

Г.А. Пашенко, Л.І. Тріщук, О.А. Капуш

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО CdTe, ВПРОВАДЖЕНОГО В ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ

Розроблено методику колоїдного синтезу монодисперсних нанокристалів (НК) з високою стабільністю, вузькими смугами фотолюмінесценції (ФЛ) і високим квантовим виходом. Процес колоїдного синтезу відбувався при кімнатній температурі і для пасивації НК застосовували різноманітні поверхнево-активні речовини. Проведено модифікацію поверхні НК CdTe методом впровадження їх в матрицю: органічну або кристалічну. В нашому випадку матрицею був пористий кремній (ПК), тобто виникала композитна структура на основі матриці і НК напівпровідника. Отримано нанокompозитні структури ПК – НК CdTe шляхом впровадження в твердотільну матрицю ПК колоїдних розчинів НК CdTe і подальшою обробкою при певному температурному режимі. Досліджено ФЛ властивості композитної системи, в якій матрицею є мікротристалічний ПК, а другим компонентом – нанокристалічний CdTe, осаджений з колоїдного розчину НК CdTe. Особливістю даної системи є те, що обидва компоненти володіють ФЛ різної інтенсивності. Велика різниця інтенсивностей ФЛ і різне положення смуг випромінювання дозволило, порівнюючи спектри ФЛ колоїдного розчину НК CdTe, ПК і системи НК CdTe – ПК на різних етапах впровадження наночастинок CdTe в пористу поверхню Si, ідентифікувати процес взаємодії і взаємовпливу двох матеріалів, що становлять композитну систему. Як основний недолік методу можна вказати його відносну новизну, що призводить до необхідності емпіричного підбору деяких параметрів синтезу. Планова зміна властивостей ПК і колоїдних розчинів НК CdTe шляхом варіації технологічних прийомів синтезу і методів обробки дозволить в широкій області управляти фізичними властивостями даної композитної системи і використовувати для розробки нових принципів проектування та створення сенсорних приладів нового покоління.

Ключові слова: кадмій телурид, пористий кремній, наночастинок, колоїдний розчин, фотолюмінесценція, композитні системи.

ВСТУП

Інтерес до композитних систем, що складаються з матриці і впроваджених в матрицю матеріалів або нанооб'єктів, обумовлений тим, що керування фізичними властивостями таких систем може в широких межах здійснюватися шляхом модифікації як самої матриці, так і впровадженого в неї матеріалу, наприклад, технологічними прийомами [1-3]. В даний час дуже актуальним є створення композитних структур на основі матриці і НК напівпровідника. Такі композити можливо створити шляхом впровадження в матрицю колоїдних розчинів НК з подальшою обробкою при певному температурному режимі для видалення рідини і фіксацією НК в матриці. Колоїдні розчини НК CdTe володіють цілим рядом практично важливих властивостей – хорошою кристалічністю, вузькими смугами фотолюмінесценції (ФЛ), високим квантовим виходом, можливістю прогнозованого керування положенням смуг ФЛ шляхом зміни технологічних режимів в процесі синтезу. Перспективним є використання пористих поверхонь, зокрема, пористого кремнію (ПК) в якості матриць. Це обумовлено значним прогресом в розробці методів отримання ПК і дослідження його властивостей. Розробка композитних систем дозволяє вивчити матеріали в новому стані, а також розробляти нові принципи створення сенсорних приладів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В дослідженнях використовували пластини кремнію товщиною 560 мкм, з питомим опором 2-5 Ом·см і орієнтовані в напрямку (100). Пористі поверхні отримували методом електрохімічного травлення з використанням в якості електроліту водного розчину плавикової кислоти з концентрацією 5%, в який додавали невелику кількість етилового спирту для поліпшення змочуваності поверхні пластини. Травлення проводили протягом 50-

60 хв. при густині струму 5-7 мА/см². В роботі використовували пористі шари з порами глибиною 20-30 мкм, діаметром 2,5 мкм і щільністю $2,5 \cdot 10^6$ см⁻².

Для синтезу колоїдних розчинів НК CdTe реакційною камерою служила трьохгорла колба об'ємом 500 мл, оснащена перегородками і клапанами, термометром і електромагнітною мішалкою. В колбу завантажували суміш сполук, які контролюють нуклеацію і ріст, в якості дисперсійного середовища використовували деіонізовану воду з питомим опором 2,5 МОм. Джерелом Cd²⁺-іонів була сіль CdI₂, а Te²⁻-іонів – газоподібний H₂Te, який отримували електрохімічно в розробленій і виготовленій нами гальваностатичній кварцовій комірці [4]. У зв'язку з тенденцією H₂Te до розпаду при кімнатній температурі і високим рівнем його токсичності, електроліз проводили в охолоджуючій суміші (лід + KCl) при -10 °С в інертній атмосфері. Газом-носієм для Te²⁻-іонів служив аргон. Для контролю рівня рН реакційного середовища, що впливає на процес синтезу НК CdTe, в розчин також вводили водний розчин NaOH. Для підвищення стійкості до агрегації і седиментації на поверхні частинок CdTe створювали адсорбційний шар стабілізатора тіогліколевої кислоти (ТГК) [5]. Для виділення монодисперсних фракцій з полідисперсного розчину після завершення синтезу НК проводили центрифугування з подальшою тривалою термічною обробкою, яка сприяла переходу колоїдного розчину в стан динамічної рівноваги [6].

Вимірювання спектрів ФЛ проводили при кімнатній температурі на автоматизованій установці типу КСВУ. Світіння збуджувалося дейтерієвою лампою, яка дає суцільне випромінювання в області $\lambda = 220-350$ нм, смуги більш довгохвильового випромінювання відсікалися фільтром УФС-5, сигнали реєстрували за допомогою ФЕУ-100. При дослідженні ФЛ НК CdTe колоїдний розчин розміщували в кварцовій кюветі.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Наведені спектри ФЛ вихідних об'єктів – ПК і колоїдного розчину НК CdTe представлені на рис. 1. Спектр ПК відрізняється більш вузькою і більш інтенсивною смугою випромінювання. Довжина хвилі в максимумах смуг становить $\lambda = 575$ нм і $\lambda = 562$ нм відповідно, співвідношення інтенсивностей випромінювання зафіксовано на рис. 2 (точки А і В).

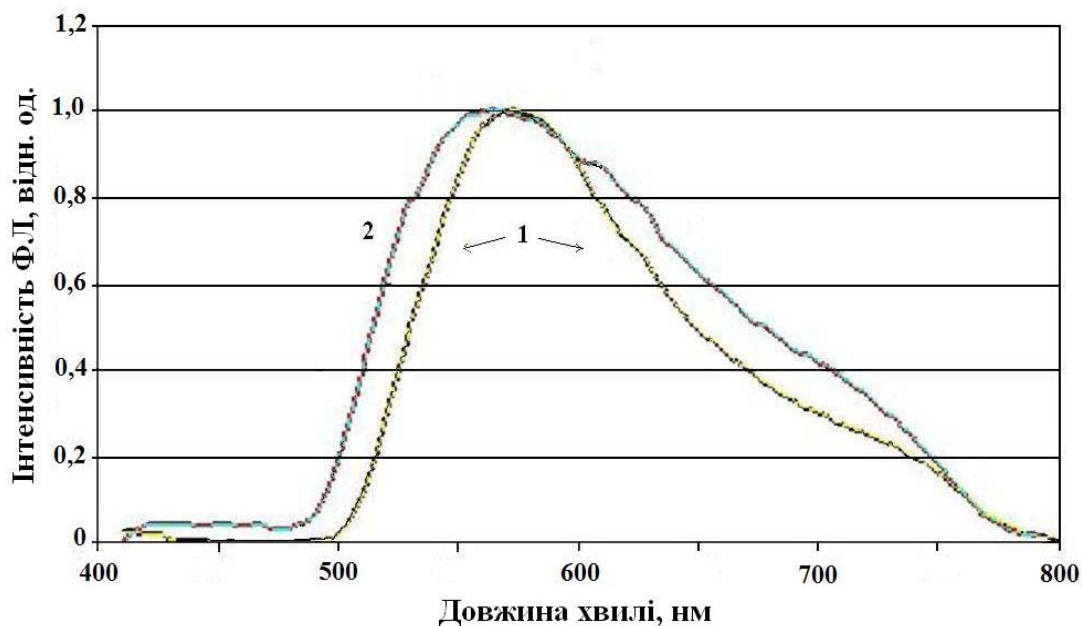


Рис.1. Наведені спектри ФЛ: 1 – порошкового кремнію, 2 – колоїдного розчину НК CdTe.

Розчин НК CdTe наносили на поверхню ПК послідовно методом пульверизації, крапельним методом і методом осадження частинок з фіксованого об'єму з подальшим випаровуванням при температурі нижче 100 °С. В останньому випадку для коректного порівняння інтенсивностей ФЛ розчину НК CdTe і системи ПК – НК CdTe обсяг розчину при осадженні частинок CdTe на ПК відповідав обсягу розчину в кюветі. У цьому випадку кількість частинок НК CdTe, які осідали на 1см² поверхні ПК (N_{CdTe}), і кількість випромінюючих частинок в кюветі становила 1,7·10¹⁸. Розрахунок N_{CdTe}, проводився за значенням критичної концентрації C_{CdTe} = 5,1 × 10⁻³ моль/л, при якій система розчину переходить в динамічну рівновагу [7] і фіксованому об'єму розчину, який перебував над поверхнею ПК.

Залежність інтенсивності ФЛ від густини осаджених на поверхню ПК частинок CdTe подана на рис. 2. Точки А і В відповідають інтенсивностям ФЛ вихідних об'єктів – ПК і розчину НК CdTe відповідно. З рис. 2 видно, що зі збільшенням N_{CdTe} до значення 1·10¹⁷ НК/см² інтенсивність ФЛ швидко зменшується. Потім відбувається більш повільний спад інтенсивності до значення, близького до інтенсивності ФЛ розчину НК CdTe, і при N_{CdTe} ≥ 6·10¹⁷ НК/см² визначальною стає ФЛ НК CdTe.

Для інтенсифікації процесу осадження частинок CdTe в розчин вводили ізопропіловий спирт, який є розчинником з малим коефіцієнтом седиментаційної стійкості в ряду розчинників для даної системи [8-9]. Введення в розчин 1% ізопропілового спирту призводить до збільшення інтенсивності ФЛ (рис. 2, т. 1).

Інтенсивність випромінювання стає в п'ять разів більшою за інтенсивність ФЛ колоїдного розчину НК CdTe (т. 3 і В) при додаванні 5% ізопропілового спирту в розчин з N_{CdTe} = 1,7·10¹⁸ НК/см². При тому ж значенні N_{CdTe} інтенсивність ФЛ зростає і в разі введення в осаджуваний розчин НК CdTe етилового спирту (т. 2), що пояснюється покращенням змочуваності розчином поверхні кремнію.

Спектри ФЛ системи ПК – НК CdTe на різних етапах нанесення наночастинок CdTe на пористу поверхню Si показані на рис. 3.

На початкових етапах осадження, коли N_{CdTe} не перевищує 3·10¹⁷ НК/см², спектр ФЛ однозначно визначається випромінюванням ПК, так як випромінювання осаджених НК CdTe ще не можуть внести помітного внеску в інтенсивність випромінювання композитної системи, а швидке зменшення інтенсивності ФЛ на цій ділянці відбувається в результаті зменшення вільної, випромінювальної поверхні ПК. Крім того, в інтервалі N_{CdTe} (7·10¹⁶-3·10¹⁷) НК/см² спостерігається незначне розширення смуг ФЛ ПК і розщеплення їх на дві підсмуги з максимумами 571 нм і 580 нм (вставка а). Пов'язано це з тим, що ФЛ в пористих матеріалах обумовлена не тільки квантовим обмеженням носіїв заряду в нанорозмірних кристалах, а й станом поверхні, яка дуже розвинена в пористих матеріалах і впливає на їхні оптичні властивості [10]. Аналіз спектрів поглинання кремнію з пористою поверхнею показав наявність піка в спектральній області 610-740 см⁻¹, відповідного зв'язку Si–H і піка в області 1000-1230 см⁻¹, що відповідає зв'язку Si–O [11]. Ці зв'язки є центрами випромінювальної рекомбінації. Вони утворюються на поверхні ПК під час його росту, внаслідок пасивації обірваних зв'язків поверхневих атомів Si, і є каналами безвипромінювальної рекомбінації.

Поверхневі групи Si–H нестабільні і поступово при зберіганні замінюються більш стабільними групами Si–O. При створенні композитної системи ПК–НК CdTe рідке багатокомпонентне дисперсійне середовище колоїдного розчину заповнює пори і це оточення нанокристалів Si в ПК очевидно впливає на стан їхньої поверхні, створюючи, таким чином, нові центри поверхневої рекомбінації. Свідченням цього процесу є зміна форми піка в спектрі ФЛ ПК.

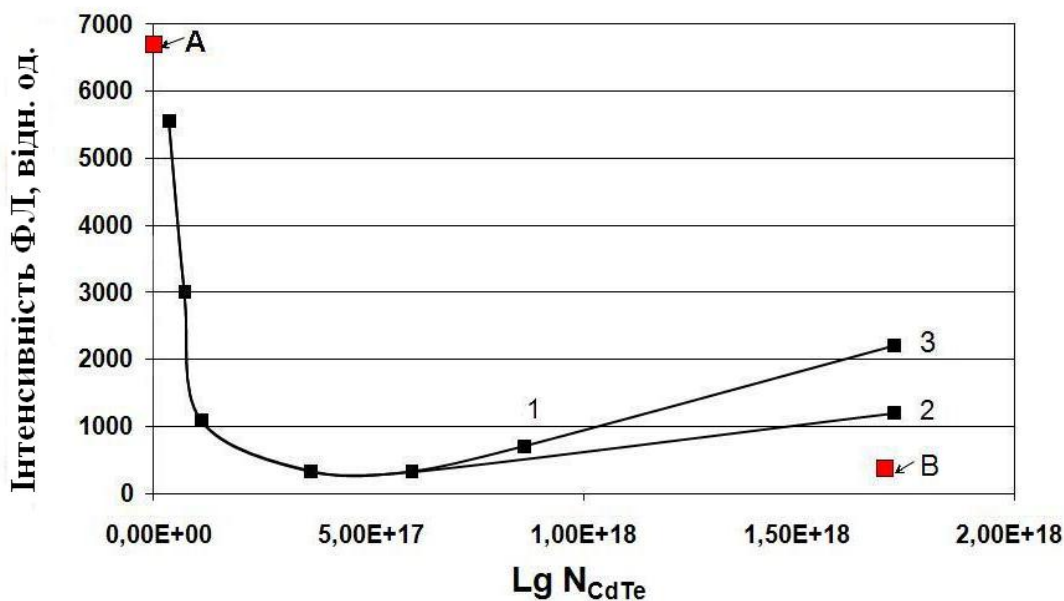


Рис. 2. Залежність інтенсивності ФЛ структури ПК – НК CdTe від кількості осаджених НК CdTe.

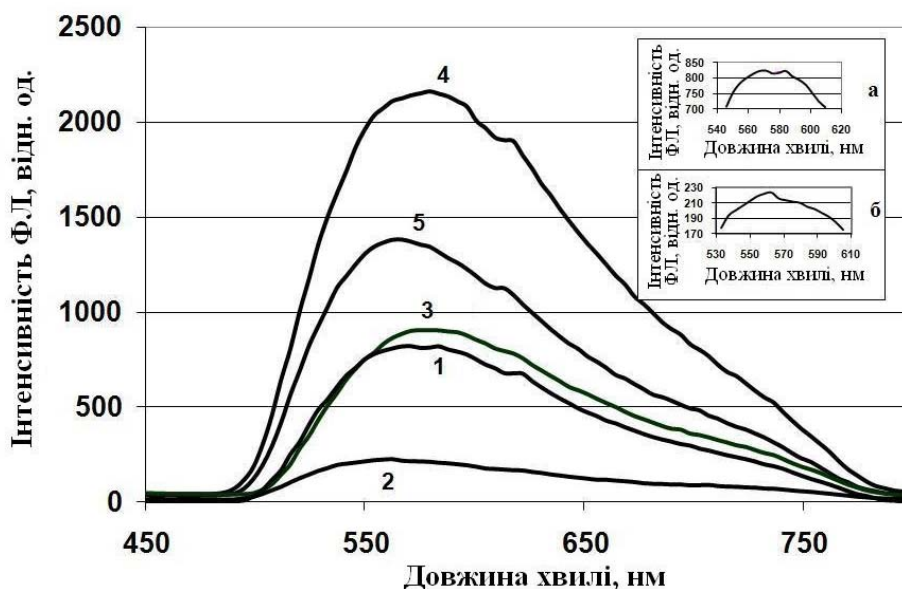


Рис. 3. Спектри ФЛ системи ПК – НК CdTe при N_{CdTe} (НК/см²) 1 – $1 \cdot 10^{17}$; 2 – $3,6 \cdot 10^{17}$, 3 – $8,6 \cdot 10^{17}$, 4 і 5 – $1,7 \cdot 10^{18}$. Вставки: а – форма піка кривої 1, б – форма піка кривої 2.

У вузькому діапазоні N_{CdTe} від $3 \cdot 10^{17}$ НК/см² до $5 \cdot 10^{17}$ НК/см², коли інтенсивність ФЛ ПК і НК CdTe стають порівнянними, спектр системи визначається сумою смуг ПК і НК CdTe (вставка б), а при $N_{CdTe} 6 \cdot 10^{17}$ НК/см² він за інтенсивністю і спектральним складом збігається зі спектром колоїдного розчину НК CdTe (рис. 1, кр. 2). Останнє свідчить про те, що матриця ПК не впливає на структуру і оптичні властивості НК CdTe.

Спектри ФЛ 3 і 4 на рис. 3 отримали при додаванні в колоїдний розчин відповідно 1% і 5% ізопропілового спирту, що призводить до зрушення λ_{max} в довгохвильову область на 15 нм і 20 нм і розширення спектральної смуги на рівні $\frac{1}{2}$ піка на 140 нм і 150 нм відповідно. Така зміна смуги випромінювання свідчить про те, що процес седиментації в присутності ізопропілового спирту супроводжується збільшенням розміру часток CdTe (це видно із

потемніння поверхні), а також до збільшення їхнього розкиду за розміром. Введення в розчин НК CdTe етилового спирту, що поліпшує змочуваність поверхні матриці ПК, супроводжується меншим зрушенням λ_{\max} в довгохвильову область (рис. 3, кр. 5). Розширення спектральної лінії випромінювання практично не спостерігається, тобто седиментація в присутності етилового спирту не супроводжується істотною зміною розмірів НК CdTe.

ВИСНОВКИ

1. У композитній системі, яка складається з ПК з середнім розміром пор 2,5 мкм і НК CdTe із середнім розміром частинок 5 нм, і відрізняється тим, що кожен з компонентів має ФЛ з великою різницею інтенсивностей і різним положенням λ_{\max} , при концентраціях, осаджених з колоїдного розчину НК CdTe $0 \leq N_{\text{CdTe}} \leq 3 \cdot 10^{17}$ НК/см², спектр ФЛ композитної системи визначається більш інтенсивною смугою випромінювання ПК. У вузькому діапазоні N_{CdTe} від $3 \cdot 10^{17}$ НК/см² до $5 \cdot 10^{17}$ НК/см² смуги ФЛ ПК і НК CdTe накладаються одна на одну. Визначили граничну $N_{\text{CdTe}} = 6 \cdot 10^{17}$ НК/см², при якій внаслідок заповнення пор і певною мірою покриття поверхні матриці, ФЛ композитної системи стає повністю ідентичною до спектра випромінювання НК CdTe, що свідчить про те, що ПК матриця не впливає на структуру і ФЛ властивості НК CdTe.

2. Спостерігається розширення смуги ФЛ композитної системи і розщеплення її піка на дві підсмуги в області N_{CdTe} ($7 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{17}$) НК/см², що пов'язане із заповненням пор в ПК рідким дисперсійним середовищем колоїдного розчину, яке змінює стан поверхні нанокристалів Si в ПК, створюючи нові центри поверхневої випромінювальної рекомбінації. Це призводить до зміни форми піка смуги ФЛ ПК.

3. Осадження НК CdTe з колоїдного розчину НК CdTe, в який додавався ізопропіловий спирт в концентрації від 1% до 5%, призводить до збільшення інтенсивності випромінювання, розширення смуги випромінювання і зрушення λ_{\max} в довгохвильову область, що пов'язано зі збільшенням діаметра нанокристалів CdTe і збільшення їх розкиду за розмірами. При використанні в якості добавки етилового спирту ці ефекти значно менш виражені.

4. Впровадженням в пористу поверхню НК CdTe створена міцна стабільна структура. ФЛ композитної системи ПК – НК CdTe може мати набір спектрів в результаті зміни концентрації НК CdTe і введення в колоїдний розчин ізопропілового або етилового спирту. Очевидно, що варіювання властивостей ПК і колоїдних розчинів НК CdTe шляхом технологічних прийомів дозволить в широкій області управляти фізичними властивостями даної композитної системи.

G.A. Pashchenko, L.I. Trishchuk, O.A. Kapush

**PHOTOLUMINESCENCE OF NANOCRYSTALLINE CdTe,
INTRODUCED INTO POROUS SILICON**

A method of colloidal synthesis of monodisperse nanocrystals (NC) with high stability, narrow bands of photoluminescence (PL) and high quantum yield has been developed. The process of colloidal synthesis took place at room temperature and for the passivation of NC used a variety of surfactants. The surface of NC CdTe was modified by introducing them into a matrix, organic or crystalline. In our case, the matrix was porous Silicon (PS), that is a composite structure was formed on the basis of the matrix and NC semiconductor. Nanocomposite structures of PS – NC CdTe were obtained by introducing colloidal solutions of NC CdTe into the solid matrix of PS and subsequent processing at a certain temperature regime. The photoluminescent properties of a composite system in which the matrix is microcrystalline PS and the second component is NC CdTe deposited from a colloidal solution of NC CdTe have been studied. The peculiarity of this system is that both components have PL of different intensities. The large difference in PL intensities and different positions of the radiation bands allowed, comparing the PL spectra of the colloidal solution of NC CdTe, PS and NC CdTe – PS at different stages of introduction of CdTe nanoparticles into the porous Silicon surface, to identify the interaction and mutual influence of the two constituent materials. The main disadvantages of the method are its relative novelty, which leads to the need for empirical selection of some parameters of the synthesis. The planned change of properties of PS and colloidal solutions of NC CdTe by variation of technological methods of synthesis and processing methods will allow to control the physical properties of this composite system and use it to develop new principles of design and creation of new generation sensor devices.

Keywords: cadmium telluride, porous silicon, nanoparticles, colloidal solution, photoluminescence, composite systems.

1. Tang Z., Kotov N., Giersig M. Spontaneous Organization of Single CdTe Nanoparticles into Luminescent Nanowires. *Science*. 2002. **297** (5579). P. 237-240.
2. Gao M., Lesser C., Kerstein S. et al. Electroluminescence of different Colors from Polycation/CdTe Nanocrystal Self-assembled Films. *J. Appl. Phys.* 2000. **87** (5). P. 2297-2302.
3. Малашенко Н.В., Стрельцов Е.А., Кулак А.И. Электрохимическое осаждение наночастиц PbSe и CdSe в порах анодного оксида алюминия из диметилсульфоксидных электролитов / теория и эксперимент. *Химия*. 2012. **48** (2). P. 107-110.
4. Kapush O.A., Trishchuk L.I., Tomashik V.N., Tomashik Z.F., Boruk S.D. Effect of Solvent Nature on the Stability of Highly Dispersed and Nanosized Cadmium Telluride. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. **58** (10). P. 1166-1171.
5. Kapush O.A., Trishchuk L.I., Tomashik V.N., Tomashik Z.F. Effect of Thioglycolic Acid on the Stability and Photoluminescence Properties of Colloidal Solutions of CdTe Nanocrystals. *Inorganic Materials*. 2014. **50** (1). P. 13-18.
6. Kapush O.A., Trishchuk L.I., Tomashik V.N., Tomashik Z.F., Boruk S.D., Zynnyuk O.V. Preparation of concentrated monodisperse colloidal solution of CdTe nanocrystals. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. **60** (10). P. 1258-1262.
7. Kapush O.A., Trishchuk L.I., Tomashik V.N., Tomashik Z.F., Budzulyak S.I., Boruk S.D., Ermakov V.N., Demchina L.A. Effect of medium pH on an optical Properties of CdTe Nanocrystals at Colloidal Synthesis and Postsynthetic Treatment. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. **61** (5). P. 581-587.
8. Томашик В.Н., Трищук Л.И., Капуш О.А., Томашик З.Ф., Корбутяк Д.В., Будзуляк С.И., Борковская Л.В., Корсунская Н.Е. Формирование наноструктурированных объектов на поверхности полупроводников типа A²B⁶ методами химического травления и коллоидного синтеза, в кн.: *Наноразмерные системы и материалы: исследования в Украине*. Київ: Академперіодика. 2014. С. 219-225.
9. Томашик В.Н., Трищук Л.И., Капуш О.А., Томашик З.Ф., Окрепка Г.М., Корбутяк Д.В., Будзуляк С.И. Разработка новых эффективных методов синтеза наноразмерных кристаллов полупроводников типа A^{II}B^{VI} и внедрение в твердотельные матрицы для создания высокоэффективных светоизлучающих устройств, в кн.: *Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства*. Київ: Академперіодика. 2016. С. 133-145.
10. Kalem S. Optical and Structural Investigation of Stain-etched Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 1995. **87** (17). P. 2551-2553.
11. Юзова В.А., Семенова О.В. Получение и исследование кремниевых наноструктур. *Вестник Краснодарского гос. Технического университета. Техническая физика*. 2003. С. 83-88.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
41, проспект Науки,
03680 Київ, Україна
E-mail: trishchukli@ukr.net

Отримано 01.09.2021