

Выпрямляющий эффект в градиентных нанокompозитах поли-*n*-ксилилен–сульфид кадмия

© П.В. Морозов¹, Е.И. Григорьев¹, С.А. Завьялов¹, С.Н. Чвалун^{1,2}

¹ Государственный научный центр „Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова“, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: morozov@cc.nifhi.ac.ru

(Поступила в Редакцию 28 ноября 2011 г.
В окончательной редакции 10 апреля 2012 г.)

Методом полимеризации из газовой фазы в неоднородном электрическом поле сформированы гибридные нанокompозиты поли-*n*-ксилилен–сульфид кадмия, обладающие градиентом концентрации и размеров наночастиц CdS вдоль линий приложенного поля. Максимальная концентрация сульфида кадмия может превышать 10 vol.%, а средние эффективные размеры наночастиц зависят от концентрации и не превышают 5 nm. Полученные тонкопленочные композиты проявляют квантово-размерный эффект. По смещению края полосы поглощения оценен радиус наночастиц, который составил 2.7 nm около отрицательного электрода и 3.5 nm около положительного. В образце, сформированном в поле 10 kV/cm, обнаружен выпрямляющий эффект, который можно связать с градиентом наночастиц по размерам. Измерение вольт-амперных характеристик и фотопроводимости показало, что синтезированные образцы обладают заметной фотопроводимостью. Фототок в образце, полученном при 10 kV/cm, может превышать на два порядка темновой ток, при этом выпрямляющий эффект исчезает.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-03-00286 и 11-03-01108-а).

1. Введение

В последнее время значительный интерес вызывают методы формирования нанокompозитов, обладающих организованной структурой наночастиц (сверхрешетки, градиентные материалы и т.д.), а также их фундаментальные свойства [1]. За прошедшие два десятилетия разработано множество способов манипулирования частицами с размерами от единиц нанометров до микрометров и создания на их основе различных материалов и приборов [2]. Эти подходы могут включать как методы самосборки [3], методы приготовления пористых матриц на основе силикатов [4], углеродных нанотрубок [5] и полимерных материалов [6], так и способов формирования упорядоченных микроструктур непосредственно в электрическом и магнитном полях [7,8].

Одним из методов манипулирования наночастицами является получение нанокompозитов в электрическом поле. Так, например, в неоднородном поле за счет явления диэлектрфореза наблюдается разделение наночастиц по размерам [9]. Авторы работы [10] с помощью диэлектрфореза разделяли сферические латексные частицы с размерами 93 и 216 nm. В [11] описан процесс разделения фрагментов молекул ДНК разной длины. Используя диэлектрфорез, удалось разделить наночастицы полистирола с размерами от 10 до 50 nm [12]. Явление диэлектрфореза представляет огромный практический интерес в области медицины, нано- и биотехнологий при создании материалов с уникальными физико-химическими свойствами.

Перспективным методом получения гибридных нанокompозитов является метод газовой фазной полимеризации на поверхности (ГПП), который основан на пиролизе *n*-ксилола или *n*-циклофана и разработан для синтеза поли-*n*-ксилилена. При совместном осаждении паров мономера *n*-ксилилена и неорганического компонента методом ГПП были получены нанокompозиты на основе поли-*n*-ксилилена и различных неорганических веществ: Ag, Pd, Fe, Mg, ZnS, PbS, SiO₂, TiO₂ и т.д. [13].

Цель настоящей работы состоит в получении методом полимеризации из газовой фазы в электрическом поле градиентных нанокompозитов на основе поли-*n*-ксилилена и сульфида кадмия и в исследовании их оптических и фотоэлектрических свойств в зависимости от величины приложенного электрического поля.

2. Экспериментальная часть

Нанокompозиты поли-*n*-ксилилен–сульфид кадмия (PPX-CdS) были сформированы методом полимеризации из газовой фазы на поверхности. Пары мономера получались пиролизом [2, 2]-парациклофана, пары CdS — термическим испарением сульфида из танталовой лодочки, нагреваемой током [13]. Для достижения высокого вакуума (10^{-6} – 10^{-7} mm Hg) использовались безмасляные адсорбционные и магниторазрядные насосы НОРД-100. Соконденсат мономера (*n*-ксилилена) и паров CdS осаждался на охлаждаемую жидким азотом кварцевую подложку размером 1×0.5 cm с

приваренными платиновыми контактами, на которые подавалось постоянное напряжение, соответствующее напряженности поля 1, 5, 8, 10 kV/cm. Высота Pt-контактов над поверхностью кварца составляла 0.5 μm , а расстояние между ними — 1 см. Далее образец нагревался до комнатной температуры, при этом проходили процессы полимеризации мономера и одновременное формирование наночастиц CdS и их стабилизация в полимерной матрице. В тех же условиях были получены контрольные тонкопленочные образцы поли-*n*-ксилилена и сульфида кадмия. Во всех экспериментах время напыления и потоки паров мономера и CdS были одинаковыми. Толщина пленок, определенная методом атомно-силовой микроскопии на приборе „Solver P-47“ (NT-MDT, Россия), составила 0.5 μm .

Для определения состава, структуры и размеров частиц были получены свободные пленки нанокompозитов PPX-CdS толщиной примерно 1 μm , содержащие от 1 до 15 vol.% сульфида кадмия. Пленки формировались на тех же кварцевых подложках, а затем отделялись от подложек.

Стехиометрия и концентрация CdS в центре образца и вблизи электродов определялись на основе рентгеноспектрального микроанализа, который осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа „JSM 7500F“ (JEOL, Япония) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором „INCA Penta FET-x3“ (Oxford Instruments, Великобритания). Было установлено, что стехиометрия Cd:S составляет 1:1. Важно отметить, что в образце, полученном при разности потенциалов на электродах 10 kV, содержание CdS заметно меняется при переходе от положительного электрода к отрицательному. Вблизи положительного электрода оно примерно в 1.5 раза выше, чем около отрицательного.

Анализ структуры контрольных образцов свободных пленок PPX, CdS и нанокompозитов PPX-CdS, полученных методом ГПП без приложения электрического поля, осуществлялся методом рентгеновского рассеяния в области больших углов на дифрактометре „D8 Advance“ (Bruker, Германия) [6].

Оптические свойства композитов в различных областях исследовались методом УФ-спектроскопии. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Lambda-9, а спектры флуоресценции и возбуждения — на флуориметре LS-5 фирмы Perkin-Elmer. Спектры поглощения записывались с интегральной сферой и фокусирующей линзой. Оценка средних размеров наночастиц по спектрам поглощения осуществлялась методом приближения эффективной массы [14,15].

При измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовалась четырехточечная схема. Сначала (непосредственно после полимеризации) измерялись темновые ВАХ пленок в вакууме, затем образцы выносились на воздух и получались ВАХ в темноте и при освещении. При исследовании фотопроводимости образцы освещались ртутной лампой высокого давления ДРШ-500 с водяным фильтром (толщиной 10 см) и с

фильтрами (> 350 nm), отрезающими полосу поглощения поли-*n*-ксилилена.

3. Результаты и обсуждение

Исследование структуры контрольных образцов свободных пленок нанокompозитов PPX-CdS, полученных методом ГПП без приложения электрического поля, показало, что тип кристаллической решетки сульфида кадмия и средние эффективные размеры наночастиц зависят от концентрации и не превышают 5 nm. На рис. 1 представлены дифрактограммы пленок PPX, CdS и нанокompозитов PPX-CdS, содержащих 1.1 и 3.2 vol.% CdS. Наблюдаемый при $2\theta = 19.78^\circ$ интенсивный пик соответствует рефлексу 400 β -формы PPX [16], что указывает на высокую кристалличность полимерной матрицы с поперечными размерами кристаллитов около 15 nm (оценены по полуширине рефлекса 400). На дифрактограмме 2, соответствующей рассеянию на нанокompозите с 1.1 vol.% CdS, присутствовали рефлексы, характерные для кубической решетки CdS, в то время как на дифрактограмме 3 наблюдались рефлексы как кубической, так и гексагональной формы CdS [17], что свидетельствует о политипной структуре и нарушении чередования плоскостей упаковки в наночастицах сульфида кадмия [18,19]. Средний размер наночастиц

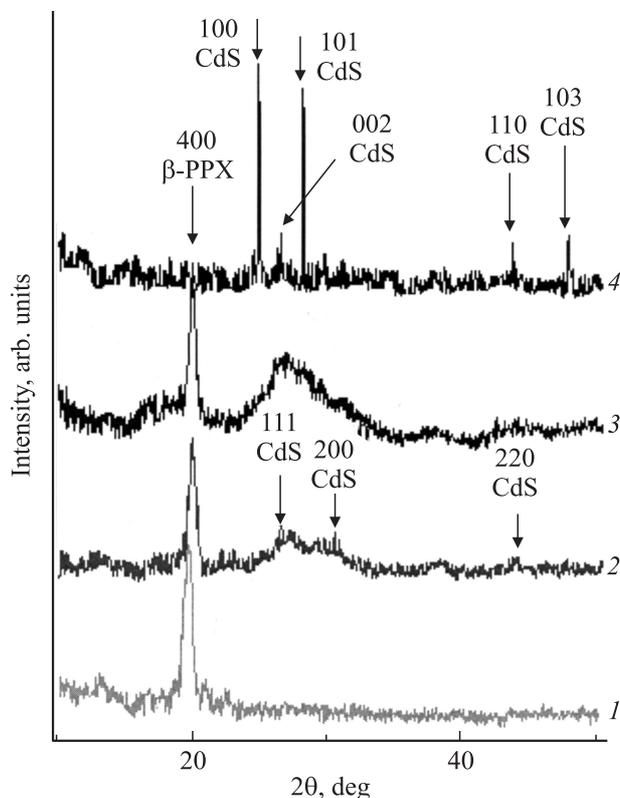


Рис. 1. Дифрактограммы различных образцов. 1 — PPX, 2 — нанокompозит PPX-CdS, 1.1 vol.% CdS, 3 — нанокompозит PPX-CdS, 3.2 vol.% CdS, 4 — CdS.

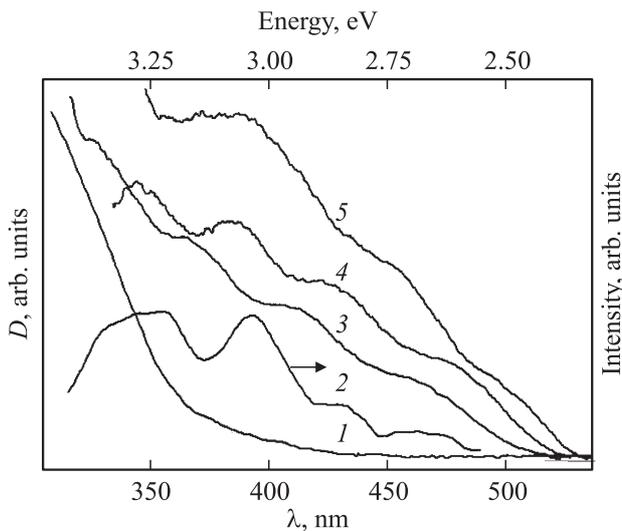


Рис. 2. Спектры поглощения поли-*n*-ксилилена (1) и нанокompозита, полученного в электрическом поле 10 kV/cm, вблизи отрицательного электрода (3), в середине образца (4) и вблизи положительного электрода (5). 2 — спектр возбуждения нанокompозита, сформированного в поле 10 kV/cm, измеренный в середине образца на длине волны регистрации 500 nm.

сульфида кадмия, рассчитанный по формуле Селякова–Шеррера для нанокompозитов PPX–CdS, содержащих от 1 до 15 vol.% CdS, лежит в интервале от 1.5 до 5 nm. Важно отметить, что на дифрактограмме контрольной пленки CdS, полученной осаждением из газовой фазы, наблюдалось несколько узких интенсивных рефлексов, соответствующих наиболее распространенной гексагональной модификации CdS с размерами кристаллов, превышающими 100 nm. Таким образом, как следует из данных рентгеноспектрального микроанализа и рентгеноструктурного анализа, методом ГПП были получены тонкопленочные нанокompозиты на основе PPX и CdS, содержащие наночастицы CdS с размерами до 5 nm.

Использование метода полимеризации из газовой фазы в электрическом поле позволяет получать градиентные нанокompозиты на основе PPX–CdS. Анализ спектров поглощения различных участков пленок (вблизи положительного и отрицательного электродов, а также в середине образца) показал, что полученные материалы обладают необычными оптическими свойствами. Оптические свойства полимерной матрицы определяются собственным поглощением поли-*n*-ксилилена (рис. 2, кривая 1), полосы которого находятся в области энергий выше 3 eV [20]. Ширина запрещенной зоны сульфида кадмия, равная 2.45 eV, была определена на основе анализа края фундаментальной полосы поглощения контрольной пленки CdS, полученной в тех же условиях при напряженности электрического поля 10 kV/cm.

Найденное значение соответствует величине запрещенной зоны в блочном CdS и отвечает размерам кристаллов CdS согласно рентгеновским данным.

Наиболее интересными оказались спектры нанокompозита, сформированного в электрическом поле 10 kV/cm (рис. 2, кривые 3–5). В спектрах поглощения наблюдалось несколько полос, которые смещены в коротковолновую область относительно края полосы поглощения блочного CdS, что легко объяснить нанометровыми размерами частиц. Согласно [21], наблюдаемые в спектрах поглощения осцилляции также связаны с наноразмерами частиц и обусловлены межзонными переходами электронов на квантованные по орбитальному числу *l* подуровни зоны проводимости сульфида кадмия [22]. В спектрах возбуждения (рис. 2, кривая 2) также наблюдался ряд полос, положение которых совпадает с осцилляциями в спектрах поглощения, что однозначно указывает на природу пиков.

В спектрах люминесценции нанокompозитов при возбуждении светом с энергией выше первого пика поглощения сульфида кадмия наблюдались пики, которые значительно смещены в коротковолновую область по отношению к люминесценции объемного CdS [23]. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемые полосы в спектрах поглощения, возбуждения и люминесценции нанокompозита соответствуют наночастицам CdS.

Размер наночастиц был оценен по сдвигу края полосы поглощения в наночастицах относительно блочного сульфида кадмия по формуле [15]

$$\Delta E = \frac{2\hbar^2\pi^2}{d^2\mu} - \frac{3.57e^2}{\epsilon d} - \frac{0.124e^4\mu}{\hbar^2\epsilon^2}, \quad (1)$$

где $\Delta E = E_g(\text{CdS})_{\text{nano}} - E_g(\text{CdS})_{\text{bulk}}$, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$, ϵ — диэлектрическая проницаемость CdS, d — диаметр наночастицы.

Проведенная оценка показала, что радиус частиц заметно меняется при переходе от одного электрода к другому. Вблизи отрицательного электрода его величина составила 2.7 nm, в середине образца — 3 nm, а около положительного электрода — 3.5 nm.

Оценка размеров наночастиц CdS проводилась также по эмпирической формуле [24]

$$d = -6.65 \cdot 10^{-8}\lambda^3 + 1.96 \cdot 10^{-4}\lambda^2 - 9.24 \cdot 10^{-2}\lambda + 13.29, \quad (2)$$

где λ (nm) — положение низкоэнергетической полосы поглощения. Полученная оценка также указывает на зависимость размера частицы от ее расположения относительно электродов. Расчет дает величины 3.0, 3.4 и 3.8 nm вблизи отрицательного электрода, в середине и около положительного электрода соответственно. Таким образом, размер и концентрация наночастиц изменяются вдоль образца, т.е. наблюдается градиент по концентрации и размерам наночастиц.

Одним из возможных объяснений наблюдаемого эффекта является формирование структуры нанокompозита с разделением частиц по размерам за счет явления диэлектрофореза — в результате действия пондемоторных

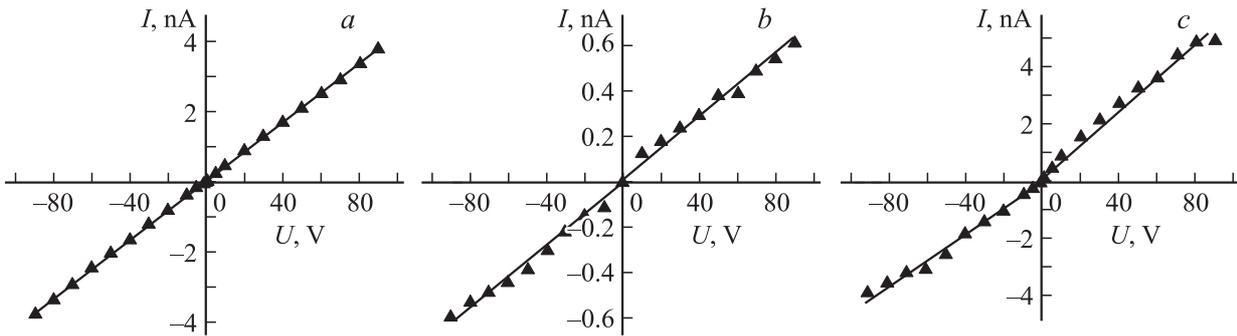


Рис. 3. ВАХ нанокompозита PpX–CdS, сформированного в поле 1 kV/cm. *a* — темновой ток в вакууме после полимеризации, *b* — темновой ток на воздухе, *c* — фототок при освещении образца на воздухе.

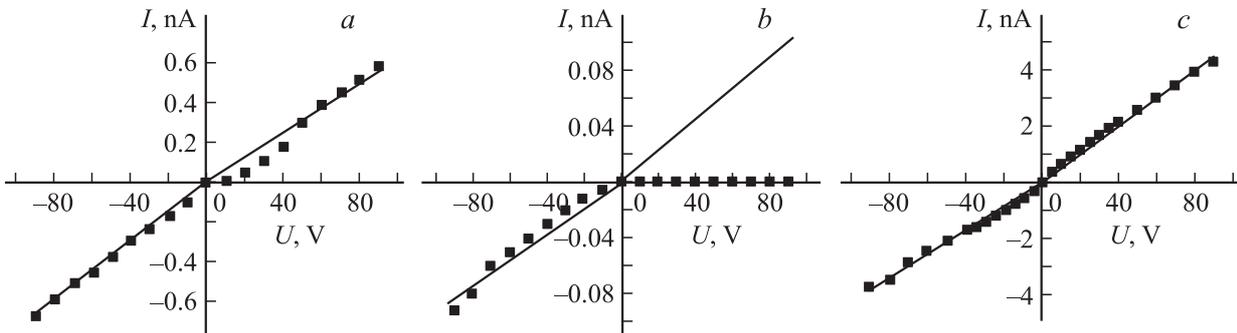


Рис. 4. ВАХ нанокompозита PpX–CdS, сформированного в поле 10 kV/cm. *a* — темновой ток в вакууме после полимеризации, *b* — темновой ток на воздухе, *c* — фототок при освещении образца на воздухе.

сил на поляризуемые, но незаряженные наночастицы [8]. Диэлектрофоретическая сила дается выражением [25]

$$F_{\text{DEP}} = 2\pi\epsilon_m R^3 \text{Re} [K(\omega)\nabla|E|^2], \quad (3)$$

где

$$K(\omega) = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*}$$

— фактор Клаузиуса–Моссотти, ϵ_m^* , ϵ_p^* — комплексные диэлектрические проницаемости среды и частицы соответственно, ϵ_m — абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, R — размер наночастицы, $\nabla|E|^2$ — градиент электрического поля. Очевидно, что максимальный градиент электрического поля должен наблюдаться вблизи электродов.

Известно [8], что композиты с градиентом наночастиц по размерам могут обладать диодными свойствами. Зависимость энергии заряженной наночастицы от размера [26], возникновение заряженных областей в градиентных композитах при приложении напряжения [27], взаимное зарядение наночастиц и другие факторы должны приводить к асимметрии проводимости в таких композитах.

Для проверки этого предположения были измерены ВАХ нанокompозитов, сформированных в электрическом поле. Было установлено, что ВАХ образца, полученного при напряженности 1 kV/cm и находящегося в вакууме непосредственно после полимеризации, имеет

линейный характер (рис. 3, *a*), а коэффициент выпрямления (отношение прямого тока к обратному) незначителен. При напуске атмосферы омический характер ВАХ не изменяется, сопротивление образца увеличивается в 6 раз (рис. 3, *b*). В то же время важно отметить, что синтезированный в таких условиях композит обладает заметной фотопроводимостью. При освещении образца на воздухе фототок на порядок превышает темновой ток (рис. 3, *c*).

Наиболее значимый эффект был обнаружен при измерении ВАХ образцов, сформированных в поле 10 kV/cm. Было установлено, что ВАХ образца, находящегося в вакууме непосредственно после полимеризации, также имеет линейный характер, но измеренная проводимость обладает заметной асимметрией (рис. 4, *a*): коэффициент выпрямления при 30 V равен 2.3. При напуске атмосферы выпрямляющий эффект становится значительным. ВАХ образца необратимо приобретает нелинейный характер, а коэффициент выпрямления в пределах ошибки измерения становится бесконечным (рис. 4, *b*): ток течет только при обратном включении. Так же как и нанокompозит, сформированный при 1 kV/cm, образец обладает фотопроводимостью. При освещении пленки на воздухе фототок почти на два порядка превышает темновой ток (рис. 4, *c*), при этом выпрямляющий эффект не наблюдается. Данный факт подтверждает сделанное предположение о механизме выпрямления за счет градиента размеров частиц вдоль образца. Если

энергия падающих фотонов при возбуждении носителей зарядов в наночастицах достаточна для преодоления потенциального барьера между уровнями наночастиц, ток в образце течет как при прямом, так и при обратном включении, а величина тока возрастает, выпрямляющий эффект при этом исчезает.

4. Заключение

Таким образом, разработан метод получения градиентных нанокompозитов, основанный на совместном осаждении паров мономера — *n*-ксилилена — и сульфида кадмия в электрическом поле. Представленные вольт-амперные характеристики и данные оптической спектроскопии свидетельствуют о возможности разделять полупроводниковые наночастицы CdS по размерам. Установлено, что вблизи отрицательного электрода размер наночастиц меньше, чем вблизи положительного. Этот градиент приводит к асимметрии проводимости, при этом в образце наблюдается выпрямляющий эффект. Обнаружена зависимость фото- и электрофизических свойств от величины напряженности приложенного электрического поля при формировании нанокompозитов, что открывает возможность влиять на структуру и электронные свойства и позволяет создавать материалы с комплексом заданных характеристик.

Список литературы

- [1] D.R. Walt. *Nature Mater.* **1**, 17 (2002).
- [2] Y. Yin, A.P. Alivisatos. *Nature* **437**, 664 (2005).
- [3] Y. Lin, A. Böker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs, T.P. Russell. *Nature* **434**, 55 (2005).
- [4] J.C. White, P.K. Dutta. *J. Phys. Chem. C* **115**, 2938 (2011).
- [5] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo. *Nature* **412**, 169 (2001).
- [6] П.В. Морозов, А.Ю. Хныков, Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, В.Г. Клименко, С.Н. Чвалун. *Рос. нанотехнологии* **7**, 1–2, 50 (2012).
- [7] T.B. Jones. *Electromechanics of particles*. Cambridge University Press, Cambridge (1995). P. 288.
- [8] H.A. Pohl. *Dielectrophoresis: the behavior of neutral in nonuniform electric fields*. Cambridge University Press, Cambridge (1978).
- [9] M.R. Hughes. *Nanotechnology* **11**, 124 (2000).
- [10] N.G. Green, H. Morgan. *J. Phys. D* **31**, L25 (1998).
- [11] J. Regtmeier, T.T. Duong, R. Eichhorn, D. Anselmetti, A. Ros. *Anal. Chem.* **79**, 3925(2007).
- [12] V.E. Froude, J.I. Godfroy, S. Wang, H. Dombek, Y. Zhu. *J. Phys. Chem. C* **114**, 18 880 (2010).
- [13] Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. *Рос. нанотехнологии* **1**, 1–2, 58 (2006).
- [14] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. *ФТП*, **16**, 1209 (1982).
- [15] L.E. Brus. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [16] R. Iwamoto, R. Bopp, B. Wunderlich. *J. Polym. Sci.* **13**, 1925 (1975).
- [17] R.J. Bandaranayake, G.W. Wen, J.Y. Lin, H.X. Jiang, C.M. Sorensen. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 831 (1995).
- [18] P.N. Gibson, M.E. Ozsan, D. Lincot, P. Cowache, D. Summa. *Thin Solid Films* **362**, 34 (2000).
- [19] А. Гинье. *Рентгенография кристаллов*. Физматлит, М. (1961). С. 445.
- [20] Р.Н. Нурмухаметов, С.Н. Дядюшкина, К.И. Маилян, А.М. Сергеев, А.В. Пибалк, И.Е. Кардаш. *Высокомолекуляр. соединения А* **33**, 7, 1525 (1991).
- [21] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. *Письма в ЖЭТФ* **40**, 8, 337 (1984).
- [22] A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **50**, 1 (2001).
- [23] D.G. Thomas, J.J. Hopfield. *Phys. Rev.* **128**, 2135 (1962).
- [24] W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. *Chem. Mater.* **15**, 2854 (2003).
- [25] A. Castelanos, A. Ramos, A. Gonzales, N.G. Green, H. Morgan. *J. Phys. D* **36**, 2584 (2003).
- [26] J.E. Morris, T.J. Coutts. *Thin Solid Films* **47**, 3 (1977).
- [27] Э.Л. Нараев. *УФН* **162**, 9, 49 (1993).