйвазова Гонча Малик кызы, ведущий научный сотрудник.
Бакинский государственный университет.

Азербайджан, AZ1073, Баку, ул. З. Халилова, 23.
Тел. +994-12-510-16-88. E-mail: mbmuradov@gmail.com

Елчиев Яшар Меджид оглы
Институт химических проблем НАН Азербайджана.
Азербайджан, AZ1148, Баку, ул. Г. Джавида, 29.

Статья поступила в редакцию 2 октября 2009 г.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы были использованы желатин, поливиниловый спирт и фосфор-хлорированный полибутадиен, в качестве источника катионов при формировании наночастиц сульфида меди — сульфат меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) марки х.ч.

Концентрация раствора составляла $\sim 0,2$ М. В качестве источника анионной подрешетки использовали водный раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,4 М.

Для формирования наночастиц сульфида меди стеклянную подложку, покрытую слоем полимерной пленки, погружали в водный раствор электролита $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Время выдержки в растворе составляло ~ 30 с. После сорбции ионов меди подложку подвергали двойной промывке в дистиллированной воде. Время промывания для удаления остатков электролитов в каждой посуде составляло порядка 20 с. После промывки подложки погружали в водный раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и выдерживали в течение 30 с. После этого их дважды промывали в дистиллированной воде. Общее время промывания составляло порядка 60 с. Этим процессом заканчивался первый цикл процесса формирования наночастиц Cu_xS . Для дальнейшего роста наночастиц этот процесс продолжали циклически при температуре 20 °С.

Термический отжиг полученных структур осуществляли в термостате Т80, температуру которого контролировали с точностью до ± 1 °С. Отжиг проводили в атмосфере воздуха. Спектры пропускания образцов измеряли с помощью UV-Vis спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 40. Дифрактограммы образцов снимали с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра "Дрон-2".

Результаты и их обсуждение

Был проведен рентгенофазовый анализ полученных структур. На рис. 1, а показаны дифрактограммы структур Cu_xS : полимер с 10 и 15 циклами роста, из которого видно, что с увеличением числа циклов формирования полуширина линий рентгеновской дифракции уменьшается, что связано с ростом размеров наночастиц. На дифрактограмме структур Cu_xS : полимер с 10 циклами роста до и после термического отжига при температуре 100 °С видно, что после термического отжига рентгеновские дифракционные максимумы уширяются и размазываются. Это показывает, что в результате термического отжига уменьшаются размеры частиц. Из анализа рентгеновских дифракционных картин видно, что структура состоит из смесей

Cu_2S и CuS с преимущественным преобладанием Cu_2S .

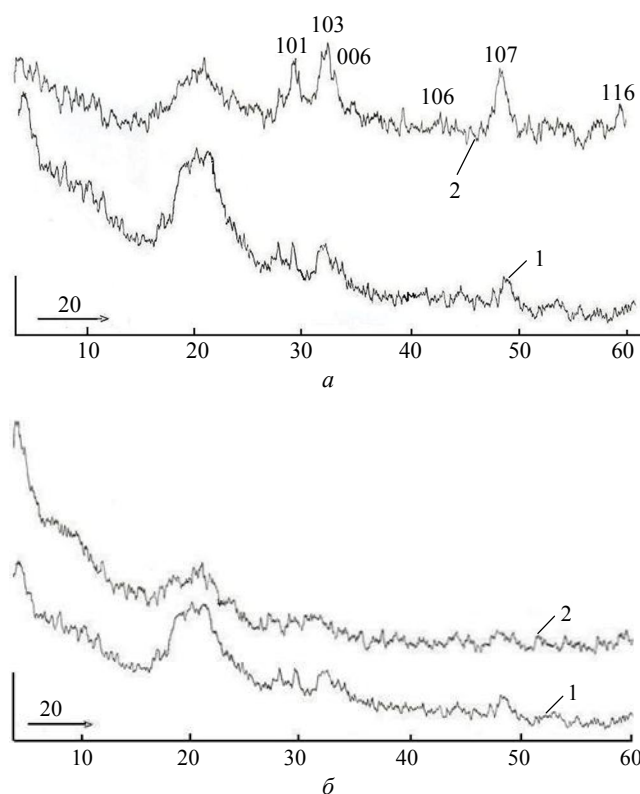


Рис. 1. Дифрактограмма структур:
 а — Cu_xS : полимер: 1 — с 10 циклами роста; 2 — с 15 циклами роста;
 б — полимер с 10 циклами роста: 1 — до термического отжига; 2 — после термического отжига

Полученные структуры имели зеркально-гладкую поверхность. Цвет структур Cu_xS : желатин изменялся от светло-коричневого (один цикл роста) до черного цвета (15 циклов). Это показывает, что с изменением числа 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 [11, 13, 14]. В работе [11] отмечается, что оптическое поглощение в пленках Cu_xS в области межзонных переходов, как правило, связано с перестройкой решетки с изменением x . Значение ширины запрещенной зоны в зависимости от значения x меняется в широком диапазоне. В структурах типа халькозита (Cu_2S) не прямые оптические переходы в объемных кристаллах имеют место при $h\nu = 1,2$ эВ, а прямые переходы — при $h\nu = 2,2$ эВ [11]. В тонких пленках Cu_2S ширина запрещенной зоны составляла 2,31 эВ [2].

При прямых межзонных оптических переходах коэффициент поглощения зависит от частоты следующим образом [8]:

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

где $h\nu$ — энергия квантов;
 E_g — ширина запрещенной зоны;
 α — коэффициент поглощения.

Были измерены спектры отражения и пропускания образцов в зависимости от числа проведенных циклов. На основе полученных данных была построена зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от $(h\nu)$. Определена ширина запрещенной зоны наночастиц Cu_2S после отжига.

На рис. 2, а показана зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $(h\nu)$ для различных структур Cu_2S : желатин. Кривая 1 соответствует сульфиду меди (халькозит) после четырех циклов формирования без термического отжига. Ширина запрещенной зоны составляет 2,628 эВ, что соответствует размерам частиц $\sim 9,4$ нм. Линии 2—5 соответствуют состоянию образцов после термического отжига при различных температурных режимах. Видно, что с увеличением времени отжига край фундаментального поглощения смещается в область больших энергий (в коротковолновую область). Ширина запрещенной зоны для наночастиц Cu_2S , подвергнутых термическому отжигу при различных температурах, составляла 2,65 эВ (отжиг при температуре 65 °С, время 11 ч, кривая 2), 2,73 эВ (отжиг при температуре 65 °С, время 29 ч, кривая 3), 2,74 эВ (отжиг при температуре 65 °С, время 48 ч, кривая 4) и 2,74 эВ (отжиг при температуре 65 °С, время 72 ч, кривая 5).

Была построена зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $(h\nu)$ для образцов без термического отжига, после термического отжига и образца, который после термического отжига был погружен в раствор сульфида натрия в течение 1 ч. На рис. 2, б кривая 1 соответствует образцу Cu_2S : желатин с 10 циклами роста без термического отжига (ширина запрещенной зоны 2,63 эВ), кривая 2 — после термического отжига при температуре 100 °С в течение 44 ч (ширина запрещенной зоны 2,65 эВ). При этом наблюдалось смещение края поглощения в коротковолновую область на величину $\sim 0,02$ эВ.

Образцы, подверженные термическому отжигу, на вид более светлые по сравнению с исходными образцами. Кривая 3 соответствует образцу, который после термического отжига был погружен в раствор сульфида натрия и находился в нем 1 ч при комнатной температуре. Ширина запрещенной зоны становится меньше, чем у отожженного образца, но больше, чем у исходного сульфида меди (см. рис. 2 а, б).

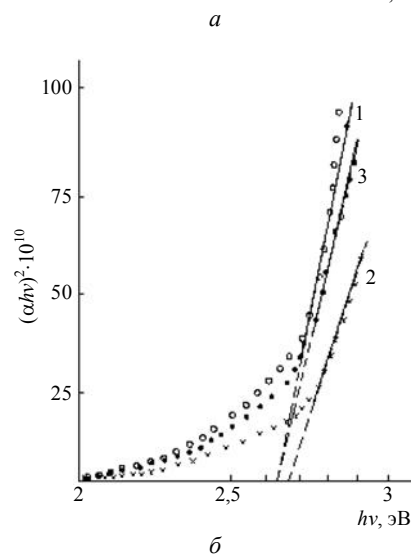
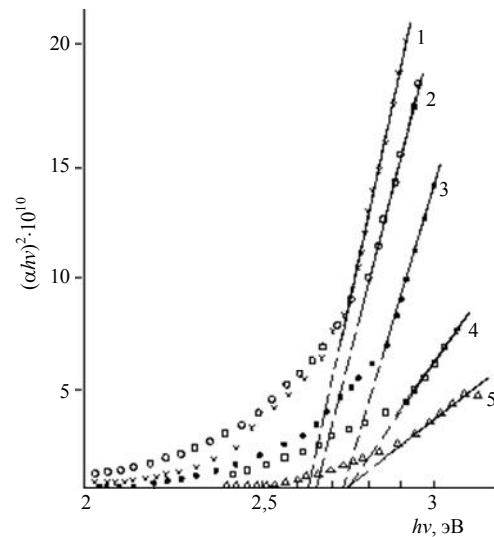


Рис. 2. Зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов для структур Cu_xS :

а — полимер с 4 циклами формирования после термического отжига: 1 — без термического отжига; 2—5 — после термического отжига; б — полимер с 10 циклами формирования: 1 — до термического отжига; 2 — после термического отжига; 3 — после нахождения в растворе Na_2S

Видно, что для наночастиц сульфида меди с повышением температуры отжига увеличивается ширина запрещенной зоны. Для образцов с 4 циклами роста при увеличении времени отжига до 29 ч ширина запрещенной зоны не меняется. Ширина запрещенной зоны в наночастицах зависит от размеров частиц следующим образом [6, 8]:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2}, \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка;
 d — средний размер частиц;
 m^* — приведенная эффективная масса электронов и дырок.

При термическом отжиге происходит процесс образования оксида меди на приповерхностной

области, в результате чего уменьшаются размеры частиц и, согласно формуле (1), ширина запрещенной зоны увеличивается. Уменьшение размеров частиц мы наблюдаем также в рентгеновских снимках. По-видимому это происходит в результате двух параллельно протекающих процессов: а — образование оксидов в приповерхностной области; б — разложение полидисперсной частицы в полимерной матрице.

Протеканию второго процесса может способствовать распад полидисперсной частицы при термическом нагреве. Наночастицы, которые были сформированы в полимерной матрице, имеют химические связи с матрицей. При нагреве меняется конформация полимерных молекул. В процессе изменения конформации происходит распад частицы.

В работе [6] авторами наблюдался совершенно противоположный эффект для наночастиц сульфида кадмия, сформированных в объеме желатиновой матрицы. В этом случае термический отжиг приводил к уменьшению ширины запрещенной зоны.

Заключение

В объеме полимерной пленки при комнатной температуре были сформированы наночастицы сульфида меди. Проведенные оптические измерения показали, что значение ширины запрещенной зоны наночастиц сульфида меди после термического отжига смещается в коротковолновую об-

ласть, что связано с уменьшением размеров частиц. Этот факт подтверждает результаты рентгенодифракционного анализа.

Литература

1. Ключевская В. В., Маслов В. Н., Мурадов М. Б., Семилетов С. А. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 1. С. 182.
2. Pathan H. M., Desai J. D., Lokhande C. D. // Appl. Surf. Sci. 2002. No. 202. P. 47.
3. Nicolau V. F. // Appl. of surface Sci. 1985. V. 22/23. No. 2. P. 1061.
4. Burda C., El-Sayed M. A. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. No. 1, 2. P. 165.
5. Beard M. C., Turner G. M., Schmuttenmaer C. A. // Nanoletters. 2002. V. 2. No. 9. P. 983.
6. Мурадов М. Б., Агасиев А. А. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 13. С. 54.
7. Muradov M. B. // Proc. Of 2-nd International Conf. On lasers and their application. Tehran, 1993. P. 179.
8. Мурадов М. Б., Эйвазова Г. М., Дарвишов Н. Г., Багирова С. Э. // Transaction, Ser. of Phys. Math. Sci. 2004. Т. 24. № 5. С. 145.
9. Маслов В. Н., Мурадов М. Б., Жукова Л. А. Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. — г. Новосибирск: Наука, 1988.
10. Tolstoi V. P. // Russ. Chem. Rev. 1993. V. 62. P. 237.
11. Власенко Н. А., Кононец Я. Ф. // Укр. физический журнал. 1971. Т. 16. № 2. С. 237.
12. Abdullaev G. B., Aliyarova Z. A., Zamanova E. H., Asadov G. A. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 26. No. 65. P. 65.
13. Klimov V. I., Haring Bolivar P., Kurz H., Karavanskii V. A., Krasovski, Korkishko Yu. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. No. 5. P. 653.
14. Klimov V. I., Karavanskii V. A. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 11. P. 8087.

Influence of thermal annealing on structure and optical properties nanoparticles of copper sulfide formed in volume of a polymeric matrix

M. B. Muradov, G. M. Eyvazova

Baku State University, 23 Z. Khalilov str., Baku, AZ1073, Azerbaijan

E-mail: mbmuradov@gmail.com

Y. M. Yolchiyev

Institute of Chemical Problems NAS, Azerbaijan, 29 G. Javid str., Baku, AZ1148, Azerbaijan

By means of layered chemisorption of ions from solutions of electrolytes there have been obtained nanoparticles of copper sulfide in volume of a polymeric matrix. There have been conducted the x-ray analysis and measured optical spectra of the obtained samples. It has been found that the band gap for optical direct transitions depends on the sizes of particles. It is explained by optical quantum-dimensional effects in nanoparticles of copper sulfide. It has been established that in contrast to CdS nanoparticles, under thermal annealing of the system Cu_2S : polymer matrix the band gap of copper sulfide increases that is connected with disintegration of nanoparticles.

PACS: 85.60.-q

Keywords: solution, nanoparticle, ion, optical properties.

Bibliography — 14 references.

Received October 2, 2009