

## Лабораторная работа № 4

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы: знакомство со спектрофотометрическим методом изучения коллоидных систем, определение ширины запрещенной зоны и геометрических параметров полупроводниковой дисперсной фазы CdS.

### Теоретические сведения

Современный этап развития материаловедения, связанного с созданием новых электронных и длинного ряда других устройств, невозможно себе представить без *наноматериалов*. Под этим термином понимают материалы и структуры с размером элемента неоднородности (например, размером кристаллита или толщиной пленки) такого же порядка, как характерный размерный параметр того или иного физического явления (например, длина волны излучения или длина свободного пробега носителей заряда). Реальными наноразмерными объектами могут быть наноструктурированные поликристаллические пленки и порошки, многослойные монокристаллические гетероструктуры, кластеры, и другие объекты органической и неорганической природы. Эти объекты могут быть однофазными или многофазными, то есть композиционными.

Основой существенного изменения свойств в наноструктурированных твердых телах является представление о решающей роли многочисленных поверхностей в наноматериалах. Размер элемента структуры в них составляет 1–100 нм. Верхний предел этого диапазона принят достаточно условно и вытекает из технически интересных возможностей изменения физико-механических свойств наноматериалов (например, прочности, твердости, коэрцитивной силы и других) при уменьшении размера зерна ниже 100 нм. Нижний предел указанного диапазона ограничен критическим размером элемента кристаллической решетки, в пределах которого сохраняются все присущие данному типу кристаллов элементы симметрии. Например, если кристалл имеет объемноцентрированную решетку, то такой критический размер равен трем координационным сферам, то есть для Fe это величина около 0,5 нм, для Ni – 0,6 нм.

Низкоразмерные или наноразмерные твердотельные структуры являются главным объектом исследования и применения в нанoeлектронике. По крайней мере, один размер в таких структурах предполагается равным нулю. Однако реальный физический мир состоит из трехмерных объектов. Так, например, когда мы конструируем плоскость из атомов, наименьшая толщина, которую можно реализовать, это не нуль, а толщина, соответствующая диаметру одного атома, что составляет величину порядка  $10^{-10}$  м. Таким образом, реальные структуры с размерностью меньше трех не

являются таковыми в прямом геометрическом смысле. Они называются так, поскольку имеют размер в одном, двух или трех направлениях меньше определенного критического значения, ниже которого физические свойства структуры становятся виртуально независимыми от этого размера. Свойства низкоразмерных структур существенно отличаются от свойств объемных (трехмерных) материалов, из которых эти структуры сформированы. Это происходит, когда размер структуры уменьшается до нанометровых величин.

В наноразмерных материалах доминирующими являются *квантово-механические* (то есть волновые) явления и закономерности, что определяет их электронные, оптические и другие свойства. В таких квантоворазмерных структурах (или частицах) в роли характерной физической длины, то есть длины, с которой сравнивают размеры образца, выступают квантовые, а не классические величины. Для электронов в твердом теле такой длиной является длина волны де Бройля. Если характерный геометрический размер (например, толщина активного слоя  $d$ ) соизмерим или меньше длины волны де Бройля для электрона, то проявляются эффекты размерного квантования, то есть характер квантования энергии электрона, ее величина зависят не только от природы объекта, но и от его размеров. Это значит, что энергией уровней и волновыми функциями электронов можно управлять, изменяя размеры объекта (например, активного слоя или размера зерна).

Например, нанoeлектронный объект современной полупроводниковой электроники обычно состоит из набора квантовых ям и потенциальных барьеров. В такой системе добавление лишь одного электрона существенно меняет энергетическое состояние (диаграмму) системы в целом. Каждый наноструктурированный элемент системы (например, отдельный слой гетероструктуры) является многофункциональным и способен выполнять сложные динамические функции.

Создание наноструктур и наноматериалов стало возможным благодаря развитию *нанотехнологий*. В нанотехнологиях электронных полупроводниковых устройств функциональные элементы и их комбинации создаются не так, как в *микроэлектронной* технологии, поскольку в нанотехнологиях используется присущая молекулам и атомам «склонность» к образованию определенных структур атомарных размеров. Нанотехнология синтезирует элементы путем упорядоченной «сборки» конструкций из отдельных атомов, доводя до минимума количество вещества, необходимого для формирования элемента с заданными функциями. Классический пример получения нанообъекта с помощью атомной инженерии приведен на рис. 4.1. Чтобы овладеть технологией изготовления наноструктур, необходимо оперировать размерами, сравнимыми с расстоянием между атомами, то есть в нанометровом диапазоне, что в 1000 раз меньше размеров, привычных, например, для современной микроэлектроники. Возможность формировать наноразмерные структуры при изготовлении, например, полупроводниковых приборов появилась с развитием традиционных методов изготовления, и в первую очередь таких, как химическое осаждение из газовой фазы,

молекулярно-лучевая эпитаксия и электронно-лучевая литография. Реальные возможности создания твердотельных наноструктур значительно расширились с применением сканирующих точечных зондов и саморегулирующихся процессов.

В современной технике наиболее широкое применение наноструктур реализовано в области электронных устройств. Вместе с тем создание наноструктурированных материалов как научно-техническая методология используется во многих сферах для повышения эффективности функционирования различных устройств и изделий. Нанодисперсность объектов позволяет значительно увеличить площадь поверхности функциональных фаз или активных границ раздела фаз, что очень важно, например, в фотокатализе.

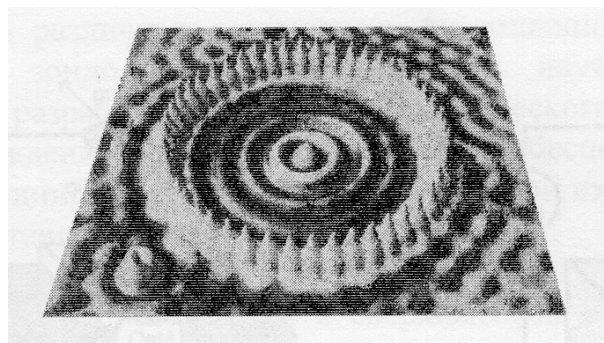


Рис. 4.1. Изображение искусственного коралла, созданного из 48 атомов Fe на подложке Cu (111) с помощью сканирующего туннельного микроскопа

*Фотокатализ* – это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях реагентов, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий. Фотокатализ применяется в целом ряде процессов, в том числе для получения водорода из воды и водных растворов. В основном в качестве фотокатализаторов используются полупроводниковые материалы в виде простых полупроводников, халькогенидов класса  $A^{II}B^{VI}$  и ряда оксидов, которые обеспечивают эффективное поглощение фотонов в соответствующем диапазоне спектра электромагнитного излучения с генерацией носителей заряда.

Образовавшиеся носители принимают участие в окислительно-восстановительных процессах на поверхности полупроводника. Природа катализатора выбирается исходя из соответствия параметров зонной структуры (энергии потолка валентной зоны (ВЗ), дна зоны проводимости (ЗП) и ширины запрещенной зоны (ЗЗ)) окислительно-восстановительным потенциалам соответствующих катализируемых процессов (рис. 4.2). При этом положение дна и потолка разрешенных зон определяет возможность катализа соответствующих реакций окисления и восстановления, а ширина ЗЗ – длину волны активирующего оптического излучения.

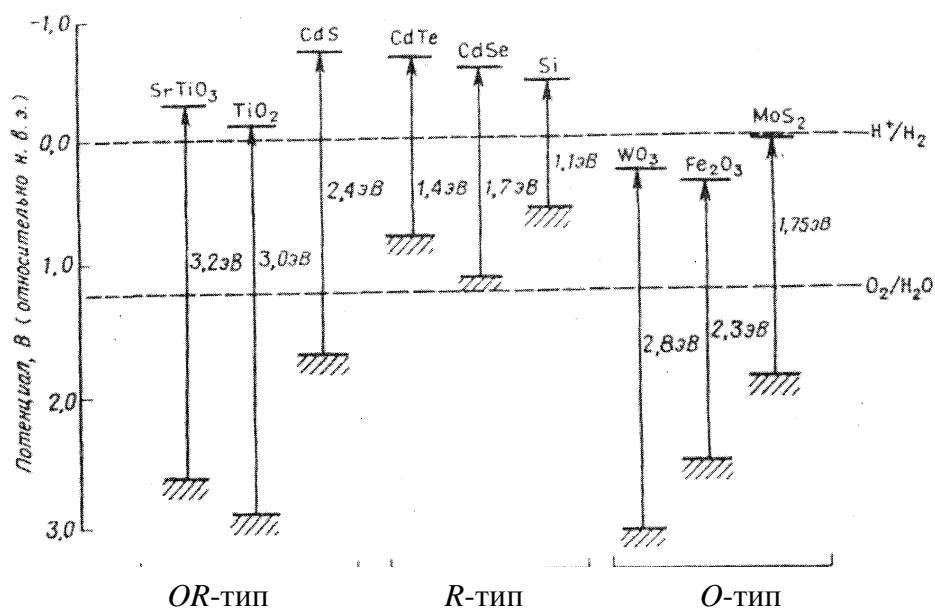


Рис. 4.2. Энергетические уровни дна ЗП и потолка ВЗ для ряда полупроводников в водных растворах (при pH=0) в сравнении с потенциалами выделения водорода ( $H^+/H_2$ ) и кислорода ( $O_2/H_2O$ )

Для процесса фотокаталитического выделения водорода при разложении воды предпочтительными характеристиками обладают CdS и TiO<sub>2</sub> (рис. 4.2). При этом CdS обладает высокой активностью, но подвергается фотодеградации в результате окислительно-восстановительных процессов с участием  $S^{2-}$  (особенно в водной среде), а TiO<sub>2</sub> – устойчив, но имеет пониженную фотоактивность.

Недостатком суспензионных фотокатализаторов на основе CdS является то, что для их эффективного функционирования необходимо интенсивное перемешивание реакционных смесей, к тому же суспензионные катализаторы рассеивают значительную часть светового излучения, поступающего в реактор. Указанных недостатков лишены наноразмерные фотокатализаторы в виде коллоидных растворов, включающих наночастицы полупроводника.

В качестве исследуемых нанообъектов в данной работе предлагаются нанодисперсные частицы полупроводника CdS (тип  $A^{II}B^{VI}$ ), которые являются составляющим компонентом коллоидного раствора. Коллоидный раствор не является истинным, то есть гомогенным, а представляет собой ультрамикрорегетерогенную систему, в которой сплошной дисперсионной средой является вода, а твердотельной дисперсной фазой – частицы полупроводника размером 1–100 нм. Такие водные коллоидные системы называют гидрозольми. Важной отличительной особенностью золь в сравнении, например, с суспензиями, то есть микрогетерогенными коллоидными системами (размер частиц 0,1–10 мкм), является то, что в них дисперсная фаза состоит в основном из поверхностных атомов. Коллоидное состояние дисперсной фазы в золях является причиной ее существенных

отличий от свойств дисперсной фазы в суспензиях, где твердотельные диспергированные частицы фактически обладают свойствами объемного тела.

В данной работе предполагается определение ряда параметров для нанодисперсной фазы CdS на основе спектров оптического поглощения коллоидных растворов. Возможность таких исследований для данной коллоидной системы появляется благодаря достаточно интенсивной желтой окраске коллоидных растворов CdS, что указывает на поглощение в материале фотонов видимого диапазона оптического спектра (400–760 нм). При этом золь оказывается окрашенным в цвет, дополнительный к поглощенному (например, поглощая синюю часть видимого диапазона (435–480 нм), золь оказывается желтым). Интенсивность окраски коллоидных растворов зависит от концентрации частиц (согласно закону Бугера – Ламберта – Бера) и их дисперсности. Но в данной лабораторной работе используется другая методика получения сведений о геометрических размерах поглощающей дисперсной фазы золя. Эта методика позволяет оценить такие параметры дисперсной фазы, как ширина запрещенной зоны частиц CdS ( $E_g$ ), средний размер ( $R$ ) и число агломерации наночастиц CdS ( $N$ ), отражающее количество формальных молекул CdS в агломерате средних размеров.

Для определения значения ширины запрещенной зоны полупроводника используется метод экстраполяции края полосы поглощения на ось абсциссы (рис. 4.3). Краем полосы поглощения называют участок резкого увеличения

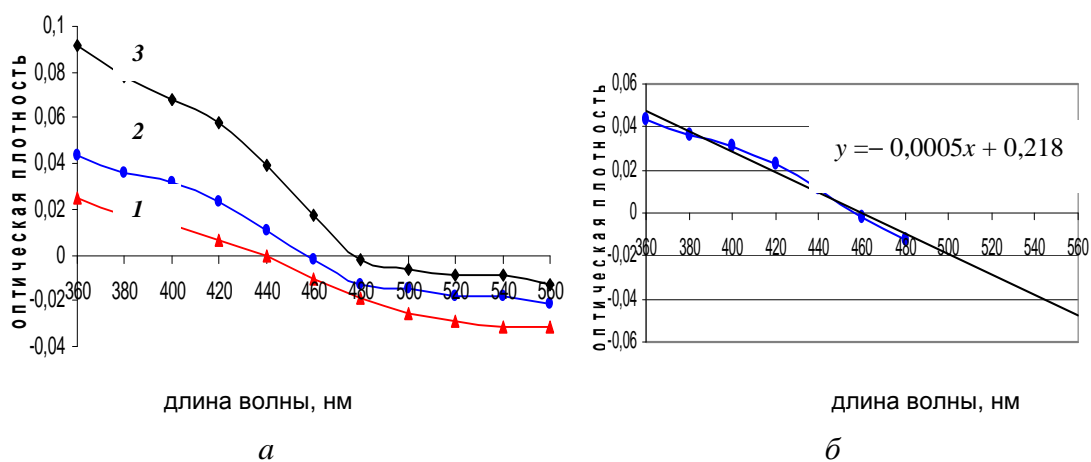


Рис. 4.3. Общий вид спектров поглощения коллоидных растворов CdS (а) с различным содержанием желатины (г/л): 1 –  $4,5 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $2,3 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $0,42 \cdot 10^{-3}$  и экстраполяция края полосы поглощения (б) (для линии 2 на рис. 4.3, а)

оптической плотности на спектре оптического поглощения полупроводника. Такой резкий скачок на спектре обусловлен реализацией переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости (аналогично переходу 2 на рис. 2.1) в результате интенсивного поглощения полупроводником фотонов соответствующей энергии (порядка  $E_g$ ).

Следует отметить, что энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно намного превосходит энергию межзонного перехода в соответствующем макроскопическом полупроводнике. Следовательно, при переходе от молекулы к полноценному кристаллу должна существовать область размеров твердотельного объекта, в которой происходит плавное уменьшение величины  $E_g$  вплоть до значений, характерных для объемного твердого тела. Для полупроводников такой переход наблюдается в нанометровом диапазоне размера частиц.

Для установления количественной связи между размером наноструктурированных частиц  $R$  и энергией межзонного возбуждения электрона  $E$  в такой частице предложено приближение эффективных масс. В этой модели используется соотношение неопределенностей Гейзенберга и параболический дисперсионный закон для электрона с введением вместо массы покоя эффективной массы электрона.

$$E = \frac{h^2}{8\mu R^2}, \quad (4.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж · с;  $\mu$  – приведенная эффективная масса фотогенерированных зарядов.

$$\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}, \quad (4.2)$$

где  $m_e^* = 0,21m_e$ ,  $m_h^* = 0,80 m_e$  – эффективные массы электронов и дырок в CdS;  $m_e$  – масса покоя электрона ( $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг).

Таким образом, определив по спектрам оптического поглощения энергию возбуждения электрона и оценив разность величин  $E_g$  наночастиц и массивного кристалла (для CdS – 2,4 эВ)  $\Delta E_g$ , рассчитывают средний радиус  $R$  наночастиц полупроводника.

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}}. \quad (4.3)$$

Число агломераций наночастиц CdS  $N$  в приближении их сферической формы можно оценить по формуле (4.4).

$$N = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\rho N_A}{M}, \quad (4.4)$$

где  $\rho$  – плотность материала (для CdS –  $4,82 \cdot 10^3$  кг · м<sup>-3</sup>);  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $M$  – молярная масса CdS.

### Описание установки

Спектры поглощения коллоидных растворов регистрируют на спектрофотометре СФ-26 (рис. 4.4), который предназначен для измерения коэффициента пропускания жидких и твердых веществ в области спектра оптического излучения в диапазоне длин волн 186–1100 нм. Измерения производятся по методу электрической автокомпенсации.

Спектрофотометр содержит блок осветителей с источниками излучения 1 и стабилизатором, монохроматора 2 с измерительным прибором 3, кюветное отделение 4, камеру 5 с фотоприемниками и усилителем. В исследованиях при необходимости используется один из двух источников сплошного спектра: дейтериевая лампа – для работы в области спектра от 186 до 350 нм или лампа накаливания – для работы в области от 340 до 1100 нм. Смена источников излучения производится в диапазоне от 340 до 350 нм

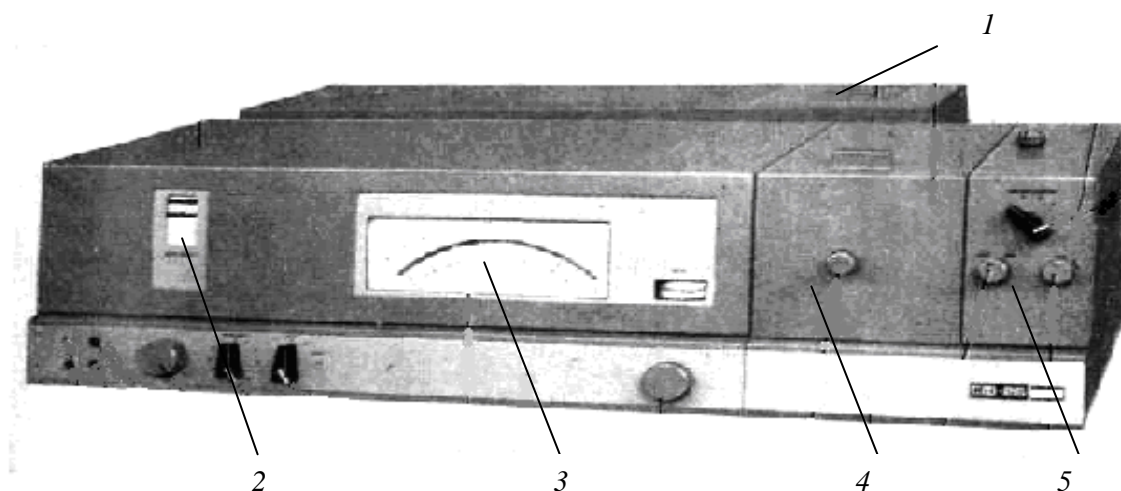


Рис. 4.4. Общий вид спектрофотометра СФ-26

путем переключения зеркального конденсора в оправе рукояткой на блоке источников 1.

При снятии спектров необходимое значение длины волны излучения задается на монохроматоре 2 при вращении соответствующей рукоятки обязательно в сторону *увеличения* длин волн. Регулированием щели на измерительном приборе 3 устанавливается режим 100%-ного пропускания на контрольном образце, в качестве которого обычно принимается свободное гнездо держателя в кюветном отделении 4. Величина коэффициента пропускания отсчитывается по шкале измерительного прибора, отградуированной в процентах пропускания или единицах оптической плотности. Все измерения производятся с *закрытым кюветным отделением*. Следует помнить, что в спектрофотометре используются два приемника излучения камеры 5 для коротковолнового (помечен буквой «Ф») и длинноволнового (помечен буквой «К») диапазонов оптического излучения.

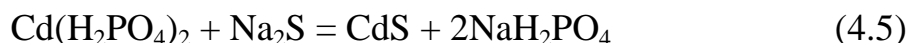
Для исследования коллоидных растворов CdS применяются прямоугольные кюветы из кварцевого стекла для слоя жидкости толщиной около 5 мм (указана на кювете). Наполнение цилиндрических кювет исследуемой жидкостью производится на подкладке до образования выпуклого мениска, касающегося уровневой черты на кювете. Кювета считается хорошо заполненной, если в ней нет пузырьков воздуха. Наполненную кювету осторожно снимают с подкладки и устанавливают в держатель кюветного отделения спектрофотометра.

## Выполнение работы

В работе исследуется влияние содержания желатины на геометрические параметры дисперсной фазы.

1. Подготовка к работе спектрофотометра (проверка правильности установки источника и приемника излучения, исходного положения рукояток, прогрев прибора в течение 30 мин).

2. Приготовление коллоидных растворов для исследований. При отсутствии готовых образцов коллоидные растворы (3 образца) готовят сливанием эквимольных количеств раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,1 моль/л) и раствора  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л), содержащего в качестве стабилизатора желатину (вводится в виде 0,05%-ного раствора до достижения концентрации  $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при непрерывном помешивании. Формирование коллоидных частиц CdS при сливании исходных растворов происходит по ионно-обменной реакции с образованием *прозрачного* раствора, окрашенного в *желтый* цвет.



3. Снятие спектра поглощения определенного раствора в диапазоне длин волн 350–600 нм с шагом 25–50 нм с использованием шкалы пропускания.

4. Повторение эксперимента для коллоидных систем с другим содержанием желатины (или других компонентов).

5. Обработка полученных результатов включает:

– построение спектров поглощения в виде зависимости оптической плотности от длины волны (на общем графике);

– определение ширины запрещенной зоны  $E_g$  наночастиц методом экстраполяции края полосы поглощения до пересечения с осью абсциссы (с учетом соотношения (4.6), а также заряда электрона для пересчета энергии из джоулей в электронвольты);

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; \quad (4.6)$$

– расчет смещения края поглощения  $\Delta E_g$  от значения  $E_g$ , характерного для объемного материала (для CdS  $E_g = 2,4$  эВ), и параметров  $R$  и  $N$  дисперсной фазы CdS с использованием уравнений (4.2)–(4.4) и сведений, приведенных в теоретической части работы;

– внесение полученных экспериментально-расчетных данных в нижеприведенную таблицу и их анализ с учетом различного содержания стабилизатора (и в соответствующих случаях других компонентов) в коллоидном растворе.

Таблица

**Параметры дисперсной фазы CdS в коллоидных растворах**

№ раствора	Концентрация желатины (и	$E_g$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ	$R$ , нм	$N$ , шт
------------	--------------------------	------------	-------------------	----------	----------



	других компонентов), г/л				
1	2	3	4	5	6

### Контрольные вопросы

1. Физические особенности наноструктурированных материалов и наноразмерных структур (понятие о квантоворазмерных объектах, особенностях явлений в них). 2. Основные технологические подходы к получению наноструктурированных объектов. 3. Использование полупроводников для фотокаталитических процессов (основные процессы на поверхности полупроводника, природа используемых материалов). 4. Коллоидные системы и растворы (основные понятия, получение коллоидных растворов CdS). 5. Определение параметров наноразмерной полупроводниковой дисперсной фазы коллоидных растворов с помощью спектров оптического поглощения.

### Литература

1. Щука, А.А. Электроника: учеб. пособие / А.А. Щука. – СПб.: БХВ-Петербург, 2005. – С. 475–487.
2. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – С. 13–19.
3. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии: учеб./ Ю.Г. Фролов.– М.: Химия, 1982. – С. 10–15, 265–267.
4. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники: учеб. / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – 3-е изд. – СПб.: Лань, 2001. – С. 173–178.
5. Раевская, А.Е. Оптические свойства коллоидных наночастиц CdS, стабилизированных полифосфатом натрия, и их поведение при импульсном фотовозбуждении / А.Е. Раевская, А.Л. Стрюк, С.Я. Кучмий // Теорет. и эксперимент. химия. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 153–159.