УДК 535.3; 538.958; 539.23

ISSN 1729-4428

Д.В. Корбутяк¹, С.В. Токарев², С.І. Будзуляк¹, А.О. Курик¹, В.П. Кладько¹, Ю.О. Поліщук¹, О.М. Шевчук², Г.А. Ільчук², В.С. Токарев²

Оптичні та структурно-дефектні характеристики нанокристалів CdS:Cu i CdS:Zn, синтезованих в полімерних матрицях

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України, пр. Науки, 41, 03028, м. Київ, <u>kdv45@isp.kiev.ua</u> ²Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, 79013, м. Львів

Розроблено технологію синтезу нанокристалів (НК) CdS:Cu та CdS:Zn в полімерних матрицях, проведено комплексні дослідження спектрів оптичного поглинання, фотолюмінесценції та рентгеноструктурного аналізу НК CdS в залежності від концентрації введених домішок Cu і Zn в межах (1 ÷ 10) %. Встановлено, що домішка Cu зосереджується на поверхні НК, пасивуючи дефекти вакансійного типу, які є поверхневими випромінювальними центрами. Домішка цинку, навпаки, проникає в об'єм НК CdS, створюючи додаткові поверхневі дефекти – центри випромінювальної рекомбінації. Внаслідок цього постійна кристалічної гратки НК CdS зменшується від d = 0,585 нм (для нелегованих HK CdS) до d = 0,581 нм (для легованих цинком НК CdS до рівня N_{Zn} = 10 %)

Ключові слова: Нанокристали CdS, синтез, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, рентгеноструктурний аналіз, постійна кристалічної гратки.

Стаття поступила до редакції 06.09.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Нанокристали (НК) виготовлені на основі напівпровідникових матеріалів (зокрема A_2B_6) завдяки своїм унікальним властивостям (висока механічна міцність, високий квантовий вихід випромінювання) знаходять все ширше застосування в різних областях опто- і наноелектроніки в якості флуоресцентних міток для медичної діагностики, в приладах нічного бачення з високою роздільною здатністю, в сонячних батареях, в польових транзисторах тощо. Серед великої кількості практичних застосувань НК А2В6 чільне місце займають світловипромінюючі пристрої: світлодіоди, джерела білого світла, низькопорогові лазери. спектру Завдяки виключно вузькому випромінювання монодисперсних НК (ширина смуги на половині максимуму інтенсивності випромінювання складає 18-30 нм) світлодіоди створюють насичені кольори, що мають набагато кращу спектральну чистоту, ніж рідкі кристали або органічні світлодіоди. Крім того, значними перевагами НК-світлодіодів такі: e високий коефіцієнт корисної дії, низьке енергоспоживання, великий термін служби, швидкодія, стійкість до вібрацій і ударів, керований профіль світлового пучка, одержання випромінювання практично

довільного кольору шляхом вибору матеріалу НК та їх розмірів [1].

Напівпровідникові HK CdS приваблюють багатьох дослідників, оскільки вони можуть бути замінниками органічних речовин в оптоелектронних приладах, біологічних індикаторах тощо. Важливу роль у визначенні морфології і розмірів НК CdS відіграють розчинник, температура і джерело кадмію [2]. В роботі [3] встановлено, що самофокусування розподілу розмірів НК CdS відбувається при підвищених температурах. Щодо термічного керування розміром і кристалічною фазою НК CdS повідомляється в [4].

В останні роки велику увагу приділяють розробці нових технологій виготовлення високоякісних і стабільних нанокристалів на основі напівпровідникових матеріалів у твердотільних матрицях різного типу та дослідженню їх люмінесцентних характеристик.

Дослідженню фотолюмінесцентних властивостей та з'ясуванню природи випромінювальної рекомбінації нанокристалів CdS у полімерних матрицях присвячена серія робіт [5-8]. Результати досліджень показали, що HK CdS, вирощені в полімерних матрицях володіють власними дефектами двох типів, які спричинюють люмінесценцію в зеленій та червоній області видимого спектру.

Встановлено, що хімічна природа матриці не впливає на природу центрів випромінювальної рекомбінації в НК, що пов'язується з їх внутрішніми дефектами. Показано, що дефекти, які відповідають основним смугам, є ідентичними до аналогічних центрів люмінесценції в об'ємних кристалах CdS (Cd_i та $V_{Cd}-V_{S}$). В той же час, показано, що матриця відіграє важливу роль в процесах збудження люмінесценції. Так присутність желатину суттєво збільшує інтенсивність червоної люмінесценції. При легуванні нанокристалів CdS в процесі синтезу атомами металу літію утворюються центри акцепторного типу, які приймають участь в рекомбінації з випромінюванням смуги ФЛ з максимумом інтенсивності при $\lambda_{max} = 520$ нм. Введення в сульфід кадмію донорної домішки алюмінію сприяє збільшенню інтенсивності люмінесценції та покращенню її стабільності.

Для практичного використання НК в якості світловипромінюючих пристроїв важливою задачею є пошук способів ціленаправленого керування їх люмінесцентними властивостями. Одним із таких способів є введення в НК домішок, що дозволяє модифікувати їх основні властивості, або надати нові. В даній роботі приведені результати досліджень люмінесцентних та структурних характеристик НК CdS, легованих домішками Cu і Zn, оскільки на даний час питання впливу домішок міді і цинку на характеристики НК CdS вивчене недостатньо. В вивчалася оранжево-червона роботі [9] люмінесценція CdS:Cu нанофосфорів, виготовлених

в шарах Ленгмюра-Блоджета. Водний синтез та характеристики НК CdS:Cu i CdS:Zn вивчалися в роботі [10]. Виявлено, зокрема, що смуга випромінювання НК CdS, легованого цинком, зміщується в синю область, в той час як легування домішкою міді приводило до зміщення смуги випромінювання в червону область. Що стосується механізму входження домішок міді і цинку в НК CdS, то дане питання ще потребує більш детального вивчення.

I. Синтез HK CdS:Cu i CdS:Zn

Формування тонких полімерних плівок з вбудованими комбінованими нанокластерами на основі CdS/ZnS та CdS/CuS проводилось в декілька стадій:

Ha першій сталії готували розчин поліфункціонального кополімеру (ПФК) полі[(бутилакрилат)-ко-(5-трет-бутилперокси-5метил-1-гексен-3-ін)-ко-(малеїновий ангідрид)], модифікованого диметиламіноетанолом, поліетиленгліколю ПЕГ-200 в кількості 10% від маси ПФК та суміші ацетату кадмію Cd(Ac)₂ з ацетатом міді Cu(Ac)₂ або цинку Zn(Ac)₂ в диметилформаміді співвідношеннях при [Cd(Ac)₂]:[Me(Ac)₂] = 99:1÷90:10. Теоретичний вміст MeS в плівці – 20%.



Будова поліфункціонального кополімеру (ПФК)

З отриманого розчину на скляні пластинки методом спінкоатингу наносили тонкі полімерні плівки, що містять іони металів, зв'язані з полімерною матрицею за рахунок сольових та координаційних зв'язків. Товщина одержаних плівок становила в середньому ≈ 20нм. Структурування одержаних плівок відбувалось при прогріві (T=363÷393K) в результаті реакцій естерифікації між гідроксильними групами біфункціонального ПЕГ-200 та ланками малеїнового ангідриду ПФК. На завершальній стадії в полімерній плівці формувались нанокластери (HK) CdS в результаті обробки плівок сірководнем (H₂S) з газової фази. Характеристики досліджуваних зразків HK CdS приведені в табл. 1.

Ацетати металів були вибрані як прекурсори НК з огляду на те, що вони характеризуються низкою фізико-хімічних і хімічних властивостей, які забезпечують перебіг процесів формування НК у

Таблиця 1.

Зразки полімерних плівок з включеннями НК CdS, легованих міддю і цинком

N⁰	Співвідношення
	$Cd(Ac)_2:Me(Ac)_2$
1	Лише Cd(Ac) ₂
$Cd(Ac)_2:Cu(Ac)_2$	
2	99:1
3	98:2
4	95:5
5	90:10
$Cd(Ac)_2:Zn(Ac)_2$	
6	99:1
7	98:2
8	95:5
9	90:10

полімерних матрицях. Насамперед, вони є солями леткої слабкої органічної оцтової кислоти СН₃СООН. Це зумовлює їх добру розчинність в органічних середовищах, зокрема у розчинах полімерів в диметилформаміді, завдяки чому можна досягати достатньо високого співвідношення концентрацій іонів металів відносно полімеру у розчині, а відповідно, і концентрації НК сульфідів металів у кінцевій полімерній плівці. Слабка оцтова кислота у солях може легко заміщатися при взаємодії з функціональними групами матричного полімеру з утворенням комплексних полімерних сполук, в яких атоми металу зв'язані з макромолекулами полімеру іонними і координаційними зв'язками. З іншого боку, оцтова кислота, що при цьому вивільняється, легко видаляється з полімерної матриці завдяки своїй леткості. В результаті іони металів рівномірно розподіляються у полімерній матриці, що забезпечує в подальшому при їх взаємодії з сірководнем формування монодисперсних НК з достатньо вузьким розподілом за розмірами.

II. Методика експерименту

Спектри поглинання полімерних плівок з вбудованими комбінованими нанокластерами у видимій області записували на спектрофотометрі Specord-M40 (Німеччина).

Автоматизована експериментальна установка для досліджень оптичних та люмінесцентних спектрів складається з джерела випромінювання (оптичний квантовий генератор або лампа розжарювання), оптичного кріостата, оптичного монохроматора МДР-23 з робочим спектральним діапазоном 200–1000 нм, фотоприймального пристрою, підсилювача та персонального комп'ютера. Для збудження фотолюмінесценції (ФЛ) використовували гелій-кадмієвий лазер неперервної дії ЛГ-70 (виробництво ТОВ "Львів-електроніка", м. Львів; довжина хвилі $\lambda = 325,0$ нм, потужність 10 мВт).

Сигнал ФЛ за допомогою системи лінз фокусували на вхідну щілину монохроматора. Спектр ФЛ аналізували оптичним монохроматором МДР-23 з спектральною роздільною здатністю, яка у всіх випадках була не гіршою, ніж 1 меВ. Для запобігання попадання на фотоприймач відбитого лазерного променя перед вхідною щілиною розташовували світлофільтр. У якості приймача використали неохолоджуваний випромінювання фотопомножувач ФЭУ-100, для якого було знайдено спектральну залежність чугливості, і спектри ФЛ досліджуваних зразків будували з врахуванням цієї залежності. Реєстрацію сигналу фотолюмінесценції злійснювали в режимі постійного струму підсилювачем з високою стабільністю нуля і низьким власним шумом (≈ 10⁻¹⁵ А). Електричний сигнал фотоприймача після підсилення поступав на вхід аналогово-цифрового перетворювача з подальшою комп'ютерною обробкою.

Рентгеноструктурний аналіз зразків здійснювався за допомогою рентгенівського дифрактометра Philips X'Pert – MPD (CuK $_{\alpha l}$, $\lambda = 0.15418$ нм) в схемі Брегга-Брентано.

III. Експериментальні результати та їх обговорення

3.1. Спектри оптичного поглинання

На спектрах поглинання отриманих тонких плівок у видимій області (рис. 1, а, б)



Рис. 1. а, б. Спектри поглинання полімерних плівок з НК CdS:a) Сиб) Zn.

спостерігаються максимуми поглинання в області 2,6-2,85 еВ в залежності від природи та концентрації допуючого катіону металу. Причому, у випадку комбінованих нанокластерів CdS/CuS при зміні вмісту Cu(Ac)₂ у вихідних розчинах суттєвих змін в спектрах у видимій області не спостерігається, тоді як у випадку нанокластерів CdS/ZnS зі збільшенням вмісту Zn(Ac)₂ спостерігається зсув максимумів поглинання в область вищих енергій. Це пояснюється тим, що катіони Zn легше "вбудовуються" в структуру нанокластерів CdS під час їх росту, ніж катіони Cu.

3.2. Спектри фотолюмінесценції

Досліджувані НК CdS в умовах збудження Не-Cd-лазером при T = 300К проявляють достатньо інтенсивне свічення в спектральній області $(1.6 \div 3.4)$ eB. Для встановлення впливу легуючих домішок Cu i Zn на спектри ФЛ НК CdS зручно розглядати окремо "домішкову" $(1.6 \div 2.3)$ eB та "екситонну" $(2.3 \div 3.4)$ eB області. Слід відзначити, що в екситонній області спектру певний внесок в інтенсивність ФЛ вносить свічення кварцової підкладинки з максимумом при $E \approx 3,0$ еВ [11]. Але оскільки нас цікавлять тільки відносні зміни в спектрах ФЛ НК CdS в результаті їх легування домішками Cu i Zn, а кварцеві підкладинки у всіх зразках одні і ті ж, то ми не будемо віднімати для кожного зразка спектр свічення підкладинки.

На рис. 2. а і рис. 2, б зображені спектри ФЛ НК



Рис. 2. а, б. Спектри домішкової (а) та екситонної (б) фотолюмінесценції нелегованих (1) та легованих міддю (2-4) НК CdS. T = 300К.

CdS, в домішковій (рис. 2, а) і екситонній (рис. 2, б) областях спектру нелегованого (крива 1) та легованих домішкою міді (криві 2-4) зразків НК CdS. Як відомо [5-10], домішкова ФЛ НК CdS, складається з двох смуг, зумовлених поверхневими дефектами вакансійного типу. Характерною особливістю впливу атомів міді на домішкову ФЛ НК CdS є її різке гасіння (рис. 2, а) при збільшенні концентрації міді N_{Cu} так, що при N_{Cu}≈ 5% свічення в домішковій області зникає практично повністю. Цей результат вказує на те, що домішка Си в НК CdS зосереджується головним чином на поверхні НК, пасивуючи при цьому обірвані зв'язки, які є центрами поверхневої рекомбінації. В екситонній області (рис. 2, б) інтенсивність ФЛ зростає, але лише при малій концентрації міді (N_{Cu} ≈ 1%). При збільшенні N_{Cu} інтенсивність екситонної ФЛ падає. Це означає, що при малій концентрації домішки міді, крім пасивації поверхневих дефектів, що є центрами випромінювальної рекомбінації, відбувається пасивація і безвипромінювальних центрів. Оскільки інтенсивність екситонної ФЛ є ознакою структурної

досконалості кристалу, то її зростання свідчить про зменшення безвипромінювальних втрат при $N_{\rm Cu} \approx 1\%$. Збільшення концентрації міді $N_{\rm Cu} > 1\%$ приводить до формування безвипромінювальних центрів і відповідного зменшення інтенсивності екситонної ФЛ.

Істотно інші зміни домішкової ФЛ НК CdS спостерігаються при легування атомами Zn (рис. 3, а). В цьому випадку інтенсивність ФЛ зростає у всьому інтервалі N_{Zn} від 2% до 10% (криві 7-9, рис. 3, а). При $N_{Zn} = 10$ % інтенсивність домішкової



Рис. 3. а, б. Спектри домішкової (а) та екситонної (б) фотолюмінесценції нелегованих (1) та легованих цинком (7-9) HK CdS. T = 300 K.

ФЛ зростає більше, ніж удвічі (крива 9, рис. 3. а). Такі зміни домішкової ФЛ свідчать проте, що атоми Zn не пасивують обірвані зв'язки на поверхні НК, а мабуть проникають в її об'єм та створюють додаткові поверхневі дефекти – центри випромінювальної рекомбінації. Цікаво, що інтенсивність екситонної ФЛ істотно зростає, але лише при малих значеннях $N_{\rm Zn}$. При $N_{\rm Zn} = 1$ % інтенсивність екситонної ФЛ зростає приблизно втричі. При подальшому збільшенні N_{Zn} інтенсивність екситонної ФЛ падає і при $N_{Z_n} = 5$ % вона стає меншою, ніж у нелегованому зразку CdS. Таким чином, отримані результати наводять на думку, що атоми цинку проникають всередину НК CdS, збільшуючи при цьому поверхневих випромінювальних концентрацію дефектного походження. При центрів цьому кристалічна структура НК CdS є досить досконалою (для $N_{Z_n} = 1-2$ %) і інтенсивність екситонної ФЛ легованого цинком зразка НК CdS перевищує відповідну інтенсивність ФЛ нелегованого зразка НК CdS.



Рис. 4. Рентгенівська дифрактограма полімерних плівок з НК CdS. 1- нелеговані НК; 2-5 – НК леговані Сu; 6-9 – НК леговані Zn.

3.3. Рентгеноструктурний аналіз

На рис. 4. приведені дифрактограми полімерних плівок з нанокристалами CdS (нелегованими - 1) та легованими міддю (2-5) і цинком (6-9). Максимуми дифракції відповідають відбиттям 111, 220 і 311. Як видно з рис. 4 всі зразки характеризуються кубічною структурою. Результати розрахунків розміру НК за формулою Шерера ($d = K \cdot \lambda / \beta \cdot cos \theta$, де Kбезрозмірний фактор форми кристаліта, типове значення якого приймається рівним 0.9; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β або ж D(2q)- ширина лінії на половині максимуму інтенсивності (FWHM) після вирахування інструментального уширення; q - кут Брегга) подані на рис. 5, з якого видно що розмір НК від легування зразків не залежить в межах похибки для всіх серій зразків. Варто зазначити, що при легуванні міддю на спектрах не відбувається видимих змін в положеннях максимумів. Це свідчить про те, що легування міддю слабо впливає на параметр гратки. Протилежна картина спостерігається при легуванні НК атомами цинку. В спектрах відбувається зсув максимумів, що свідчить про зміни в параметрах гратки (рис. 6). Постійна гратки зменшується від d = 0,585 нм (для нелегованих НК CdS) до d = 0,581нм (для легованих цинком у співвідношенні Cd(Ac)₂:Zn(Ac)₂, що складає 90 : 10). Така зміна параметра гратки з рівнем легування цинком свідчить про те, що катіони Zn легко вбудовуються в структуру НК, в деякій мірі і в міжвузлові положення. Останнє твердження ілюструє рис. 7, де показано залежність деформації в зразках від рівня легування цинком. Даний факт корелює із спектрами оптичного поглинання (рис. 1, а, б). Крім того така поведінка параметра гратки узгоджується також і з даними люмінесценції, котрі свідчать про



Рис. 5. Середній розмір областей когерентного розсіювання (середній розмір НК) в залежності від зразка та рівня легування.



Рис. 6. Зсув положення рефлексу 111 для НК CdS:Zn.



Рис. 7. Зміна постійної гратки а₀ в залежності від вмісту домішки цинку в НК CdS:Zn.



Рис. 8. Локальні зміни параметра гратки для НК CdS:Zn.

проникнення атомів цинку всередину НК CdS, збільшуючи при цьому концентрацію поверхневих випромінювальних центрів дефектного походження. Незмінність параметра гратки при легуванні атомами міді свідчить про те, що вони практично не входять в гратку НК, а лише концентрується на поверхні НК.

Аналізуючи дані по деформаційному стану досліджуваних систем можна сказати, що в них на

фоні середнього рівня макродеформації, яка відповідає за зміну параметра гратки, спостерігаються також локальні зміни параметра гратки (мікродеформації) (рис. 8).

Висновки

Розроблена технологія синтезу нанокристалів CdS, легованих домішками міді і цинку в полімерній матриці.

В спектрах оптичного поглинання CdS:Zn виявлений зсув максимумів поглинання V високоенергетичну область, викликане вбудовуванням катіонів Zn в структуру НК CdS під час їх росту. Легування НК CdS домішкою Cu приводить до гасіння смуг ФЛ, зумовлених поверхневими дефектами, тобто відбувається пасивація обірваних зв'язків поверхні на

нанокристалів.

На основі комплексних досліджень спектрів ФЛ НК CdS:Zn та рентгеноструктурного аналізу встановлено, що домішка Zn проникає в об'єм НК CdS. При цьому створюються додаткові поверхневі дефекти, які є центрами випромінювальної рекомбінації, а постійна кристалічної гратки НК CdS зменшується від від d = 0,585 нм (для нелегованого зразка) до d = 0,581 нм (для НК CdS:Zn з N_{Zn} = 10 %).

Робота підготовлена в рамках виконання тем № 2.2.1.14 – ДП та № 12-12 (Нові речовини) та при частковій фінансові підтримці ДФФД України (спільний українсько-білоруський проект № Ф54.1/103) і МОН України (держбюджетна тема ДБ / ВНТ).

- Д.В. Корбутяк, О.В. Коваленко, С.І. Будзуляк, С.М. Калитчук, І.М. Купчак. Світловипромінюючі властивості квантових точок напівпровідникових сполук А₂B₆ // УФЖ. Огляди. 7(1), сс. 48-95 (2012).
- [2] S. Kar, S.K. Panda, B. Satpati, P.V. Satyam, S. Chaudhuri J. Morphology and Size Dependent Optical Properties of CdS // *NanostructuresNanosci. Nanotechnol*, **6**, pp. 771-776 (2006).
- [3] R. Viswanatha, S. Sapra, H. Amenitsch, B. Sartori, D.D. Sarma. Growth of Semiconducting Nanocrystals of CdS and ZnS // J. Nanosci. Nanotechnol, 7, pp. 1726-1729 (2007).
- [4] Z. Sedaghat, N. Taghavinia, M. Marandi. Thermal control of the size and crystalline phase of CdS nanoparticles // Nanotechnology, 17, pp. 3812-3816 (2006).
- [5] В.М. Скобеева, В.А. Смынтына, О.И. Свиридова, Д.А. Струц, А.В. Тюрин. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине // Журнал прикладной спектроскопии, **75**(4), сс. 556-562 (2008).
- [6] В. Сминтина, Б. Семененко, В. Скобсєва, М. Малушин.Вплив поверхні нанокристалів CdS на їхні люмінесцентні властивості // Електроніка та інформаційні технології, **В.2**. сс. 45-50 (2012).
- [7] В.А. Смынтына, В.М. Скобеева, Н.В. Малушин. Люминесцентные свойтва нанокристаллов сульфида кадмия, легированных атомами лития и алюминия // *Сенсорна Електроніка і Мікроситемні Технології*. **2**(8). С. 55. (2011).
- [8] V. Smyntyna, V. Skobeeva, N. Malushin. The nature of emission centers in CdS nanocrystals // Radiation Measurements, 42, pp. 693-696 (2007).
- [9] P. Mandal, S.S. Talwar, S.S. Major and R.S. Srinivasa. Orange-red luminescence from Cu doped CdS nanophosphor prepared using mixed Langmuir-Blodgett multilayers // J. Chem. Phys., 128, pp. 114703(7) (2008).
- [10] C. Unni, D. Philip, S.L. Smitha, K.M. Nissamudeen, K.G. Gopchandran. Aqueous synthesis and characterization of CdS, CdS:Zn²⁺ and CdS:Cu²⁺ quantum dots // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 72, pp. 827-832 (2009).
 - D.V. Korbutyak¹, S.V. Tokarev², S.I. Budzulyak¹, A.O. Kuryk¹, V.P. Kladko¹, Yu.O. Polishchuk¹, O.M. Shevchuk², H.A. Ilchuk², V.S. Tokarev²

Optical Properties and Characteristics of Structural Defect in the Nano-Crystals of CdS:Cu and CdS:Zn Synthesized in Polymeric Matrices

¹ Institute of semiconductor physics of National Academy of Science of Ukraine, 41, Nauki ave., 03028 Kyiv, Ukraine, <u>kdv45@isp.kiev.ua</u>

² Lviv Polytechnic National University, 12, Stepana Bandery Str., 79013 Lviv, Ukraine

The technology for synthesis of nano-crystal (NC) of CdS:Cu and CdS:Zn in polymeric matrices was developed. The complex investigations of optical spectra absorption, photoluminescence and X-ray structure analysis of CdS NCwere carried out depending on concentration of the Cu and Zn dopants added within the range of $(1 \div 10)$ %. It was established that Cu dopant concentrated the surface NC passivating the vacancy-type defects which are the superficial emission centers. On the contrary, the zinc dopant penetrated into bulk CdS NC thus creating the additional superficial defects which are the radiative recombination centers. It is noteworthily that a crystal lattice constant of CdS NC droppeddown from d = 0,585 nm (for the undoped CdS NC) to d = 0,581 nm (for the CdS NCdoped by zinc up to level N_{Zn}= 10%).