



УДК 621.315.592

© 2011

С. В. Токарев, Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, О. М. Шевчук,
Л. В. Долинська, В. С. Токарев

Вплив полімерної матриці на властивості напівпровідникових кластерів CdS

(Представлено академіком НАН України М. С. Бродиним)

Розглянуто вплив будови полімерної матриці на властивості вбудованих у неї напівпровідникових кластерів CdS. Встановлено існування в одному зразку декількох груп кластерів та визначено їх розміри за результатами аналізу кривих оптичного поглинання. Показано, що у мозаїчній матриці з гідрофільними і гідрофобними ділянками термодинамічно стабільнішими є групи кластерів з меншим розміром, ніж у неперервній матриці.

Сонячні елементи (СЕ) на основі гетеропереходів із плівками CdS, що виконують функцію прозорого шару — “вікна”, є найперспективнішими з точки зору їх використання для перетворення сонячної енергії в електричну на великих площах [1–3]. Однак для масового використання необхідно підвищити коефіцієнт їх корисної дії без істотного збільшення вартості виготовлення СЕ. Нові підходи до вирішення цих завдань відкриваються завдяки розвитку нанотехнологій, зокрема, використанню в СЕ замість суцільних плівок наноструктурованого CdS [3, 4]. Таким чином, можна створити кращий пропускаючий шар вікна СЕ і змінювати його край пропускання, регулюючи розміри кластерів CdS [4]. Ще однією перевагою використання наноструктурованого матеріалу в СЕ є зменшення втрат падаючого сонячного світла на відбивання, зумовлене багаторазовим відбиванням та збільшенням ефективного оптичного шляху в такому матеріалі [5].

Нещодавно нами було розроблено оригінальну методику синтезу нанокластерів CdS, вбудованих у прищеплені до поверхні полімерні шари [6]. В даному повідомленні викладаються результати дослідження впливу будови полімерної матриці, а також впливу часової експозиції на розміри та розподіл частинок за розміром.

Методика експерименту. Дві серії зразків із кластерами CdS, вбудованими у прищеплені до поверхні полімерні шари різної будови, було виготовлено за методикою [6]. Полімерний шар зразків серії № 1 складався тільки з гомополімерних прищеплених ланцюгів поліакрилової кислоти (пАК), тоді як в серії № 2 — із сегрегованих прищеплених ланцюгів пАК і полістиролу (пСт), формуючи таким чином мозаїчну (шахматну) структуру

з гідрофільними ділянками ПАК, відокремленими одна від іншої гідрофобними ділянками пСт. Золь-гель синтез нанокластерів CdS відбувався в результаті послідовного насичення солями Cd^{2+} і сірководнем гідрогелевої матриці, роль якої виконували набряклі у водних розчинах ланцюги ПАК.

Вплив структури полімерної матриці на розміри кластерів CdS та їх розподіл за розміром досліджували, аналізуючи спектри оптичного поглинання, отримані з використанням комп'ютерно керованого монохроматора МДР-23.

Результати та їх обговорення. Передбачалося, що будова полімерної матриці впливатиме на розмір і розподіл за розміром нанокластерів CdS, утворених в результаті золь-гель реакцій у цих матрицях. Було досліджено два типи полімерних матриць: гомофазної (серії № 1), побудованої з прищеплених макромолекул ПАК, та гетерофазної (серії № 2), яка побудована з сегрегованих ланцюгів ПАК та пСт. Слід відзначити, що за фізико-хімічними властивостями ПАК та пСт істотно відрізняються: якщо перша є гідрофільним полімером, який у воді утворює гелі, то другий — сильно гідрофобним і у воді не набрякає. Тобто, в серії № 1 гідрогелева матриця є суцільною, а в серії № 2 — дискретною, розділеною твердими гідрофобними сегрегатами пСт на гідрофільні ділянки ПАК з середніми розмірами 20–25 нм. У другому випадку розмір частинок повинен бути меншим, оскільки ланцюги пСт виконують роль бар'єра, перешкоджаючи дифузії іонів Cd^{2+} і S^{2-} до центрів росту кристалів. Експериментальну перевірку цієї гіпотези проведено нижче.

Спектри оптичного поглинання полімерної плівки з включеннями кластерів CdS одразу після виготовлення, через 30 діб перебування на повітрі та після повторного насичення сіркою наведені на рис. 1, а і 2, а. Основною особливістю цих спектрів є наявність області фундаментального поглинання, локалізованої в короткохвильовій частині спектра. Оскільки сам полімер є прозорим у досліджуваній області, то поглинання досліджених полімерних плівок і положення його краю в області енергій, близьких до ширини забороненої зони CdS ($E_g = 2,42$ еВ [7]), може розглядатись як безпосередній доказ синтезу кластерів бінарної напівпровідникової сполуки CdS, вбудованої у полімерну матрицю. Довгохвильовий край області поглинання досліджених зразків знаходиться в діапазоні енергій 2,63–2,88 еВ, дещо більших за ширину забороненої зони об'ємних монокристалів CdS. Зсув краю фундаментального поглинання зумовлений квантово-розмірним ефектом у кластерах CdS.

Квантово-розмірний ефект є характерною особливістю напівпровідникових матеріалів і проявляється як збільшення енергії, що відповідає ефективній ширині забороненої зони, зі зменшенням розміру кристалів. Така залежність дозволяє визначати розміри кластерів за величиною краю фундаментального поглинання [8, 9], зокрема в даній роботі вона використовувалася для оцінки розмірів нанокластерів CdS, вбудованих у полімерну матрицю.

За результатами проведеного огляду та аналізу літературних даних [6, 10–12] встановлено, що квантово-розмірний ефект для кластерів CdS з розмірами в діапазоні 0,5–10,0 нм найкраще описується кореляційною залежністю, отриманою в роботі [12]. Ця залежність $E_g(d)$, графічно зображена на рис. 3, була використана для оцінки розмірів кластерів CdS за експериментально визначеною величиною зсуву ефективної ширини забороненої зони.

Основні спектральні особливості поглинання зразків (див. рис. 1 і 2) зумовлені кластерами CdS, оскільки полімерна матриця є прозорою у даній частині спектра. У припущенні, що крива поглинання формується кластерами із різними розмірами, виконано математичну обробку спектрів. Для визначення значень положення максимумів поглинання використовували зображення кривої поглинання розподілом Гаусса в енергетичних координатах (див. рис. 1, 2) за відомою методикою [8, 13]. Для подальшого аналізу було вибрано варіанти

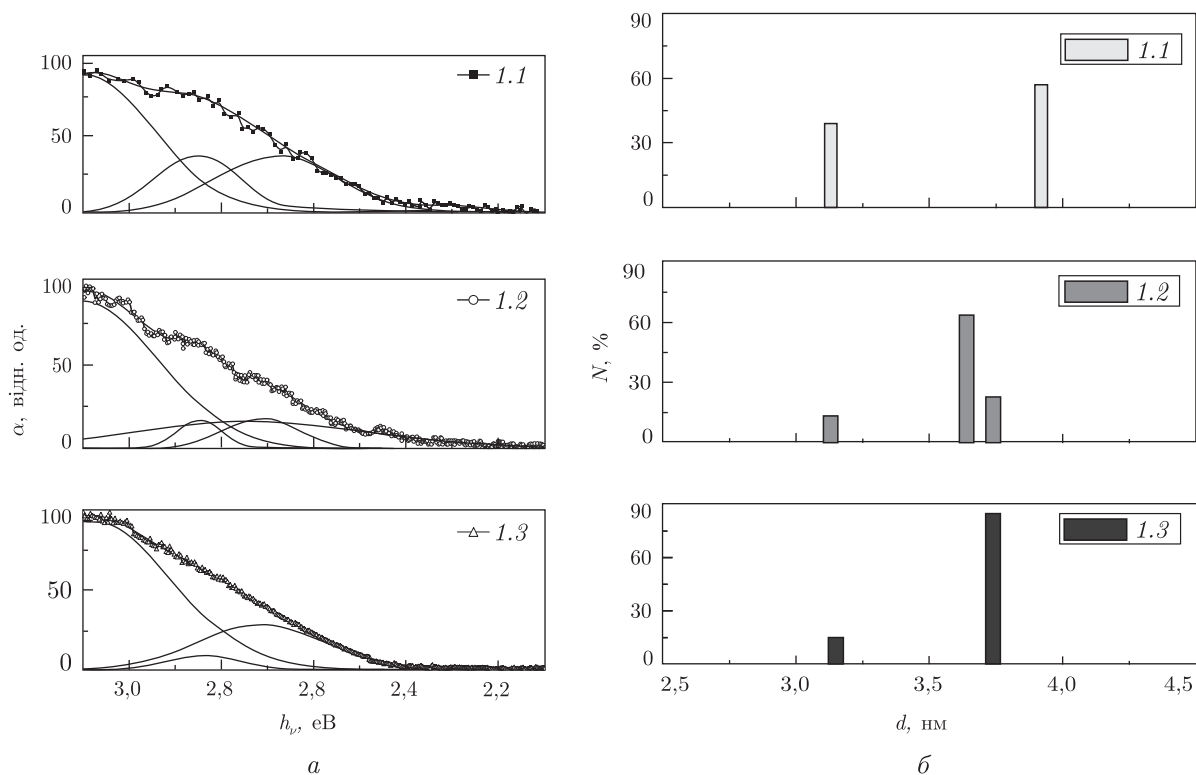


Рис. 1. Спектри поглинання та апроксимація кривих поглинання нормальним розподілом Гаусса кластерів CdS у гомофазній ПАК матриці (зразок № 1): 1.1 — після виготовлення; 1.2 — після 30 діб експозиції на повітрі; 1.3 — після відновлення у атмосфері сірководню (а); гістограми розподілу наночастинок CdS у гомофазній ПАК матриці (зразок № 1): 1.1 — після синтезу; 1.2 — після експозиції на поверхні протягом 30 днів; 1.3 — після відновлення в атмосфері сірководню (б)

апроксимації, що давали найменшу кількість піків при умові, що квадрат коефіцієнта кореляції $R^2 \leq 0,995$. До того ж площа, обмежена відповідними розподілами, дає можливість кількісно оцінити співвідношення кількостей частинок певного розміру. Форма спектрів фундаментального поглинання кластерів CdS сферичної форми, зумовлена густиною станів, має вигляд розділених різких піків. Розмитість та перекриття піків, що описують криву фундаментального поглинання, найчастіше спостерігаються для одновимірних об'єктів, таких як нанодротини або кластери еліпсоїдної форми. В цих об'єктах квантування можливе не лише в одному напрямку. Дисперсія енергій, що спостерігається на рис. 1, а і 2, а, також може відображати комбінацію кластерів з різними розмірами та присутність вищих енергетичних рівнів квантово розмірного ефекту [9].

В табл. 1, 2 наведено розміри кластерів d_i , розраховані з використанням залежності, зображеної на рис. 3, за значеннями енергій E_i , що відповідають положенню максимумів поглинання на рис. 1, а, 2, а (де FWHM_i — півширина відповідної кривої). Нумерація піків проводилася від значень менших енергій до більших. До розгляду бралися апроксимаційні криві гауссівського розподілу, що мають максимуми в області енергій від 2,42 до 3 еВ.

Аналізуючи набір кривих гауссівського розподілу, що описують спектральні криві поглинання (рис. 1, а і 2, а), бачимо, що спостерігається переважно бімодальний (а у ряді випадків — тримодальний) розподіл наночастинок CdS в усіх досліджених зразках. Разом з тим, з гістограм, наведених на рис. 1, б і 2, б, чітко прослідковується різниця у співвід-

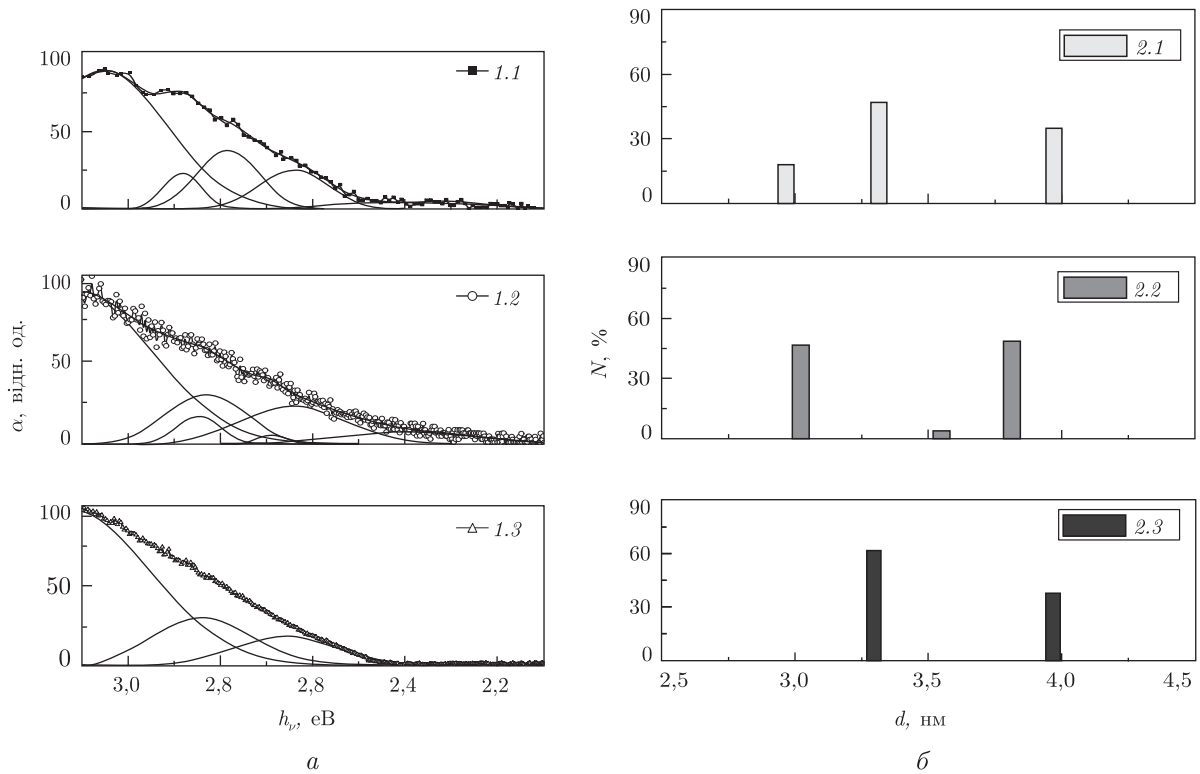


Рис. 2. Спектри поглинання кластерів та апроксимація кривих поглинання нормальним розподілом Гаусса наночастинок CdS у мозаїчній пАК/пСт матриці (зразок № 2): 2.1 — після виготовлення; 2.2 — після 30 діб експозиції на повітрі; 2.3 — після відновлення (а); гістограми розподілу наночастинок CdS, вбудованих у мозаїчну пАК/пСт матрицю: 2.1 — після синтезу; 2.2 — після експозиції на поверхні протягом 30 днів; 2.3 — відновлення в атмосфері сірководню (б)

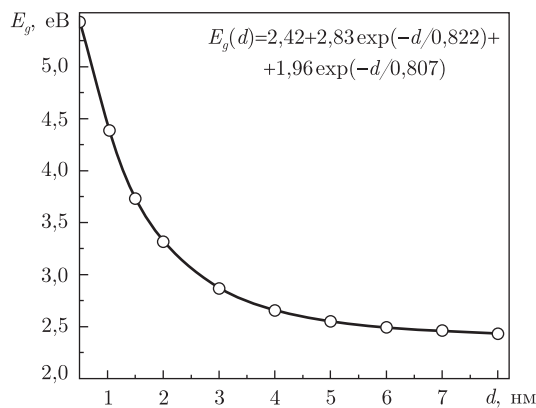


Рис. 3. Теоретична залежність ефективної ширини забороненої зони кластерів CdS від їх розмірів

ношенні кількості різних за розмірами кластерів залежно від типу матриці. У неперервній пАК матриці, яка накладає одновимірне (за товщиною полімерного шару) обмеження на ріст кластерів CdS, більшу фракцію складають більші за розміром частинки. У мозаїчній матриці, яка накладає обмеження за всіма трьома напрямками, більша частка належить меншим нанокластерам. В останньому випадку золь-гель реакції фактично відбуваються

Таблиця 1. Результати гауссівської апроксимації спектрів поглинання кластерів рCdS у гомофазній пАК матриці (зразок № 1)

№ зразка	E_1 , еВ	FWHM ₁ , еВ	d_1^* , нм	N , %	E_2 , еВ	FWHM ₂ , еВ	d_2^* , нм	N , %	E_3 , еВ	FWHM ₃ , еВ	d_3^* , нм	N , %	\bar{d}^* , нм
1.1	2,31	0,20	—	4	2,68	0,31	3,92	57	2,85	0,215	3,13	39	3,60
1.2	2,71	0,19	3,74	23	2,73	0,60	3,64	64	2,85	0,112	3,13	13	3,60
1.3	2,71	0,33	3,74	85	—	—	—	—	2,84	0,184	3,15	15	3,65

Таблиця 2. Результати гауссівської апроксимації спектрів поглинання кластерів CdS у мозаїчній пАК/пСт матриці (зразок № 2)

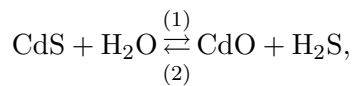
№ зразка	E_1 , еВ	FWHM ₁ , еВ	d_1^* , нм	N , %	E_2 , еВ	FWHM ₂ , еВ	d_2^* , нм	N , %	E_3 , еВ	FWHM ₃ , еВ	d_3^* , нм	N , %	\bar{d}^* , нм
2.1	2,63	0,149	4,22	35	2,78	0,132	3,40	47	2,88	0,083	2,97	18	3,60
2.2	2,64	0,226	4,16	49	2,69	0,064	3,83	4	2,83	0,172	3,17	47	3,68
2.3	2,66	0,214	3,97	38	—	—	—	—	2,84	0,211	3,13	62	3,45

у нанореакторах, якими є ділянки гідрогелю ПАК, відокремлені одна від іншої сегрегатами прищеплених макромолекул пСт. Тому, як і передбачалося, при цих умовах утворюються менші за розміром і більш вузькодисперсні наночастинки, ніж у випадку одновимірно обмеженого реакційного середовища гомополімерного шару ПАК.

Разом з тим можна відзначити різну поведінку кластерів у процесах експозиції зразків на повітрі і відновлення в атмосфері H_2S (див. рис. 1 і 2).

Динаміка зміни краю фундаментального поглинання є індикатором процесів, що відбуваються в кластерах CdS. Теоретично зсув у довгохвильову область краю фундаментального поглинання в процесі експозиції полімерного шару в атмосферних умовах може бути викликаний двома процесами: 1) агломерацією малих кластерів з формуванням більших за розмірами утворень; 2) втратою сірки і, відповідно, зміною стехіометрії сполуки, що призводить до зменшення ефективної ширини забороненої зони в кластерах CdS.

Вірогідність агломерації нанокластерів під час експозиції зразка на повітрі протягом 30 діб є незначною внаслідок дифузійних обмежень, що накладає тверда полімерна матриця, в яку вбудовані нанокластери. На нашу думку, зсув краю фундаментального поглинання зразків після експозиції на повітрі зумовлений, насамперед, втратою сірки з кластерів. Різка зміна фізичних властивостей при незначному відхиленні від стехіометрії є добре відомою для напівпровідникових сполук групи $A^{II}B^{VI}$, що підтверджують дані елементного аналізу [6]. Про це свідчить і зсув краю фундаментального поглинання у короткохвильову область після повторної процедури насичення зразків сіркою із сірководню (криві 3, рис. 1, 2) до значень, близьких до початкових (криві 1, рис. 1, 2). Причина такого зсуву краю фундаментального поглинання зумовлена, очевидно, повторною зміною стехіометрії сполуки, а саме: зв'язування сірки із сірководню у кластерах та збільшення їх ширини забороненої зони. Зазначені зміни зумовлені перебігом реакцій:



де 1 — синтез CdS при насиченні нанокластерів сірководнем; 2 — гідроліз CdS при експозиції нанокластерів на повітрі.

Таким чином, кластери CdS після експозиції на повітрі протягом 30 діб зберегли чутливість до зв'язування сірки з газової фази, що може бути використане в індикаторах сірководню.

Привертає увагу той факт, що найбільшу частку становлять дві групи кластерів з розмірами $\sim 3,1$ і $\sim 3,7$ нм. Можна припустити, що саме кластери цих розмірів є термодинамічно стабільнішими утвореннями. При золь-гель синтезі кластерів CdS формуються частинки з широким розподілом за розмірами внаслідок високих вихідних концентрацій іонів Cd^{2+} і S^{2-} у полімерній матриці і кінетичного контролю процесу. При повторній обробці зразків сірководнем після експозиції на повітрі концентрація іонів Cd^{2+} є малою і рівновага в системі визначається термодинамічними чинниками, насамперед, термодинамічною стабільністю кластерів, тому розподіли за розміром кластерів у вихідних зразках і після їх відновлення відрізняються (див. гістограми рис. 1, б, 1.1 і 1.3 та рис. 2, б, 2.1 і 2.3). З порівняння кривих поглинання (рис. 1, а і 2, а) вихідних (1.1 і 2.1) та відновлених (1.3 і 2.3) зразків видно, що останні є більш гладкими, тобто набір різних за розмірами частинок звужується, очевидно, внаслідок руйнування нестабільних утворень і росту за їх рахунок термодинамічно стабільних. Тенденція до формування у полімерній матриці утворень CdS дискретних розмірів

(3,1 і 3,7 нм) свідчить на користь того, що їх скоріше треба розглядати як нанокластери з певним визначеним складом, ніж наночастинки [14]. Можна очікувати, що багаторазове почергове експонування таких систем на повітрі і в атмосфері сірководню дозволить перетворити полідисперсні наночастинки у монодисперсні нанокластери з термодинамічно контрольованими розмірами. Цю гіпотезу планується в подальшому експериментально перевірити.

Крім того, слід відзначити, що у випадку гомофазної неперервної матриці (зразок № 1) стабільнішими виглядають кластери з розміром $\sim 3,7$ нм, тоді як у випадку дискретної матриці (зразок № 2) — 3,1 нм. Одним з можливих пояснень цього феномену є виникнення більших напружень при рості нанокластерів в обмеженому об'ємі наносегрегованих ділянок пАК, ніж у неперервній матриці пАК.

На закінчення зробимо такі висновки.

З аналізу оптичних досліджень випливає, що в результаті золь-гель синтезу у полімерних матрицях утворюється декілька груп кластерів CdS із розмірами в діапазоні від 2,9 до 4,7 нм. При цьому структура полімерної матриці (гомофазна неперервна або гетерофазна мозаїчна) впливає на формування кластерів CdS з певними розмірами, а також на зміни їх розмірів при експозиції на повітрі та відновленні у середовищі сірководню. У мозаїчній матриці з гідрофільними і гідрофобними ділянками термодинамічно стабільнішими є групи кластерів з меншим розміром (3,1 нм), ніж у неперервній матриці (3,7 нм).

Експозиція вбудованих у полімерну матрицю кластерів CdS в парах сполук сірки приводить до зміни фундаментальних властивостей кластерів, що може бути використане в сенсорах сірководню.

1. *Aguilera A. et al.* Porous alumina templates and nanostructured CdS for thin film solar cell applications // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2006. – No 90. – P. 713–726.
2. *Bailey S. G., Castro S. L., Raffaele R. P. et al.* Nanostructured materials for solar cells // 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 11–18 May 2003. – Osaka, Japan, 2003. – P. 2690–2692.
3. *Könenkamp R., Dloczik L., Ernst K., Olesch C.* Nano-structures for solar cells with extremely thin absorbers // *Physica E.* – 2002. – No 14. – P. 219.
4. *Loferski J.* Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion // *J. Appl. Phys.* – 1956. – 7, No 27. – P. 777.
5. *Ernst K., Belaidi A., Könenkamp R.* Solar cell with extremely thin absorber on highly structured substrate // *Semicond. Sci. Technol.* – 2003. – No 18. – P. 475.
6. *Токарев В. С., Ільчук Г. А., Шевчук О. М. та ін.* Синтез наночастинок Cd_xS_y , вбудованих у тонкі полімерні покриття, прищеплені до твердої поверхні // *Доп. НАН України.* – 2009. – № 8. – С. 146–152.
7. *Милнс А., Фойхт Д.* Гетеропереходи и переходы металл – полупроводник. – Москва: Мир, 1975. – 432 с.
8. *Yoffe A. D.* Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems // *Advances in Physics.* – 2002. – 51, No 2. – P. 799–890.
9. *Nabok A. V., Richardson T., Davis F. et al.* Cadmium sulfide nanoparticles in Langmuir-Blodgett films of calixarenes // *Langmuir.* – 1997. – 12, No 13. – P. 3198–3201.
10. *Lippens P. E., Lannoo M.* Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites // *Phys. Rev. B.* – 1989. – 39, No 15. – P. 10935–10942.
11. *Kayanuma Y.* Wannier exciton in microcrystals // *Solid State Commun.* – 1986. – 59, No 6. – P. 405–408.
12. *Sapra S., Shanthy N., Sarma D. D.* Realistic tight-binding model for the electronic structure of II-VI semiconductors // *Phys. Rev. – B.* – 2002. – 66, No 20. – P. 202–205.
13. *Nabok A. V., Richardson T., McCartney C. et al.* Size-quantization in extremely small CdS clusters formed in calixarene LB films // *Thin Solid Films.* – 1998. – No 327–329. – P. 510–514.

14. *Ozin G. A., Arsenault A. C., Cademartini L.* Nanochemistry. A chemical approach to nanomaterials. 2nd ed. – Cambridge: RCS Publishing, 2009. – 820 p.

НУ “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 04.04.2011

**S. V. Tokarev, G. A. Il'chuk, V. V. Kusnezh, O. M. Schevchuk,
L. V. Dolyn'ska, V. S. Tokarev**

Effect of a polymer matrix on the properties of CdS semiconductor clusters

The effect of a polymer matrix on the properties of CdS semiconductor clusters embedded into this matrix is considered. The size of these CdS clusters has been estimated by the analysis of optical absorption spectra. The presence of several cluster fractions with different sizes in each sample is revealed. It is found that, in a mosaic matrix, which has hydrophilic and hydrophobic areas, the thermodynamically more stable clusters are of smaller size than those in the case of a continuous matrix.