

Фотолюминесценция наночастиц CdSe в пористом GaP

© Ю.Ю. Бачериков[¶], О.Б. Охрименко, С.В. Оптасюк, Ю.И. Яценко*,
В.В. Кидалов*, Е.В. Коломинская*, Ю.Ф. Ваксман⁺

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
01001 Киев, Украина

* Бердянский государственный педагогический университет,
71100 Бердянск, Украина

⁺ Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
65022 Одесса, Украина

(Получена 4 марта 2009 г. Принята к печати 31 марта 2009 г.)

Исследованы свойства фотолюминесценции наноструктурированных частицами CdSe ($d = 2.8$ нм) пленок пористого GaP. Показано, что осаждение наночастиц CdSe на пленки пористого GaP приводит к сдвигу спектра фотолюминесценции наночастиц, покрытых поверхностно активным веществом, в коротковолновую область. Установлено, что нарушение целостности оболочки наночастиц CdSe из поверхностно активного вещества приводит к образованию, как минимум, двух фракций наночастиц с различными размерами. Данным фракциям соответствуют хорошо разрешенные полосы фотолюминесценции с максимумами 508 и 560 нм.

PACS: 81.40.Tv, 81.05.Rm, 78.55.Mb, 81.16.Rf

1. Введение

Одной из важнейших задач современной физики твердого тела является изучение наноструктурированных материалов [1,2]. Их необычные свойства важны прежде всего для использования в практических целях, в то же время физические исследования хорошо известных, классических материалов, ограниченных малыми размерами, являются важной задачей фундаментальной науки. В общем плане все наноструктурированные материалы можно рассматривать как обычные соединения, которые синтезированы в искусственно созданных границах, в условиях так называемой „ограниченной геометрии“. Это могут быть соединения, внедренные в различные пористые среды (или нанокомпозиты), фазы с нанометровыми размерами в сплавах, пленки и другие объекты [3]. Все эти объекты имеют общие черты. Во-первых, их физические размеры сравнимы с длинами атомных и других взаимодействий. Во-вторых, число атомов на границах наночастиц, которые находятся в условиях сильного локального нарушения симметрии, а также в условиях воздействия со стороны окружающей среды (матрицы, подложки и другое), сравнимо с общим числом атомов в системе. Поэтому в таких системах обычное рассмотрение, когда атомами на поверхности пренебрегают, неприменимо. Среди наноструктурированных материалов особенно интересны нанокомпозиты, которые получают путем химического синтеза (или другим способом) разных соединений внутри нанопористых сред. Прогресс в технологии позволяет получать наноструктурированные соединения внутри самых разных матриц, которые отличаются размерами и топологией пор.

Используемый в данной работе метод электрохимического травления позволяет изменять оптические свойства исходного материала и формировать оптически

качественные среды, свойства которых могут варьироваться в широком диапазоне [4]. Таким образом, становится возможным создать новые материалы с заданными свойствами, которые найдут самое широкое применение в различных областях: оптике, химии, электронике.

Цель работы — исследование динамики изменения оптических свойств наноразмерного CdSe на различных этапах его осаждения на пленки пористого фосфида галлия и в зависимости от параметров электрохимического травления пленок пористого фосфида галлия.

2. Методика эксперимента

Пленки пористого GaP (por-GaP) получались методом электрохимического травления [5] монокристалла n -GaP, легированного Te, с концентрацией носителей $n = 10^{17}$ см⁻³ и с ориентацией (111). Образцы монокристалла GaP подвергались электрохимическому травлению в растворе HF:C₂H₅OH в процентном соотношении 1:1. После травления образцы промывались этиловым спиртом и высушивались в потоке азота. Перед обработкой образцы имели зеркально-гладкую поверхность темно-оранжевого цвета, а после обработки поверхность становится матовой светло-оранжевого цвета. Время травления и плотность тока травления приведены в таблице.

Нанокристаллы CdSe готовились химическим методом [6]. В данном методе источником ионов Se²⁻ выступает селеносульфат натрия Na₂SeSO₃, для приготовления которого водный раствор Na₂SO₃ смешивают с Se(99%) в течение двух дней при температуре 100°C при постоянном перемешивании. Источником ионов Cd²⁺ выступает нитрилтриацетат кадмия, который получается смешиванием водного раствора 3CdSO₄·8H₂O, связующего компонента, металона и поверхностноактивного вещества дициламина

[¶] E-mail: yuyu@isp.kiev.ua

Параметры электрохимического травления подложек *por-GaP*

№ образца	Время травления, мин	Плотность тока травления, мА/см ²
1	5	80
2	10	80
3	7	50
4	20	20

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$. Для связывания ионов Cd^{2+} использовался трилон Б.

В щелочной среде селеносульфат разлагается с образованием Se^{2-} . Медленное высвобождение ионов Cd^{2+} из комплекса Cd-(связующий компонент) приводит к зарождению центров кристаллизации в водной фазе. Последующий рост частиц происходит вблизи поверхности раздела между органической и водной фазами при нагревании до температуры кипения и постоянном перемешивании. Рост частиц прекращается после того, как прекращается нагревание раствора.

Наночастицы CdSe осаждались на пленки пористого GaP в виде коллоидного раствора, с последующим испарением углеводорода, вытупающего в качестве основы данного раствора.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались на установке СДЛ-2. В качестве источника для возбуждения спектров ФЛ использовалось излучение азотного лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ нм}$). Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры исходного коллоидного раствора наночастиц CdSe (рис. 1, кривая 1) и наночастиц CdSe, осажденных на поверхности пористого GaP после испарения углеводородной основы (рис. 1, кривые 2–5). Спектр ФЛ коллоидного раствора наночастиц CdSe представляет собой симметричную полосу с максимумом при 546 нм. Данный вид и положение полосы ФЛ является характерным для наночастиц CdSe с размерами 2–3 нм [7].

Спектр люминесценции исходной пленки пористого GaP имеет максимум $\sim 445 \text{ нм}$. Однако, поскольку после нанесения наночастиц CdSe на пористую подложку GaP интенсивность спектра люминесценции существенно (на порядок) возросла, можно считать, что вклад ФЛ подложки в люминесценцию полученной структуры: (пористый GaP)–(наночастицы CdSe) практически отсутствует и наблюдаемый спектр ФЛ обусловлен излучательными переходами в слое наночастиц CdSe.

Для оценки среднего размера наночастиц в ансамбле используют [7,8] зависимость энергии электронного перехода между размерно-квантованными энергетическими уровнями валентной зоны и зоны проводи-

мости от размера наночастиц. Данный переход называют экситонным [9], поскольку электронно-дырочная пара, образующаяся в результате поглощения света, во многом напоминает экситон Ванье–Мотта в объемном кристалле. В работе [10] приведена экспериментальная зависимость энергии экситонного перехода от диаметра частицы CdSe, которая позволяет оценить размер наночастиц CdSe по положению максимума спектра поглощения.

Для расчетов размера наночастиц также удобно использовать эмпирическую формулу [6]:

$$d[\text{нм}] = 0.34 \exp\left(\frac{\lambda_{\text{max}}[\text{нм}] - 252.7}{129.3}\right), \quad (1)$$

где $\lambda_{\text{max}}[\text{нм}]$ — максимум полосы поглощения наночастиц в нанометрах.

Проверка ее точности показывает, что для частиц малого размера 1.2–3.2 нм погрешность определения диаметра не превышает нескольких десятых ангстрема, а для больших частиц — 2–3 Å. Положение пика ФЛ наночастиц обычно хорошо коррелирует с положением максимума полосы в спектрах поглощения.

Для коллоидного раствора наночастиц CdSe максимум спектра поглощения наблюдается при 523 нм. На основании полученных данных по формуле (1) был определен размер частиц CdSe в коллоидном растворе — 2.8 нм, что хорошо согласуется с данными [11].

Как видно из рис. 1, осаждение наночастиц из коллоидного раствора на поверхность пористого GaP приводит к сдвигу максимума полосы ФЛ в коротковолновую область и увеличению полуширины полосы ФЛ в ~ 1.3 раза. Кроме того, в спектрах ФЛ осажденных наночастиц появляется длинноволновое крыло с малоинтенсивным максимумом в области $\sim 600 \text{ нм}$. Основная полоса ФЛ для исследуемых образцов в зависимости от режимов травления GaP лежит в пределах ~ 521 –533 нм.

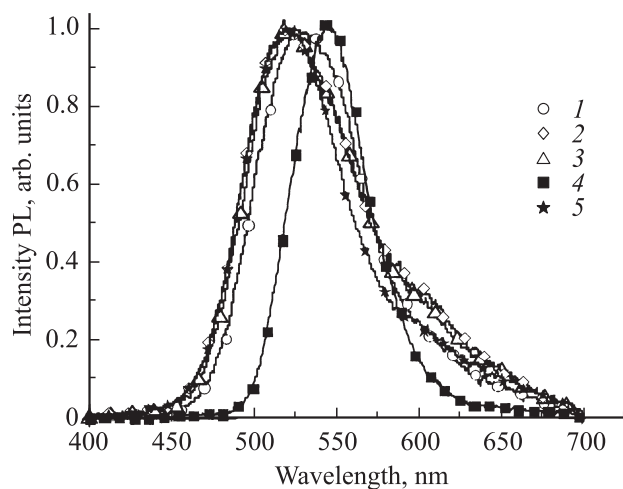


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции наноразмерного CdSe, осажденного на поверхность *por-GaP*: 1 — спектр наночастиц CdSe в углеводороде, 2 — образец 1, 3 — образец 2, 4 — образец 3, 5 — образец 4.

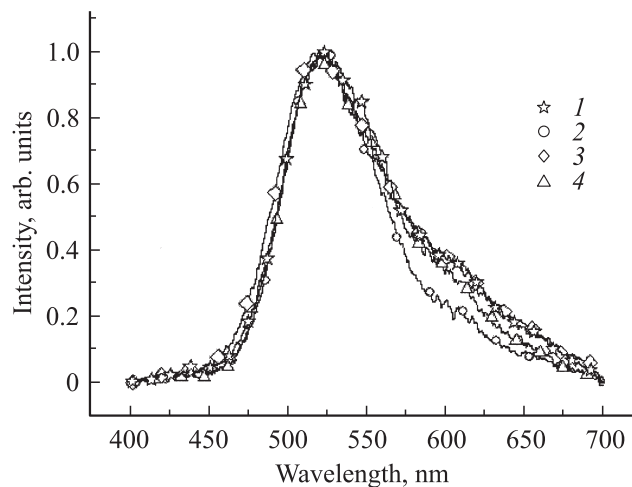


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции наноразмерного CdSe, осажденного на поверхность пор-GaP после обработки углеводородом: 1 — образец 1, 2 — образец 2, 3 — образец 3, 4 — образец 4.

Максимальный сдвиг полосы ФЛ для осажденного слоя наночастиц CdSe наблюдается в случае, когда время травления подложки пористого GaP составляет 15 мин, а плотность тока травления — 20 mA/cm^2 . Минимальный сдвиг полосы ФЛ наблюдается, когда время травления подложки пористого GaP составляет 15 мин, а плотность тока травления — 80 mA/cm^2 .

Вследствие малых размеров частицы, органическое покрытие в виде поверхностно активного вещества (ПАВ) является неплотным, это позволяет наночастицам, находящимся во взвешенном состоянии в коллоидном растворе на углеводородной основе, обмениваться между собой ионами Cd^{2+} и Se^{2-} . При нанесении коллоидного раствора на поверхность пористого GaP за счет взаимодействия с развитой поверхностью подложки происходит активизация миграции ионов Cd^{2+} и Se^{2-} с поверхности наночастиц CdSe аналогично процессам, происходящим при фотохимических реакциях [12]. Следствием миграции ионов может являться переформирование наночастиц CdSe, сопровождающееся изменением их стехиометрии и размера, что приводит к сдвигу максимума полосы в спектрах ФЛ. Данный процесс обусловлен стремлением величины свободной энергии Гиббса (ΔG) наночастиц CdSe к минимальному значению после их осаждения на пленку пористого GaP. Величина ΔG в свою очередь зависит как от размера частиц CdSe, так и от параметров смежной среды [12]. Коротковолновый сдвиг полосы ФЛ указывает на то, что энергетически выгодным процессом в рассматриваемом случае является уменьшение размера частиц до определенной величины.

После дополнительной обработки поверхности пленок пористого GaP углеводородом, что приводит к временному переходу осажденных наночастиц в коллоидное состояние (взвесь CdSe в толуоле), наблюдается дальнейший сдвиг полос ФЛ в коротковолновую область

и незначительный рост интенсивности длинноволнового крыла (рис. 2). Это, вероятно, связано с возобновлением обменных процессов между частицами и кластерами CdSe, адсорбированными на поверхности пленки пористого GaP. Рост интенсивности длинноволнового крыла наиболее выражен в случаях, когда время травления подложки пористого GaP составляет 5 мин, а плотность тока травления — 80 mA/cm^2 (образец 1), а также когда время травления подложки пористого GaP составляет 7 мин, а плотность тока травления — 50 mA/cm^2 (образец 3).

При повторной обработке углеводородом осажденных наночастиц спектральный состав наблюдаемой ФЛ становился более однородным: максимумы ($\sim 517 \text{ nm}$) и полуширины полос всех спектров ФЛ практически совпадают. Но при этом в спектре ФЛ появляется дополнительная полоса в области $\sim 600 \text{ nm}$, причем ее интенсивность не зависит от времени травления и величины плотности тока травления пор-GaP и возрастает по мере увеличения времени обработки поверхности образцов углеводородом (рис. 3). Такое поведение полос ФЛ свидетельствует о появлении в пленке GaP наночастиц CdSe другого размера.

При дальнейшей обработке пленок пористого GaP составом, приводящим к постепенному нарушению целостности оболочки ПАВ и его вымыванию, в спектрах ФЛ образцов наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами 508 и 560 нм (рис. 4). Эти полосы ФЛ обусловлены, скорее всего, образованием двух фракций наночастиц с различающимися размерами [7,8], каждая из которых имеет свое минимальное значение ΔG , обусловленное конкретными условиями локализации каждой фракции. Различия в условиях расположения фракций наночастиц могут быть связаны с разной глубиной внедрения наночастиц CdSe в подложку пористого GaP, а следовательно, локализацией наночастиц в порах с

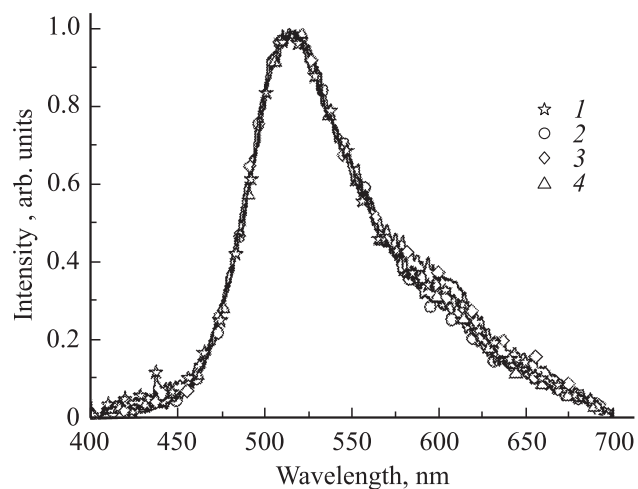


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции наноразмерного CdSe, осажденного на поверхность пор-GaP после повторной обработки растворителем: 1 — образец 1, 2 — образец 2, 3 — образец 3, 4 — образец 4.

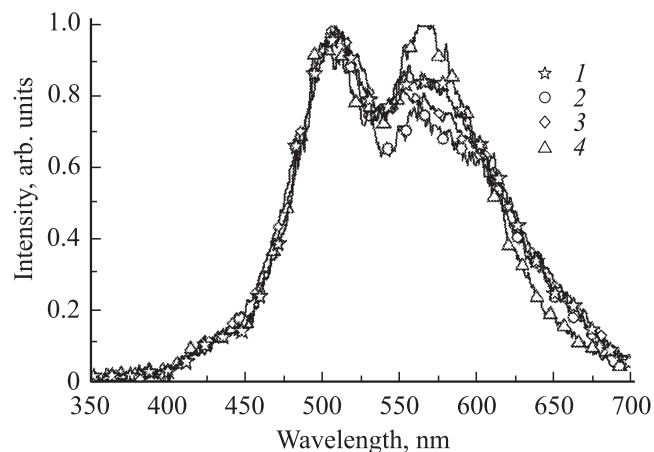


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции наноразмерного CdSe, осажденного на поверхность пор-GaP после вымывания поверхностно активного вещества: 1 — образец 1, 2 — образец 2, 3 — образец 3, 4 — образец 4.

разными размерами и конфигурацией, что приводит к различным условиям, влияющим на формирование каждой фракции наночастиц. Поскольку максимум полосы ФЛ для коллоидного раствора наночастиц CdSe соответствует 546 нм (рис. 1, кривая 1), на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при осаждении наночастиц CdSe на развитую поверхность пористого GaP энергетически выгодным оказывается образование двух фракций наночастиц, в которых размеры наночастиц меньше и больше исходного (т.е. частиц в коллоидном растворе).

4. Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что поэтапный транспорт наночастиц CdSe из коллоидного состояния на поверхность пористого GaP позволяет формировать наноструктурированный материал на основе пленок пористого GaP. На начальном этапе осаждение наночастиц CdSe на подложки пористого GaP приводит к сдвигу ФЛ наночастиц CdSe в коротковолновую сторону. Дальнейшая обработка, активизирующая транспорт частиц в поры GaP и обменные процессы ионами Cd^{2+} и Se^{2-} между образованиями CdSe приводит к формированию двух фракций наночастиц CdSe в пленке пористого GaP.

Список литературы

- [1] А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. *Физика низкоразмерных систем* (СПб., Наука, 2001).
- [2] А.Ф. Кравченко, В.Н. Овсяк. *Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности* (Новосибирск, из-во Новосиб. ун-та, 2000).
- [3] U. Schurman, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporozhchenko, F. Faupel. *Nanotechnology*, **16**, 1078 (2005).

- [4] A. Gustafsson. *J. Appl. Phys.*, **84**, 1715 (1998).
- [5] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, А.Н. Образцов, В.В. Тимошенко. *Письма ЖЭТФ*, **60** (4), 262 (1994).
- [6] Yu.Yu. Bacherikov, M.O. Davydenko, A.M. Dmytruk, I.M. Dmytruk, P.M. Lytvyn, I.V. Prokopenko, V.R. Romanyuk. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.*, **9** (2), 75 (2006).
- [7] Elizabeth M. Boatman, George C. Lisensky et al. *J. Chem. Education*, **82** (11), 1697 (2005).
- [8] W. William Yu, Xiaogang Peng. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (13), 2368 (2002).
- [9] N. Chestnoy, T.D. Harris, R. Hull, L.E. Brus. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3393 (1986).
- [10] Y. Kayanuma. *Phys. Rev.*, **38** (14), 9797 (1998).
- [11] S. Neeleshwar, C.L. Chen, C.B. Tsai, Y.Y. Chen et al. *Phys. Rev. B*, **71**, 201307 (2005).
- [12] А.Л. Строюк, В.В. Швалагин, В.Е. Раевская, А.В. Коржак, С.Я. Кучмий. *Теорет. и экстрим. химия*, **39** (6), 331 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Photoluminescence of nanoparticles CdSe in porous GaP

Yu.Yu. Bacherikov, O.V. Okhrimenko, S.V. Optasyuk, Yu.I. Yatsenko*, V.V. Kidalov*, E.V. Kolominska*, Yu.F. Vaksman⁺

Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
01001 Kiev, Ukraine

* The Berdyansk State Pedagogical University,
71100 Berdyansk, Ukraine

⁺ Mechnikov National University,
65022 Odessa, Ukraine

Abstract Properties of a photoluminescence nanostructured by CdSe particles ($d = 2.8$ nm) of porous GaP films are explored. It was shown, that the deposition the nanoparticles CdSe on the films of por-GaP gives to the shift of the PL spectrum of the nanoparticles covered superficially active substance (SAS), in short-wave area. It set, that infringement of integrity of a SAS shell of the nanoparticles CdSe gives to formation as a minimum of two fraction of the nanoparticles with the various sizes. To the given fractions there correspond well allowed photoluminescence bands with maximums of 508 and 560 nm.