

УДК 538.945

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ СТРУКТУР МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНІЮ З ШАРАМИ SiO_2 ТА НАНОКРИСТАЛАМИ CdS

Д. т. н. Л. А. Карачевцева¹, д. х. н. С. Я. Кучмій², д. х. н. О. Л. Строук²,
к. т. н. О. О. Литвиненко¹, к. х. н. О. Є. Раєвська², к. х. н. Г. Я. Гродзюк²,
О. Ю. Колесник¹, О. Й. Стронська¹

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАНУ,

²Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАНУ

Україна, м. Київ

lakar@isp.kiev.ua

Виготовлено структури макропористого кремнію з шаром оксиду кремнію товщиною 7—30 нм на поверхні макропор та нанокристаллами CdS . Визначено напруженість електричного поля на границі «макропористий кремній–нанопокриття» на основі вимірювань спектрів ІЧ-поглинання. Встановлено, що максимальна інтенсивність фотолюмінесценції відповідає максимуму напруженості локального електричного поля.

Ключові слова: фотолюмінесценція, макропористий кремній, нанокристали CdS .

В даний час спостерігається значний інтерес до напівпровідникових світловипромінюючих нанокристалів на основі сполук A^2B^6 . У попередніх аналогічних дослідженнях важливим моментом було підключення квантових точок до джерела напруги. Це ускладнення було подолане застосуванням тонких напівпровідникових шарів, що оточують нанокристали. В даній роботі для розробки світловипромінюючих елементів запропоновано структури макропористого кремнію з нанопокриттям SiO_2 та нанокристаллами CdS . Доцільність розробки визначається дешевими технологіями синтезу колоїдних напівпровідникових нанокристалів [1], формування структур макропористого кремнію [2] та виготовлення світловипромінюючих елементів на основі наносистеми «макропористий кремній – нанопокриття» [3]. Це дозволить одержати повністю неорганічні багатобарвні світлодіоди, активні елементи інтегральних кремнієвих нанофотонних схем для поліпшення моніторингу довкілля, для використання в медицині та промисловості. Для розробки ефективних світловипромінюючих елементів було виготовлено та досліджено структури макропористого кремнію з шаром оксиду кремнію товщиною 7, 15 та 30 нм на поверхні макропор та нанокристаллами CdS ; проведено порівняльний аналіз окислених структур макропористого кремнію з поверхневими нанокристаллами CdS , наночастинок CdS на кремнієвій підкладці та кремнієвої підкладки на основі вимірювань спектрів ІЧ-поглинання; визначена напруженість електричного поля на границі «макропористий кремній – нанопокриття»; досліджено вплив локального електричного поля на границі Si та шару SiO_2 на фотолюмінесценцію наночастинок CdS в поліетиленіміні на поверхні окислених структур макропористого кремнію

Наночастинки CdS розміром 1,8—2 нм були осажені на структури макропористого кремнію з шаром оксиду кремнію товщиною 7—30 нм з колоїдного розчину в поліетиленіміні. Спектри поглинання наночастинок CdS , осажених на кремнієву підкладку з колоїдного розчину в поліетиленіміні (рис.1), повторюють смуги поглинання на Si-Si та Si-O зв'язках, вимірюваних на кремнієвій підкладці, тобто не вносять в спектр поглинання додаткових смуг. В короткохвильовій області спектру виявлено осциляції поглинання з великою амплітудою, які можуть бути пов'язані як з розсіюванням електронів на поверхні кремнієвої підкладки з наночастинками при русі електронів в сильному електричному полі гетеропереходу «кремній — нанопокриття» [1—3], так і з розсіюванням фотонів.

Спектри ІЧ-поглинання окислених структур макропористого кремнію з покриттям із наночастинок CdS в поліетиленіміні та оксидом товщиною 7, 15 та 30 нм наведено на рис. 2. Поглинання світла найбільш істотне в спектральній області Si-O -, Si-H -, O-H -зв'язків і органічних сполук. Осциля-

ції з'являються при товщині оксиду 15 та 30 нм; амплітуда осциляцій для оксиду товщиною 30 нм більша в області Si–O–Si-зв'язків і менша в області Si–O-зв'язків у порівнянні з оксидом товщиною 15 нм. Спектри ІЧ-поглинання окислених структур макропористого кремнію з покриттям із наночастинок CdS в поліетиленіміні та оксидом товщиною 15 та 30 нм мають інтенсивні TO- (1086 см^{-1}) та LO- (1256 см^{-1}) фонові піки. Виміряно також піки поглинання органічними сполуками – 1447, 1646 та 1880 см^{-1} , які наведено на рис. 2.

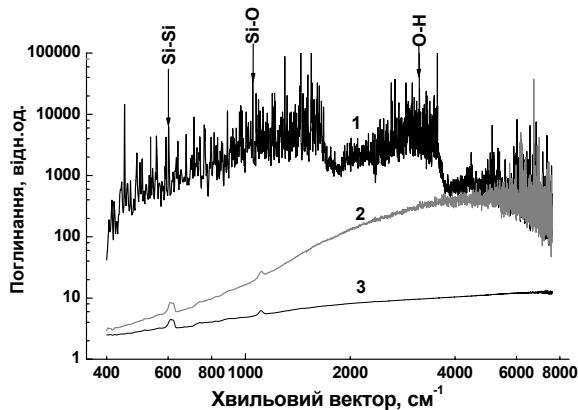


Рис. 1. Спектри поглинання структур макропористого кремнію з поверхневими нанокристаллами CdS (1), наночастинок CdS на кремнієвій підкладці (2) та кремнієвої підкладки (3)



Рис. 2. Фрагмент спектрів ІЧ-поглинання окислених структур макропористого кремнію з покриттям із наночастинок CdS та оксидом товщиною 15 нм (1) та 30 нм (2)

Осциляції поглинання в області поверхневих станів (рис. 1 та 2) пояснено резонансним розсіюванням в сильному електричному полі електронів домішковими станами на поверхні макропор з різницею між двома резонансними енергіями, яка дорівнює сходінці Ваньє-Штарка $\Delta E = Fa$ [2, 3], де F — напруженість електричного поля; a — постійна ґратки кремнію. Напруженість електричного поля змінюється від $2 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^5$ В/см при зміні різниці хвильових векторів між максимумами осциляцій від 10 до 200 см^{-1} і досягає максимальної величини ($4 \cdot 10^5$ В/см) для структур макропористого кремнію з покриттям із наночастинок CdS в поліетиленіміні та оксидом товщиною 7 та 15 нм.

Спектри фотолюмінесценції наночастинок CdS. Колоїдним наночастинок CdS-поліетиленіміну притаманна широка смуга фотолюмінесценції ($\Gamma_{\text{ФЛ}} \approx 0,5$ еВ) в діапазоні 2—3 еВ з нечітко вираженим максимумом при 2,45—2,65 еВ. Смуги фотолюмінесценції (ФЛ) колоїдних наночастинок CdS-поліетиленіміну характеризуються складною формою, яка залежить від умов синтезу та пост-синтезної обробки колоїдів, а також від довжини хвилі світла збудження, і може бути описана комбінацією 2-3 гаусівських кривих. Смуги фотолюмінесценції такого типу відносяться до випромінювальної електрон-діркової рекомбінації за участю носіїв заряду, захоплених поверхневими пастками наночастинок. Значна спектральна ширина смуг фотолюмінесценції обумовлена існуванням розподілу відстані між парами різнойменних зарядів, що перебувають локалізованими в «глибоких» пастках, причому, чим коротшою є відстань, тим більшою є енергія кванта фотолюмінесценції. Слід зазначити, що для наночастинок розміром 1,8 нм розподіл відстаней не може бути значним і обмежений, скоріш за все, декількома міжплощинними відстанями. Результати досліджень кінетики згасання фотолюмінесценції свідчать про зниження швидкості випромінювання із зниженням енергії кванта фотолюмінесценції, що відповідає зазначеній моделі випромінювальної рекомбінації.

На рис. 3 наведено спектральні залежності інтенсивності фотолюмінесценції ($I_{\text{ФЛ}}$) кремнієвих підкладок та структур макропористого кремнію з нанопокриттям CdS в поліетиленіміні товщиною 150 нм, зареєстровані при товщині оксиду 7, 15 та 30 нм. Довгохвильовий максимум 2,6 еВ в спектрах ФЛ кремнієвої підкладки з нанопокриттям оксиду кремнію та нанокристалів CdS в поліетиленіміні має зсув у 0,1 еВ у порівнянні з водним колоїдним розчином CdS-поліетиленімін (2,7 еВ), що свідчить про збільшення відстані між парами різнойменних зарядів, які перебувають локалізованими в «глибоких» пастках. В той же час для структур макропористого кремнію з оксидом товщиною 7, 15 та 30 нм та нанокристаллами CdS в поліетиленіміні максимум фотолюмінесценції 2,7 еВ (рис. 3, криві 4—6) співпадає з відповідними даними для водного колоїдного розчину CdS-поліетиленімін.

На рис. 4 наведено залежність максимальної інтенсивності фотолюмінесценції (крива 1) та напруженості електричного поля (крива 2) структур макропористого кремнію з нанопокриттям CdS від товщини оксиду після нанесення нанопокриття CdS в поліетиленіміні товщиною 150 нм. З рисунку видно, що максимальну інтенсивність фотолюмінесценції, її відношення до фотолюмінесценції кремнієвих підкладок було одержано для товщини оксиду 7 нм при максимальному значенні напруженості локального електричного поля.

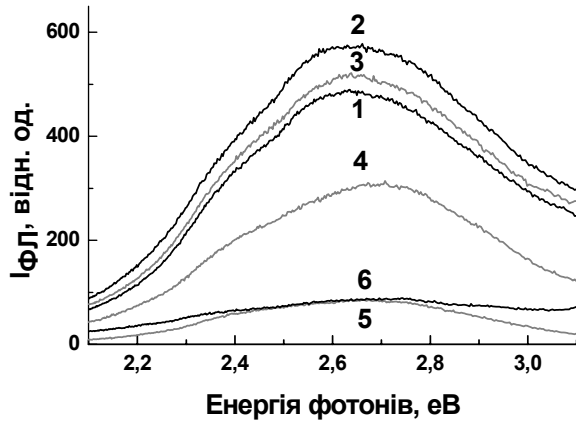


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції кремнієвих підкладок (криві 1—3) та структур макропористого кремнію з нанопокриттям CdS в поліетилені міні (криві 4—6), зареєстровані при товщині оксиду 7 нм (1, 4), 15 нм (2, 5) та 30 нм (3, 6)

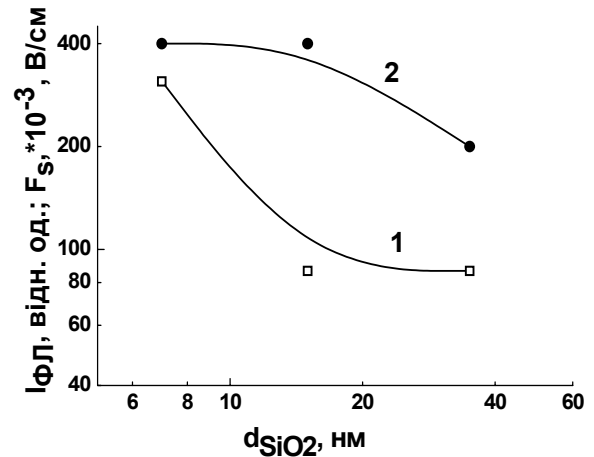


Рис. 4. Залежність максимальної інтенсивності фотолюмінесценції ($I_{\text{ФЛ}}$) та напруженості електричного поля F_s (2) структур макропористого кремнію з нанопокриттям CdS від товщини оксиду

Через 2—3 тижні після нанесення нанопокриття CdS товщиною 150 нм інтенсивність фотолюмінесценції зменшується в 40 разів для структур без оксиду і в 12 разів — для структур макропористого кремнію з нанопокриттям CdS та оксидом товщиною 5 нм, що свідчить про суттєвий вплив на неї процесів на границі «оксид — нанопокриття CdS».

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Karachevtseva L., Onyshchenko V., Sachenko A. Photocarrier transport in 2D macroporous silicon structures // *Opto-Electronics Review*.— 2010.— Vol. 18, N 4.— P. 394—399.
2. Karachevtseva L. A., Kuchmii S. Ya., Konin K. P. et al. Room temperature Wannier–Stark effect in 2D macroporous silicon structures with nanocoatings // *Chemistry, Physics and Technology of Surface*.— 2011.— Vol. 2, N 2.— P. 105—113.
3. Karachevtseva L., Kuchmii S., Lytvynenko O. et al. Oscillations of light absorption in 2D macroporous silicon structures with surface nanocoatings // *Applied Surface Science*.— 2011.— Vol. 257, N 8.— P. 3331—3335.

L. A. Karachevtseva, S. Ya. Kuchmii, O. L. Stroyuk, O. O. Lytvynenko, O. Ye. Rayevska, G. Ya. Grodzyuk, O. Yu. Kolesnyk, O. J. Stronska

Photoluminescence of macroporous silicon structures with SiO₂ layers and CdS nanocrystals.

Macroporous silicon structures with a 7—10 nm thick silicon oxide layer on the macropore surface and CdS nanocrystals has been fabricated. Electrical field intensity on the «macroporous silicon-nanocoating» boundary was obtained using IR absorption spectra. It has been determined, that the maximal photoluminescence intensity corresponds to maximum of a local electric field.

Keywords: *photoluminescence, macroporous silicon, CdS nanocrystals.*