

538.935 + 620.22-419.8-022.53

МЕТОД РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.С. Дюрягина, А.П. Яловец

Разработан метод описания электрофизических свойств нанокomпозиционных материалов в рамках модели Роуза-Фаулера. Получены спектры люминесценции в зависимости от концентрации и размера наночастиц Ge в GeO₂. Объясняется, смещение спектра в коротковолновую область с уменьшением размеров наночастиц и уменьшение интенсивности с увеличением концентрации наночастиц. Численно исследована температурная зависимость нанокomпозита в зависимости от размера наночастиц и объясняется падением проводимости с увеличением размеров наночастиц Ge и уменьшением температуры. Все результаты качественно согласуются с экспериментами.

Ключевые слова: электрофизические свойства, нанокomпозит, Роуз-Фаулер, энергетический спектр, локализованные состояния, интенсивность, спектр люминесценции, рекомбинация.

В настоящее время нанокomпозитные материалы широко используются в различных областях науки и техники, и исследование свойств таких материалов является актуальной и важной задачей современной физики твердого тела, поскольку на их основе можно создать новые функциональные материалы с уникальными свойствами. Это обусловлено тем, что свойства таких сред могут значительно отличаться от свойств, как объемных материалов, так и отдельных наночастиц, формирующих нанокomпозит.

На сегодняшний момент существует большое число экспериментальных работ, посвященных исследованию электрофизических свойств нанокomпозитных материалов [1–8], в то время как теоретические исследования недостаточно развиты [2, 9–15]. Известно, что электрофизические свойства нанокomпозитных материалов зависят от размеров и концентрации включений, что обусловлено изменением спектра разрешенных состояний в запрещенной зоне. Разработанные на сегодняшний день модели описания оптических свойств не учитывают в полной мере этих изменений [2, 9–15], и как следствие, не все явления, протекающие в запрещенной зоне, а именно рекомбинацию носителей зарядов.

Модель Роуза-Фаулера еще не применялась для описания оптических свойств нанокomпозитных материалов, однако она наиболее полно описывает динамику свободных и захваченных на ловушки носителей зарядов в запрещенной зоне [16–17] и позволяет определить концентрацию свободных и захваченных на ловушки носителей зарядов. Зная концентрации

свободных и захваченных на ловушки носителей зарядов, можно рассчитать спектр люминесценции, поглощения и проводимость нанокomпозиционного материала.

В нанокomпозитных материалах включение наночастиц приводит к появлению энергетических уровней в запрещенной зоне аналогично тому, как наличие примесей в диэлектриках приводят к примесной проводимости. Таким образом, зная энергетические спектры разрешенных состояний, обусловленные включениями наночастиц, модель Роуза-Фаулера вполне можно применить к описанию оптических свойств нанокomпозитных материалов.

Уравнения кинетики носителей заряда, основанные на модели Роуза-Фаулера, учитывают инжекцию заряда, их взаимную рекомбинацию, захват и освобождение носителей заряда из ловушек, дрейф носителей заряда в созданном ими электрическом поле.

В одномерном случае система уравнений модели Роуза-Фаулера имеет вид [16–17]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial N}{\partial t} = S - \frac{\partial J_N}{\partial z} - \alpha \sum_{l=1}^L N \cdot p_l - \sum_{m=1}^M \frac{N}{T_m} \left(1 - \frac{n_m}{N_m} \right) + \sum_{m=1}^M \frac{n_m}{\tau_m}; \\ \frac{\partial P}{\partial t} = S - \frac{\partial J_P}{\partial z} - \alpha \sum_{m=1}^M P \cdot n_m - \sum_{l=1}^L \frac{P}{T_l} \left(1 - \frac{p_l}{P_l} \right) + \sum_{l=1}^L \frac{p_l}{\tau_l}; \\ \frac{\partial n_m}{\partial t} = -\alpha P \cdot n_m + \frac{N}{T_m} \left(1 - \frac{n_m}{N_m} \right) - \frac{n_m}{\tau_m}, \quad m = 1, 2, 3, \dots; \\ \frac{\partial p_l}{\partial t} = -\alpha N \cdot p_l + \frac{P}{T_l} \left(1 - \frac{p_l}{P_l} \right) - \frac{p_l}{\tau_l}, \quad l = 1, 2, 3, \dots; \\ \rho = -e \left[(N - P) + \left(\sum_{m=1}^M n_m - \sum_{l=1}^L p_l \right) \right]; \\ \frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}. \end{array} \right. \quad (1)$$

Здесь m и l – индексы отрицательных и положительных ловушек соответственно, $N(z, t)$ и $P(z, t)$ – плотности свободных отрицательных и положительных ловушек, n_m и p_l – концентрации захваченных носителей зарядов на ловушках, $N_m(z, t)$ и $P_l(z, t)$ – концентрация отрицательных и положительных ловушек m -того и l -того сорта соответственно, где $m = 1, 2, \dots, M$ и $l = 1, 2, \dots, L$, τ_m и τ_l – время жизни отрицательного и положительного заряда в ловушках m -сорта и l -сорта соответственно, T_m и T_l – время захвата отрицательного и положительного зарядов на ловушку, $\alpha = (\mu_+ - \mu_-)e / \varepsilon \varepsilon_0$ – коэффициент рекомбинации, где μ_+ и μ_- подвижности дырок и электронов,

ε – диэлектрическая проницаемость, а ε_0 – электрическая постоянная, S – скорости генерации электронов и дырок за счет термализации, $J_N = -\mu_- NE$ и $J_p = \mu_+ PE$ – токи, обусловленные движением электронов и дырок, $E = -\partial\varphi/\partial z$ – напряженность электрического поля, φ – потенциал, ρ – массовая плотность.

В данной работе рассматривается однородный слой, подверженный воздействию электромагнитного излучения. В этом случае электронейтральность не нарушается, и влиянием электрического поля на кинетику зарядов, можно пренебречь в отличие от [17], т.е. пренебречь слагаемыми $\partial J_N/\partial z$ и $\partial J_p/\partial z$. Времена жизни на ловушках определяются из энергетического спектра:

$$\tau_{l,m} = \nu^{-1} e^{-E_{l,m}/kT},$$

где E_m и E_l – энергетические спектры для электронов и дырок соответственно, ν (s^{-1}) – частотный фактор, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Энергетические спектры свободных носителей заряда в зоне проводимости и валентной зоне квазинепрерывны и распределены по закону Ферми-Дирака. Для определения энергетического спектра локализованных состояний, обусловленных включениями наночастиц, решалось уравнение Шредингера для сферической потенциальной ямы конечной глубины в сферических координатах (r, ϑ, φ) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r \psi(r) + U(r)\psi(r) = E\psi(r),$$

где \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона, ∇_r – радиальная часть оператора Лапласа, $U(r)$ – потенциал, определяющийся глубиной потенциальной ямы, $\psi(r)$ – волновая функция и E – энергетический спектр локализованных состояний.

При включении наночастиц Ge в диэлектрическую матрицу GeO₂ образуется потенциальная яма для электронов глубиной $U_0 = 1,5$ эВ [7]. Ширина потенциальной ямы a оценивается из условия, что количество энергетических состояний в запрещенной зоне N_{E_m} будет не меньше, чем электронов $N_e = C \cdot V_k / e$, которые должны перейти из наночастицы Ge в матрицу GeO₂, с учетом того, что на одном энергетическом состоянии может находиться два электрона: $N_{E_m} \geq N_e / 2$. Здесь $C \cdot V_k$ – заряд, который дол-

жен передаваться от наночастицы матрице, чтобы образовалась потенциальная яма глубиной V_k , $C = 4\pi\epsilon\epsilon_0 d/2$ – емкость наночастицы диаметром d , $\epsilon = 16$ – диэлектрическая проницаемость Ge.

Чтобы определить спектр люминесценции нанокomпозиционного материала, решалось уравнение переноса излучения через вещество в направлении $\vec{\Omega}$. При отсутствии внешнего фотовозбуждения и пренебрегая в силу малых концентраций включений рассеянием в случае изотропной испускательной способности кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$I(\vec{r}, \vec{\Omega}, \omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty Q(\vec{r} - \xi \vec{\Omega}, \omega) e^{-\tau(\vec{r}, \vec{r} - \xi \vec{\Omega}, \omega)} d\xi. \quad (2)$$

Здесь $I(\vec{r}, \vec{\Omega}, \omega)$ – спектральная интенсивность излучения, $Q(\vec{r}, \omega)$ – мощность излучения в единице объема вещества около точки \vec{r} с частотой ω , $\tau(\vec{r}, \vec{r} - \xi \vec{\Omega}, \omega) = \int_0^\infty \Sigma_a(\vec{r} - \xi' \vec{\Omega}, \omega) d\xi'$ – оптическая длина пути, пройденного излучением частоты ω от точки \vec{r} до \vec{r}' , $\Sigma_a(\vec{r} - \xi \vec{\Omega}, \omega)$ – коэффициент поглощения излучения соответствующей частоты ω в точке \vec{r}' , ξ – геометрически путь, пройденный излучением. Испускательная способность $Q(\vec{r}, \omega)$ учитывает испускание квантов при рекомбинационных процессах, захвате носителей зарядов на ловушки и освобождении с них.

На рис. 1 а–г представлена зависимость спектра люминесценции в высокоэнергетической области от размера включений Ge в GeO_2 от 1 до 10 нм 4 ат%. Видно, что с уменьшением размеров частиц, происходит смещение спектра люминесценции в коротковолновую область, что согласуется с экспериментом [1, 6–7].

Смещение спектра люминесценции в коротковолновую область связано с тем, что при включении наночастиц малого размера в запрещенной зоне образуется меньше разрешенных состояний на большом расстоянии друг от друга. Таким образом, увеличивается количество рекомбинационных переходов носителей заряда, сопровождающихся испусканием фотона большей энергии.

В тоже время наблюдается падение интенсивности с уменьшением размеров наночастиц, что объясняется уменьшением разрешенных состояний, и как следствие, уменьшением количества переходов носителей зарядов, сопровождающихся испусканием света.

На рис. 2 показана зависимость спектра люминесценции нанокomпозита в зависимости от концентрации наночастиц Ge в GeO_2 до 4 ат%. С ростом концентрации наночастиц увеличивается концентрация локализованных состояний, следовательно, уменьшается концентрация свободных носителей заряда, в результате испускательная способность нанокomпозита падает.

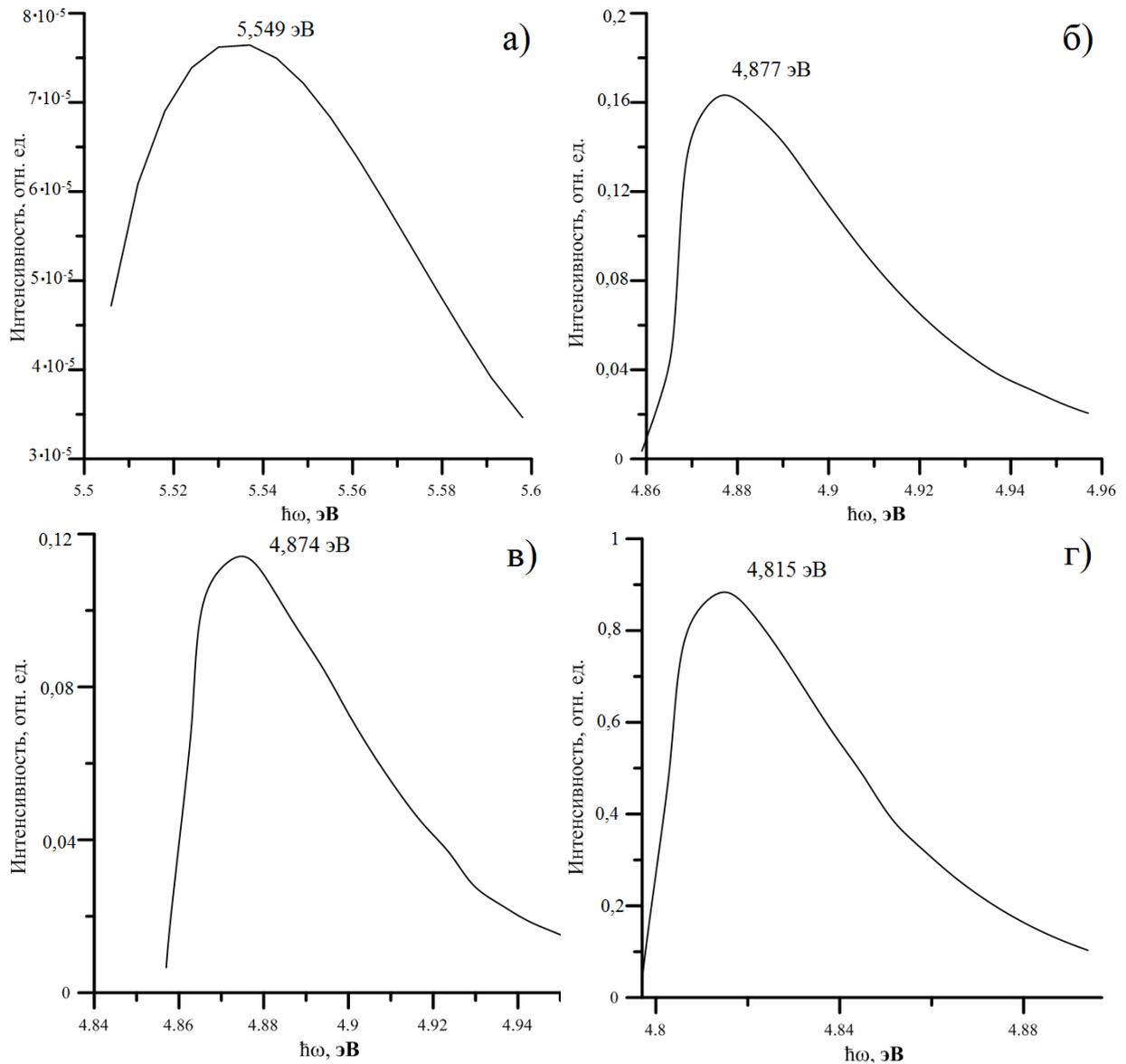


Рис. 1. Зависимость спектра люминесценции от размеров включений Gev GeO₂: а) 1,2 нм, б) 4 нм, в) 8 нм, г) 10 нм. Численные значения – положение максимума

На рис. 3 видно, что выполняется закон $\ln \sigma = 1/T$ и что с увеличением размера наночастиц, скорость падения проводимости с уменьшением температуры. Это связано с увеличением уровней в запрещенной зоне, на которые захватываются носители заряда. В результате уменьшается концентрация свободных носителей заряда N и P , которые дают вклад в проводимость формула (3). Данный результат качественно согласуется с экспериментом [3].

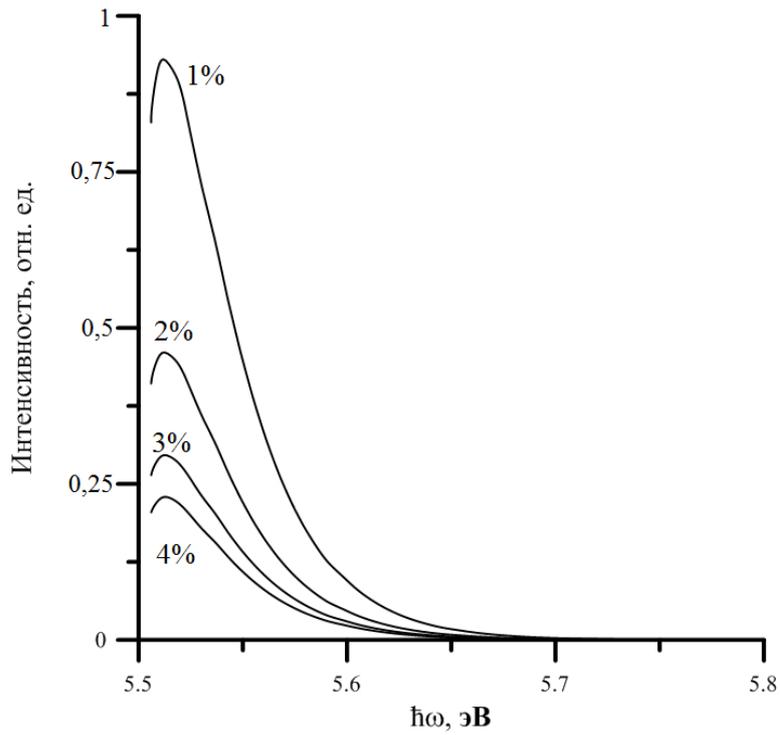


Рис. 2. Зависимость спектра люминесценции нанокompозита Ge в GeO₂ от концентрации включений. Размер включений – 1,2 нм.

$$\alpha = 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}, \beta = 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}, \nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$$

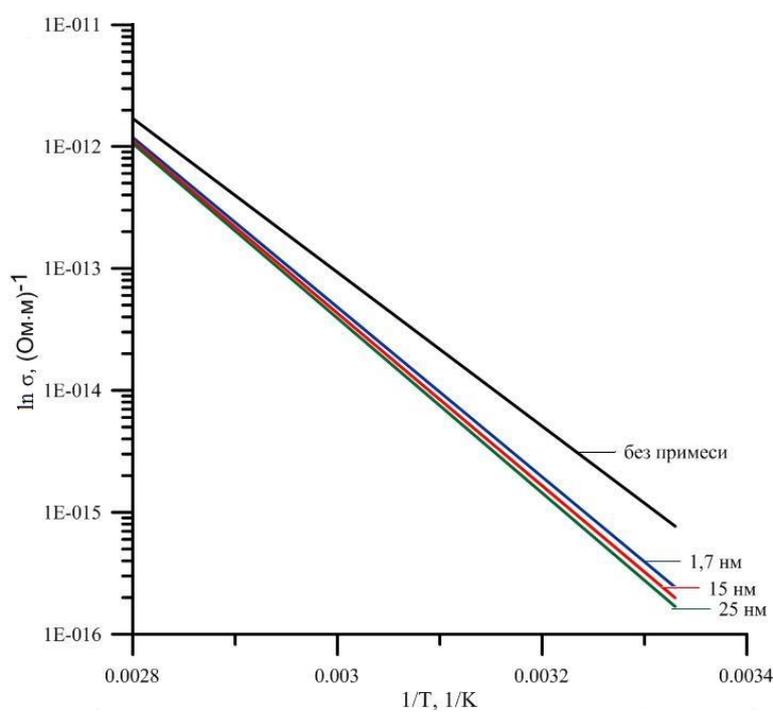


Рис. 3. Проводимость нанокompозита Ge в CdS $\ln \sigma = 1/T$ в интервале температур 300 ÷ 570К и концентрации включений $n_i = 10^{18} \text{ м}^{-3}$ (1,7 нм – 10⁻⁶ %; 15 нм – 10⁻⁴ %; 25 нм – 10⁻³ %)

Таким образом, с помощью модели, основанной на уравнениях Роуза-Фаулера, были получены следующие результаты:

1. Смещение спектра люминесценции в коротковолновую область с уменьшением размеров наночастиц Ge в GeO₂, что согласуется с экспериментом [1, 6–7]. Это объясняется изменением энергетического спектра: число энергетических уровней с увеличением размера наночастиц растет, а расстояние между ними соответственно уменьшается. Поэтому при рекомбинации свободных носителей заряда с захваченными на ловушки при больших размерах наночастиц испускается больше квантов меньшей энергии, чем при малых размерах.

2. Уменьшение интенсивности излучения с увеличением концентрации наночастиц Ge в GeO₂, что также согласуется с экспериментом [1, 4, 7] и объясняется увеличением локализованных состояний и уменьшением свободных носителей зарядов, которые дают вклад в рекомбинационное излучение.

3. Проводимость нанокompозита Ge в CdS. Показано, что выполняется закон $\ln \sigma = 1/T$ и что скорость падения проводимости с уменьшением температуры с увеличением размера наночастиц увеличивается, что также согласуется с экспериментом [3].

Библиографический список

1. Beecroft, L.L. Nanocomposite Materials for Optical Applications / L.L. Beecroft, C.K. Ober // *J. Chem. Mater.* – 1997. – N. 6. – P. 1302–1317.
2. Головань, Л. А. Оптические свойства нанокompозитов / Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров // «Успехи физических наук». – 2007. – Т. 177, № 6. – С. 619–638.
3. Мисуркин, И.С. Электропроводность нанокompозитов поли-п-ксилилен + CdS / И.С. Мисуркин, С.В. Титов, Т. С. Журавлева, И.В. Клименко и др. // *Журнал физической химии.* – 2009. – Т. 83, № 3. – С. 534–540.
4. Kasim, F.A. Preparation and optical properties of CdS/Epoxy nanocomposites / F.A. Kasim, M.A. Mahdi, J.J. Hassan, S.K. Al-Ani, S.J. Kasim // *Int. J. Nanoelectronics and Materials.* 2012. V. 5. Pp. 57–66.
5. Christobel, G.J. Luminescence properties of ZnS-ZnO nanocomposites synthesized by solvothermal method / G.J. Christobel, C.K. Mahadevan // *International Conference on “Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies” (ICANMEET-2013).* 2013. V. 1. Pp. 309–312.
6. Maeda, Y. Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO₂ matrix: Evidence in support of quantum-confinement mechanism / Y. Maeda // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51, N. 3. Pp. 1658–1670.
7. Gorokhov, E.B. Effect of Quantum Confinement on Optical Properties of Ge Nanocrystals in GeO₂ Films/ E.B. Gorokhov, V.A. Volodin, D.V. Marin, D.A. Orekhov et // *Semiconductors.* 2005. V. 39. Pp. 1168–1175.
8. Askari, A. Optical properties of a metallo-dielectric nanocomposite: small gold spherical nanoparticles in a cylindrical di-block copolymer / A. Askari, L. Rahimi, A. Bahrapour, G. Pepe // *The European Physical Journal B, Springer-Verlag.* 2013. V. 86. Pp. 1–8.

9. Benchaabane, A. Performances of effective medium model in interpreting optical properties of polyvinylcarbazole: ZnSe nanocomposites / A. Benchaabane, Z.B. Hamed, F. Kouki, M.A. Sanhoury, K. Zellama, A. Zeinert, H. Bouchriha // *Journal of Applied Physics*. 2014. V. 115. Pp. 1–9.

10. Покнутый, С.И. Поглощение и рассеяние света на одночастичных состояниях носителей заряда в полупроводниковых квантовых точках / С.И. Покнутый // *Физика и техника полупроводников*. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 223–229.

11. Шпак, А.П. Межзонное поглощение света полупроводниковыми нанокристаллами / А.П. Шпак, С.И. Покнутый, В.А. Смынтына, В.Н. Уваров // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2008. V.6, N. 1. Pp. 83–95.

12. Головань, Л.А. Учет динамической деполяризации в модели эффективной среды для описания оптических свойств анизотропных наноструктурированных полупроводников / Л.А. Головань, С.В. Заботнов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43, № 2. – С. 230–234.

13. Кульчин, Ю.Н. Спектр пропускания света диэлектрическими наночастицами в объемных гетерокомпозиатах / Ю.Н. Кульчин, В.П. Дзюба, А.В. Щербаков // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43, № 3. – С. 349–356.

14. Дзюба, В.П. Модель нелинейного пропускания света диэлектрическими наноконпозиатами / В.П. Дзюба, А.Е. Краснюк, Ю.Н. Кульчин, И.В. Дзюба // *Физика и техника полупроводников*. – 2011. – Т. 45, № 3. – С. 306–311.

15. Володин, В.А. Улучшенная модель локализации оптических фононов в нанокристаллах кремния / В.А. Володин, В.А. Сачков // *Журнал экспериментальной и технической физики*. – 2013. – Т. 143, № 1. – С. 100–108.

16. Роуз, А. Основы теории фотопроводимости / А. Роуз. – М.: Мир, 1966. – 192 с.

17. Эбель, А.А. Численное исследование радиационного заряжения диэлектриков в рамках модели Роуза-Фаулера / А.А. Эбель, А.Е. Майер, А.П. Яловец // *Известия ВУЗов, Физика*. – 2009. – № 8/2. – С. 276–279.

[К содержанию](#)