

С.І. Будзуляк¹, Л.А. Демчина¹, В.М. Єрмаков¹, О.А. Капуш¹, Д.В. Корбутяк¹,
В.М. Томашик¹, З.Ф. Томашик¹, Л.І. Тріщук¹, С.Д. Боруць²

Фотолюмінесцентні властивості НК CdTe в колоїдних розчинах та полімерних плівках

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна, тел./факс: (044) 525-57-55,
²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, Україна, 58012
e-mail: savchuk-olja@rambler.ru

Методом колоїдного синтезу отримано нанокристали кадмій телуриду у водних середовищах з використанням стабілізаторів і промоторів, та проведена їх подальша інкорпорація у полімерні плівки. Показано, що використання кополімеру вінілацетат-акрилату як матеріалу матриці для інкорпорації НК CdTe з колоїдних розчинів дозволяє отримати стійкі в часі нетоксичні наногетерогенні плівкові структури, що характеризуються задовільним значенням величини квантового виходу фотолюмінесценції. Проаналізовані фотолюмінесцентні характеристики досліджуваних матеріалів.

Ключові слова: кадмій телурид, нанокристал, кополімер вінілацетат-акрилат, спектри фотолюмінесценції, квантовий вихід фотолюмінесценції.

Стаття постуила до редакції 23.10.2015; прийнята до друку 15.12.2016.

Вступ

Дослідження напівпровідникових структур, в яких спостерігаються квантово-розмірні ефекти при зменшенні розміру структурних елементів є одним із важливих напрямків сучасної фізики, який інтенсивно розвивається. Оптичні, магнето- й електрооптичні властивості таких середовищ значною мірою визначаються ефектами розмірного квантування носіїв заряду у нанокристалах (НК). Ця особливість надає нульмірним структурам властивостей, які недосяжні для об'ємних кристалів, і відкриває перспективи їх практичного застосування в приладах оптоелектроніки, лазерної техніки, а також в якості основи для виробництва надмініатюрних світлодіодів, джерел білого світла, нелінійно-оптичних пристроїв, фоточутливих і фотогоальванічних пристроїв. [1-3].

У більшості випадків спектр фотолюмінесценції (ФЛ) напівпровідникових нанокристалів визначається лише міжзонними переходами, широко описаними в літературі [4-6]. Тим не менш у спектрах люмінесценції нанокристалів халькогенідів кадмію може спостерігатися люмінесценція з участю рівнів, що асоціюються з дефектами [7]. При цьому варто зазначити, що формування тих чи інших дефектів кристалічної структури суттєво залежить від методу отримання

НК. Внаслідок наявності дефектів поблизу дна зони провідності та стелі валентної зони формуються локальні стани, що, в свою чергу, у значній мірі впливає на оптичні властивості досліджуваних систем, оскільки при зменшенні просторових розмірів напівпровідника і локалізації носіїв електронного збудження зменшується вклад власного поглинання та зростає вклад в поглинання та фотолюмінесценцію локальних станів. Низькоенергетичні електронні збудження та механізм їх локалізації визначають комплекс радіаційних, оптичних і люмінесцентних властивостей напівпровідників [8].

Типові спекти ФЛ напівпровідникових НК, отриманих методами колоїдної хімії, характеризуються невеликою напівшириною (порядка десятків нанометрів). Уширення смуг ФЛ зумовлене дисперсією частинок за розмірами. При цьому широкий спектр поглинання (від ближнього ультрафіолету до дальньої червоної області) дозволяє використовувати одне джерело збудження для декількох зразків з різними розмірами частинок. Перенесення даних нанокристалів на пористі матриці або їх інкорпорація у полімерні плівки розширює можливості керування формою спектру і дозволяє у перспективі створювати матеріали з наперед заданими оптичними та

іншими важливими для практичного застосування, властивостями [9-11].

Таким чином у колоїдних напівпровідникових НК є ряд переваг, що відрізняють їх від інших квантово-розмірних структур подібного роду. Проте широке застосування даних матеріалів в сучасних нанотехнологіях та недосконалість відомих методик їх отримання вимагає постійної оптимізації існуючих та розробки нових науково обґрунтованих методик отримання колоїдних розчинів та тонких плівок на основі сполук типу $A^{II}B^{VI}$, зокрема НК CdTe, придатних для використання при виготовленні оптоелектронних приладів для наноелектроніки.

В даній роботі показано, що використання кополімеру вінілацетат-акрилату у якості полімерної матриці для інкорпорації високолюмінесцентних НК CdTe є перспективним методом для

виробництва готових для застосування напівпровідникових оптоелектронних приладів та структур, отриманих у вигляді колоїдних розчинів, методом низькотемпературного синтезу.

I. Методика експерименту

НК CdTe були синтезовані методом низькотемпературного ($T=25^{\circ}C$) колоїдного синтезу в напівперіодичному реакторі повного змішування в присутності тіоглікової кислоти (ТГК) як стабілізатора та, додатково, етиленгліколю (ЕГ) як промотора стабілізації. Деіонізована вода застосовувалася в якості дисперсійного середовища. Концентрації вихідних речовин та умови синтезу наведено у табл. 1.

Table 1

No	Precursors				Value f ion concentration $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$	The time of synthesis, min.	The time of synthesis exposure, days
	CdI ₂ , mol	H ₂ Te, mol	ТГК, mol	ЕГ, %			
1	2×10^{-3}	2.49×10^{-4}	5.7×10^{-3}	0	8:1	2	7
2				10			

Для формування плівкових структур змішували 51,5 % водний розчин кополімеру вінілацетат-акрилату (густина-10-70 мПа.с, розмір частинок 190-250 нм) із досліджуваними колоїдними розчинами НК CdTe у співвідношенні 3:1, наносили на скляну підкладку та витримували при температурі 30°C впродовж 5 годин за відсутності освітлення (мінімальна температура утворення плівок кополімеру +5°C). Зважаючи на те, що НК CdTe, синтезовані за даною методикою, характеризуються наявністю на їх поверхні негативного заряду [12], осадження наногетерогенних плівкових структур, сформованих на їх основі, проводили на скляні підкладки з нейтральним та позитивним зарядом поверхні. Теоретично можна припустити, що їх осадження на позитивно зарядженні підкладки дозволить отримати плівкові структури, що характеризуються значно кращою адгезійною здатністю до матеріалу підкладки, ніж за умови використання підкладки з нейтральним зарядом поверхні.

Контроль оптичних властивостей синтезованих запропонованим нами способом НК CdTe та плівкових структур на їх основі проводився за допомогою дослідження спектрів фотолюмінесценції. Збудження ФЛ здійснювалося діодним лазером з довжиною хвилі 405 нм і потужністю 30 мВт. Спектри ФЛ реєструвалися за допомогою автоматизованої установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного охолоджуваним фотомножувачем ФЭУ-100. При дослідженні плівкових структур для порівняння знімали характеристики підкладок та кополімеру, осадженого на

підкладки без НК CdTe. Спектри ФЛ вимірювали при кімнатній температурі.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Синтезовані нанодисперсії мають ряд відмінностей в залежності від природи та співвідношення вихідних компонентів (CdI₂, H₂Te, стабілізатор, промотор і т.д.). Аналіз літературних даних показує [1, 13, 14], що контролювати розміри утворених частинок кадмій телуриду та їх розкид за розмірами можна шляхом зміни співвідношення концентрацій $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$ в реакційному середовищі. Вихідна концентрація Cd^{2+} -іонів задається як початкова умова експерименту та є сталою величиною, а концентрація Te^{2-} -іонів змінюється шляхом зміни тривалості синтезу та сили струму, відповідно до закону Фарадея (необхідний для синтезу нанокристалів кадмій телуриду газоподібний H₂Te одержують електрохімічно у гальваностатичній кварцевій комірі). Відносне зменшення співвідношення $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$ шляхом збільшення тривалості синтезу дозволяє отримати частинки певного, наперед заданого, розміру, а за умови проведення процесу електролізу при різних значеннях сили струму можна отримати НК із заданими ФЛ властивостями – певним співвідношенням інтенсивностей екситонної ФЛ та ФЛ через поверхневі рівні. В даній роботі досліджено властивості колоїдних розчинів НК CdTe, отриманих при співвідношенні $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}] = 8:1$, а також НК,

інкорпорованих у плівки кополімеру вінілацетат-акрилату.

На рис. 1 наведено нормовані спектри ФЛ НК CdTe, стабілізованих індивідуально ТГК (рис. 1, I) та ТГК з додаванням ЕГ як промотора стабілізації

(рис. 1, II) безпосередньо після завершення синтезу (а) та через 7 днів витримки (б), а також інкорпорованих у плівки кополімеру вінілацетат-акрилату (в).

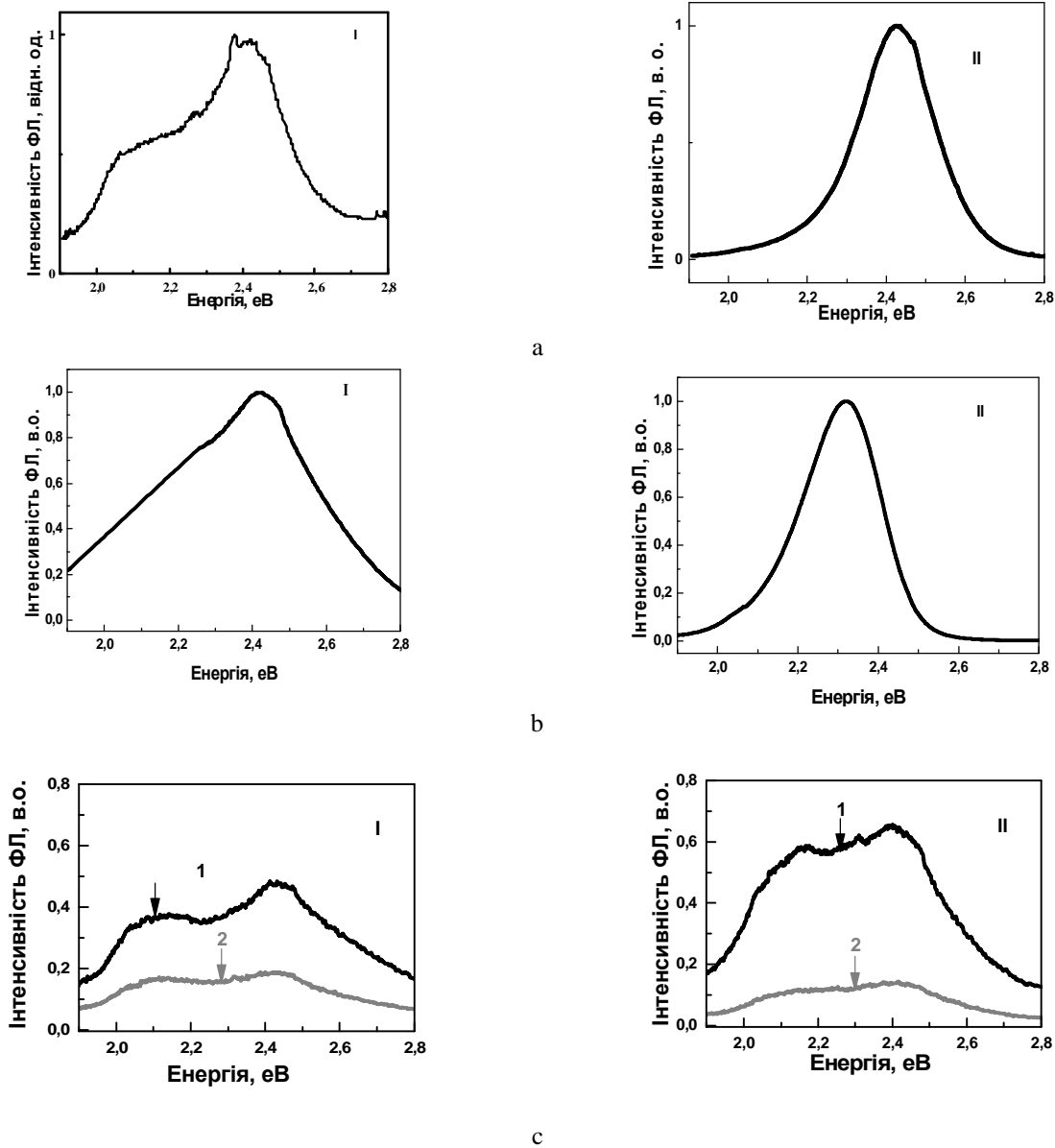


Fig. 1. PL spectra of NC CdTe, stabilized individually THC (Fig. 1, I) and THC with the addition of EG as stabilizing promoter (Fig. 1 second) immediately after synthesis (a) and 7 days of exposure (b) and incorporated in vinyl acetate copolymer film-acrylate (c) and deposited on the substrate with the neutral (1) and positive (2) surface charge.

З рис.1 видно, що максимум спектру ФЛ колоїдних розчинів НК CdTe безпосередньо після завершення синтезу (рис.1, а) дещо зміщений в низькоенергетичну область в порівнянні з відповідним максимумом спектру ФЛ для розчинів після 7 днів витримки (рис.1, б), що свідчить про те, що в розчині відбуваються процеси доутворення (дозрівання) НК які приводять до збільшення розмірів НК за нашими оцінками від $d_1=2,52$ нм до $d_2=3,1$ нм. Тому синтезовані розчини витримували 7 днів при температурі 18-20°C для дозрівання частинок, після чого проводили подальші дослідження.

Спектр ФЛ НК CdTe/ТГК (рис. 1, а I, б I) є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації, зумовлених анігіляцією екситонів та рекомбінацією через поверхневі рівні, створені дефектами. Спектр ФЛ НК CdTe/ТГК являє собою смугу, яка виникає в результаті перекривання двох індивідуальних смуг свічення, локалізованих у двох областях видимого діапазону. У високоенергетичній області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, а в низькоенергетичній – смуга, пов'язана із дефектними станами. Колоїдний розчин

НКCdTe/ТГК містить велику кількість частинок різного розміру, в результаті чого розмірний зсув лінії є неоднорідно уширеним.

Спектр ФЛ НК CdTe/ТГК, отриманих при використанні ЕГ як промотора ТГК являє собою відносно вузьку смугу, пов'язану з екситонним механізмом рекомбінації або рекомбінацією електронів, розміщених на мілких центрах рекомбінації, з дірками у валентній зоні, тобто має місце люмінесценція, обумовлена рекомбінаційними процесами в об'ємі нанокристалу (рис. 1, а II, б II). Таким чином аналіз отриманих спектрів ФЛ дозволяє зробити висновок, що використання ЕГ як промотора ТГК дозволяє зменшити дефектність та розкид за розмірами отриманих частинок кадмії телуриду. Гідроксильні групи етиленгліколю конкурують з молекулами тіоглікової кислоти в процесі модифікування поверхні НК CdTe, та створюють тим самим більш щільний ізолюючий шар навколо частинки і збільшують ступінь стабілізації за рахунок електричного та стеричного факторів.

З рис. 1, в. видно, що в обох випадках спектри ФЛ НК CdTe, інкорпорованих у плівки кополімеру вінілацетату-акрилату складаються з двох широких смуг в областях 496-539 нм (2,3-2,5 еВ) та 564-620 нм (2,0-2,2 еВ). Смуги, розміщені в короткохвильовій частині спектру, обумовлені екситонними переходами в НК, що і пояснює той факт, що вони характеризуються більшою інтенсивністю та меншою напівшириною випромінювання, ніж смуги, розміщені в довгохвильовій області.

Існування смуг ФЛ в низькоенергетичній частині спектру пояснюється впливом поверхневих дефектів, які проявляють себе як рівні захоплення в середині забороненої зони.

Положення максимумів ФЛ в обох випадках співпадають, з чого можна судити про однотипність структур, що утворюються. Проте за умови використання ЕГ як промотора ТГК інтенсивність ФЛ помітно збільшується.

Також з рис. 1 видно, що в обох випадках інтенсивність ФЛ отриманих наноструктур, осаджених на підкладки з нейтральним зарядом поверхні (рис. 1в, криві 1) в декілька разів перевищує інтенсивність ФЛ наноструктур, осаджених на підкладки з позитивним зарядом поверхні (рис. 1в, криві 2). В результаті того, що отримані методом колоїдного синтезу НК CdTe характеризуються наявністю на їх поверхні негативного заряду в процесі їх осадження на позитивно заряджені скляні підкладки, відбувається зміна оптичних властивостей системи, зокрема, зменшення інтенсивності та квантового виходу ФЛ. Можливо це відбувається в зв'язку з тим, що оточуючий негативний заряд НК створює пасиваційні позитивні заряди на поверхні НК, які є безвипромінювальними каналами рекомбінації.

Робота містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України за конкурсним проектом № Ф64/37-2015.

Висновки

1. В колоїдних розчинах НК CdTe під час витримки при температурі 18-20°C впродовж 7 днів відбуваються процеси доутворення (дозрівання) НК які приводять до збільшення розмірів НК за нашими оцінками від $d_1=2,52$ нм до $d_2=3,1$ нм.

2. Використання кополімеру вінілацетат-акрилату як матеріалу матриці для інкорпорації НК CdTe з колоїдних розчинів дозволяє отримати нетоксичні наногетерогенні плівкові структури, оптичні властивості яких залишаються практично незмінними протягом 1 року. При цьому використання даного полімеру дає можливість знизити собівартість отриманих структур у порівнянні із описаними в літературі за рахунок використання відносно дешевого матеріалу, що виробляється у промисловості великотонажними партиями.

3. В результаті проведених досліджень встановлено, що для інкорпорації в плівки кополімеру вінілацетат-акрилату з колоїдних розчинів доцільно використовувати НК CdTe, стабілізовані ТГК із використанням ЕГ як промотора стабілізації, який дозволяє зменшити дефектність та розкид за розмірами отриманих частинок кадмії телуриду, а осадження отриманих наногетерогенних плівкових структур проводити на підкладки з нейтральним зарядом поверхні.

Будзуляк С.І. – старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, кандидат фізико-математичних наук;

Демчина Л.А. – старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, кандидат фізико-математичних наук;

Єрмаков В.М. – старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, кандидат фізико-математичних наук;

Капуш О.А. – науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, кандидат хімічних наук;

Корбутяк Д.В. – завідувач відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, професор, доктор фізико-математичних наук;

Томашик В.М. – завідувач відділу фізичної хімії напівпровідників ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, професор, доктор хімічних наук;

Томашик З.Ф. – старший науковий співробітник відділу фізичної хімії напівпровідників ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, кандидат хімічних наук;

Тришук Л.І. – старший науковий співробітник відділу фізичної хімії напівпровідників ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, кандидат фізико-математичних наук;

- [1] M. Voroncova, V. Skobeyeva, V. Smitnina, Zhurnal fizichnih doslidzhen' 8(1), 89 (2004).
- [2] V.I. Fediv, Buk. Med. Herald 18(4), 187 (2014).
- [3] U. Resch Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere, Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, Nature methods, 5(9), 763 (2008).
- [4] T. Inoshita, H. Sakaki. Physica B: Condens. Matter 227, 373 (1996).
- [5] U. Bockelmann, T. Egeler. Phys. Rev. B 46(15) 574 (1992).
- [6] A.V. Fedorov, A.V. Baranov, I.D. Rukhlenko, T.S. Perova, K. Berwick. Phys. Rev. B 76, 045 332 (2007).
- [7] T. Orii, S. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari, T. Arai. J. Phys.: Condens. Matter. 14, 9743 (2002).
- [8] S.V. Rempel', A.D. Levin, A.Ju. Sadagov, A.A. Rempel', Fizika tverdogo tela 57(6), 1087 (2015).
- [9] Y. Wu, S.K. Campos, G.P. Lopez, M.A. Ozbun, L.A. Sklar, T. Buranda, Analyt. Biochem. 364(2), 180 (2007).
- [10] S.A. Tarasov, O.A. Aleksandrova, I.A. Lamkin, A.I. Maksimov, E.V. Maraeva, I.I. Mihajlov, V.A. Moshnikov, Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Jelektronika 4(108), 21 (2014).
- [11] O.A. Aleksandrova, A.I. Maksimov, E.V. Maraeva, L.B. Matjushkin, V.A. Moshnikov, S.F. Musihin, S.A. Tarasov, Nano- i mikrosistemnaja tehnika 2, 19 (2013).
- [12] O.A. Kapush, L.I. Trishhuk, I.O. Mazarchuk [ta in.], Naukovij visnik Chernivec'kogo nacional'nogo universitetu. Serija himija 581, 41 (2011).
- [13] O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, V.N. Tomashik, Z.F. Tomashik, Inorganic Materials 50(1), 13 (2014).
- [14] O.A. Kapush, L.I. Trishhuk, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, I.S. Babichuk, S.D. Boruk, Optoelektronika i poluprovodnikovaja tehnika, 47, 91 (2012).

S.I. Budzulyak¹, L.A. Demchyna¹, V.M. Yermakov¹, O.A. Kapush¹, D.V. Korbutyak¹,
V.M. Tomashyk¹, Z.F. Tomashyk¹, L.I. Trishchuk¹, S.D. Boruk²

Photoluminescent Properties of CdTe Nanocrystals in Colloidal Solutions and Polymer Films

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Nauka Ave., Kyiv, Ukraine
²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsyubynsky, Chernivtsi, 58012, Ukraine

Using stabilizers and promoters we have obtained colloidal CdTe nanocrystals (NCs) in aqueous solutions. Incorporation of the CdTe NCs into polymer films has been fulfilled subsequently. It is shown that the use of vinyl acetate-acrylate copolymer as the matrix material for CdTe NC incorporation from colloidal solutions allows to get stable and nontoxic nanoheterogeneous film structures, which are characterized by satisfactory values of the photoluminescence quantum yield. Photoluminescence characteristics of the studied materials have been analyzed.

Keywords: cadmium telluride, nanocrystal, vinyl acetate-acrylate copolymer, photoluminescence spectra, photoluminescence quantum yield.