

М.О. ДАВИДЕНКО, Г.В. КУЗНЕЦОВ, Ю.С. МІЛОВАНОВ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,

Інститут високих технологій

(Вул. Володимирська, 64, Київ 06001; e-mail: juri_milovanov@yahoo.com)

**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ
ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ СУЛЬФІД
КАДМІЮ–ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ**

УДК 538.9

Визначено оптимальні умови формування нанокристалів сульфідів кадмію в матриці пористого кремнію. Досліджено механізми переносу носіїв заряду в сформованих гетероструктурах залежно від властивостей пористого шару та умов синтезу наночастинок CdS. Спектральний розподіл та інтенсивність фотолюмінесценції визначаються концентрацією та розмірами синтезованих наночастинок та ефективністю випромінювальної рекомбінації на зв'язаних з дефектами глибоких центрах.

Ключові слова: пористий кремній, наночастинки CdS

1. Вступ

Одним з актуальних напрямків сучасної мікроелектроніки є дослідження наноструктурованих середовищ, отриманих методами формування або впровадження напівпровідникових кластерів і наночастинок у пористі матриці [1–3]. Пористий кремній є середовищем з широкими можливостями модифікації розмірів і топології пор, що суттєво розширює можливості його застосування як матеріалу для матричної ізоляції, люмінесцентних маркерів тощо [4–6]. Матриці на основі пористого кремнію дозволяють порівняно простими і недорогими методами отримувати нанокласти з різноманітними електронними, оптичними, фотоелектричними та адсорбційними властивостями. Параметри таких нанокластів можуть легко варіюватися за рахунок зміни хімічного складу та розмірів синтезованих кластерів і наночастинок та керування технологічними процесами заповнення і кристалізації у порах матриці.

Композитні структури з інкорпорованими в матрицю пористого кремнію нанокристалітами напівпровідникових сульфідів металів є перспективними елементами для застосування у фотоелектричних та оптоелектронних мікроелектронних пристроях. Синтез нанокристалітів сульфідів металів з широким набором значень забороненої зони дозволяє в рамках однотипної технології вирі-

шувати проблему розширення спектрального діапазону рекомбінаційного випромінювання та фоточутливості. Попередні результати свідчать про високу квантову ефективність дисперсних гетероструктур на основі сульфідів металів та пористого кремнію [4, 7, 8].

Для сульфідних сполук характерною є тенденція до утворення різного роду дефектів (відхилення від стехіометрії, дислокації, границі зерен), що приводить до зниження деградаційної стійкості композитних структур [9, 10]. Істотною лишається проблема нестабільності електронних та оптичних властивостей пористого кремнію, зумовлена процесами окислення, ефузії водню і утворення обірваних зв'язків [11–14]. Ці обставини є причиною підвищеної зацікавленості у створенні стабілізуючих покриттів в об'ємі пористої кремнієвої матриці. Розробка методів формування покриттів на основі сульфідних сполук, зокрема сульфідів кадмію, які поєднують стабілізуючі властивості з високими електричними та оптичними характеристиками синтезованих композитів є досить актуальним завданням.

У даній роботі досліджено електрофізичні та оптичні властивості композитних структур, сформованих методами поверхневого хімічного осадження наночастинок сульфідів кадмію у матриці пористого кремнію [15]. Метод ґрунтується на реакціях у шарах адсорбованих іонів і дозволяє локалізувати область проходження хімічної реакції та осадження наночастинок CdS у порах кремнієвої матриці.

© М.О. ДАВИДЕНКО, Г.В. КУЗНЕЦОВ,
Ю.С. МІЛОВАНОВ, 2013

2. Зразки та методика експерименту

Шари нанопористого кремнію створювали методом анодування на поверхні (100) монокристалічного *p*-кремнію (питомий опір – 4,5 Ом·см). Електрохімічне травлення кремнієвих пластин здійснювали в суміші плавикової кислоти та ізопропилового спирту $\text{HF}(48\%):\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1:1$ при густині струму 100 mA/cm^2 . Товщина шару пористого кремнію становила 10–15 мкм, пористість 65–70%. Виготовлені зразки промивали в дистильованій воді і висушували на повітрі.

Для формування нанокомпозитних структур використовували метод поверхневого хімічного осадження сульфідних сполук, що дозволяє локалізувати область проходження хімічної реакції утворення наночастинок в об'ємі пор кремнієвої матриці. Синтез сполуки CdS забезпечувався процесами необоротної іонно-обмінної взаємодії у водному розчині ацетату кадмію $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (джерело катіонів Cd^{2+}) та сульфіді натрію Na_2S (джерело аніонів S^{2-}). Присутність каталізуючих вінілових мономерів дає змогу без використання поверхнево-активних стабілізаторів формувати на поверхні підкладки хімічно стабілізовані наночастинок CdS з вузьким розподілом за розмірами. Поверхневий натяг розчину забезпечує мінімізацію об'єму реакційної суміші та її утримання на поверхні підкладки. Досліджували зразки трьох типів: S0 – вихідні зразки до осадження наночастинок CdS; S1 – час осадження $t_1 \approx 5\text{--}6$ год; S2 – час осадження $t_2 \approx 2t_1 \approx 10\text{--}12$ год. Синтез наночастинок CdS

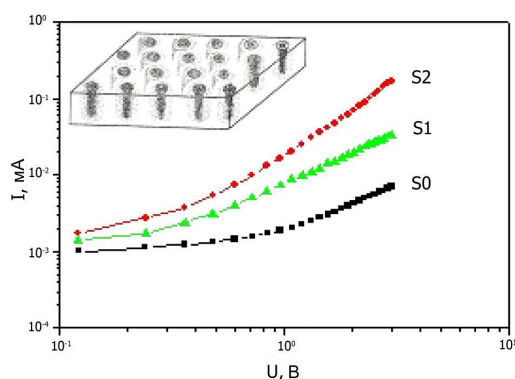


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики структур Ni-por-Si(CdS)-*p*-Si до (S0) і після (S1, S2) синтезу наночастинок CdS. На вставці показано модель наоструктурованого шару з циліндричною симетрією пор

здійснювали при температурі 15–20 °С. На кінцевому етапі композитні структури промивали в дистильованій воді та висушували при 90 °С.

Морфологічні та структурні характеристики отриманих композитних зразків досліджували методом растрової електронної мікроскопії. На поверхні вихідного зразка пористого кремнію спостерігаються численні виходи пор з переважно перпендикулярною орієнтацією відносно площини (100) кристалічної підкладки. Синтез CdS у порах та на поверхні *por*-Si не впливає істотно на морфологію пор і характеризується рівномірним розподілом осаджених наночастинок з середнім розміром $\sim 3\text{--}5$ нм. При збільшенні часу осадження (зразки S2) спостерігається схильність до агломерації початково відособлених нанорозмірних кристалітів CdS.

Для дослідження процесів електронного транспорту на обидві сторони кремнієвої пластини методом електронно-променевого випаровування наносили нікелеві контакти (площа верхнього контакту $S \approx 10^{-2} \text{ cm}^2$). Дослідження електрофізичних та оптичних характеристик виготовлених структур здійснювали при кімнатній температурі. Вольт-фарадні характеристики досліджували мостовим методом на частоті $f = 1$ МГц. Для збудження спектрів фотолюмінесценції використовували випромінювання азотного лазера ($\lambda = 337 \text{ nm}$).

3. Результати та їх обговорення

3.1. Електричні характеристики синтезованих структур

Виготовлені структури Ni-por-Si(CdS)-*p*-Si відрізняються незначною несиметричністю вольтамперної характеристики, що вказує на домінуючий внесок проміжного пористого шару в загальну провідність [16, 17]. На рис. 1 у подвійному логарифмічному масштабі показано залежності струму від напруги, прикладеної в прямому напрямку (мінус на Ni контакті). Формування наночастинок CdS в об'ємі пор кремнієвої матриці приводить до зростання провідності, величина якого залежить від прикладеної напруги.

Експериментальні вольт-амперні характеристики описуються в рамках моделі проходження струмів, обмежених просторовим зарядом у присутності електронних рівнів захоплення. На початковій ділянці спостерігається близька до омичної зале-

жність $I(U)$, яка визначається концентрацією власних термічно активованих рівноважних носіїв заряду в пористому шарі. При більш високих напругах ($U > 0,5-0,7$ В) зростання концентрації інжектованих електронів і їх захоплення на глибокі пастки приводить до утворення просторового заряду, що визначає типову квадратичну залежність струму від напруги. Для структур з інкорпорованими наночастинками CdS концентрацію n_t захоплених на пастки носіїв заряду можна оцінити згідно з [18]:

$$n_t = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{PS} V_x}{e d_{PS}^2}, \quad (1)$$

де V_x – напруга переходу від лінійної до квадратичної залежності d_{PS} , ε_{PS} – товщина і діелектрична проникність пористого шару, експериментально визначені із емісійних вимірів для зразків типу S2. Розраховані значення $n_t \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ узгоджуються з відомими оцінками концентрацій пасток у напівпровідникових матеріалах A^2B^6 з розмірами кристалітів менше 100 нм [19].

Вольт-фарадні характеристики ($f = 1$ МГц) до і після осадження наночастинок CdS мають типовий вигляд для МДН-структур з кремнієвою підкладкою p -типу (рис. 2). Процес заповнення пор сульфідною фазою з більшим значенням діелектричної проникності ($\varepsilon_{CdS} = 12$) приводить до зростання ємності пористого шару і структури в цілому.

Кількість осадженої в порах сульфідної сполуки визначали методом адсорбційно-емісійної порометрії [20, 21]. У загальному випадку ємність C_{PS} пористого шару кремнію можна представити у вигляді суми трьох складових частин: ємності твердотільної основи C_{Si} , ємності заповнених повітрям пор C_{air} та ємності пор з сульфідною фазою C_{CdS} : $C_{PS} = C_{Si} + C_{air} + C_{CdS}$. У рамках моделі пористого шару з циліндричною симетрією пор (вставка на рис. 1) відносну довжину пронизуючих пор і товщину твердотільної кремнієвої основи d_{PS} можна вважати однаковими. Експериментальне значення ємності $C_{PS} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{PS} S}{d_{PS}}$ визначається в режимі акумуляції, коли загальна ємність поверхнево-бар'єрної структури асимптотично наближається до геометричної ємності високоомного наноструктурованого шару C_{PS} .

У випадку відсутності в порах сульфідного з'єднання $C_{PS} = C_{Si} + C_{air}$ і для ємності шару пори-

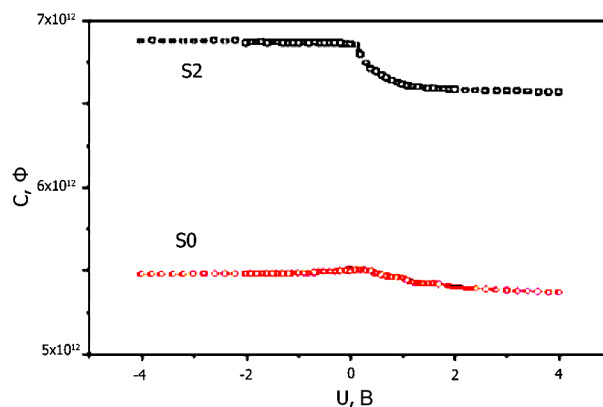


Рис. 2. Вольт-фарадні характеристики структур Ni-por-Si(CdS)- p -Si: 1 – до синтезу CdS (S0), 2 – після синтезу CdS (S2)

стого кремнію отримуємо

$$C_{PS} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{PS} S}{d_{PS}} = \frac{\varepsilon_0 S}{d_{PS}} [(1 - \alpha) \varepsilon_{Si} + \alpha \varepsilon_{air}], \quad (2)$$

де $\alpha = S_{Air}/S$ – параметр, що характеризує поверхневу пористість шару; S – площа металевого електрода; S_{air} – площа заповнених повітрям пор під електродом; ε_{Si} , ε_{air} – відносні діелектричні проникності твердотільної кремнієвої основи та повітря. У припущенні циліндричної моделі пор значення об'ємної та поверхневої пористості співпадають, що дозволяє використати вираз (2) для оцінки коефіцієнта пористості α .

Для оцінки ефективної товщини d_{PS} пористого шару використовуємо мінімальні значення ємності структури в режимі збіднення C_{min} :

$$\frac{1}{C_{min}} = \frac{1}{C_{PS}} + \frac{1}{C_{SCmin}}, \quad (3)$$

коли до геометричної ємності C_{PS} пористого шару послідовно підключається ємність C_{SCmin} області просторового заряду в кремнії. Мінімального значення високочастотна ємність C_{SCmin} області просторового досягає при настанні режиму сильної інверсії:

$$C_{SCmin} = \frac{(1 - \alpha) \varepsilon_0 \varepsilon_{Si} S}{W_m}, \quad (4)$$

де $W_m = 2 \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si} k T \ln(N/n_i)}{e^2 N} \right)^{1/2}$ – максимальна ширина області просторового заряду кремнію, N –

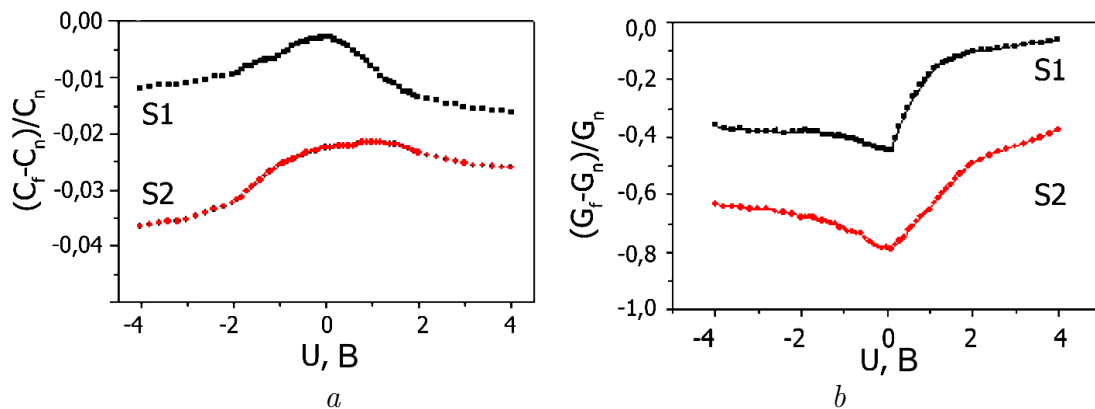


Рис. 3. Вплив освітлення на ємнісні (а) та провідні (б) характеристики структур з синтезованими наночастинками CdS

задана концентрація домішки, n_i – власна концентрація носіїв заряду в кремнії, k – стала Больцмана, T – температура, e – заряд електрона. З експериментальних значень C_{PS} та C_{min} , а також значення концентрації домішки в кремнії $N \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ з використанням рівнянь (1)–(3) знаходимо коефіцієнт пористості $\alpha = 60\text{--}65\%$, ефективну діелектричну проникність $\epsilon_{PS} = 4,8\text{--}5,0$ та товщину пористого шару кремнію $d_{PS} = 8\text{--}10 \text{ мкм}$. Визначені значення коефіцієнта пористості експериментальних зразків узгоджуються з отриманими з оптичних вимірів [6].

Для структур зі сформованими наночастинками CdS необхідно враховувати ємність частини пор, заповнених сульфідною сполукою з діелектричною проникністю ϵ_{CdS} . Якщо об’єм сульфідної фази V_{CdS} , то при прийнятих припущеннях вираз (2) зводиться до вигляду

$$C_{PS(CdS)} = \frac{\epsilon_0 S}{d_{PS}} \left[(1 - \alpha) \epsilon_{Si} + \left(\alpha - \frac{V_{CdS}}{d_{PS} S} \right) \epsilon_{Air} + \frac{V_{CdS}}{d_{PS} S} \epsilon_{CdS} \right]. \quad (5)$$

Різниця між значеннями ємності пористого шару до (2) і після (5) осадження наночастинок сульфїду кадмію визначається за виразом

$$\Delta C = C_{PS(CdS)} - C_{PS} = \frac{\epsilon_0 V_{CdS}}{d_{PS}^2} (\epsilon_{CdS} - \epsilon_{air}). \quad (6)$$

Оцінки згідно з (6) показують, що для зразків типу S2 з діелектричною проникністю $\epsilon_{PS(CdS)} = 7,5\text{--}8,0$ кількість заповнених сульфідною фазою пор не перевищує 15–20%.

У гетероструктурах Ni-por-Si(CdS)-p-Si з синтезованими в порах наночастинками сульфїду кадмію підсвічування світлом у видимому діапазоні приводить до зменшення ємності та провідності (рис. 3). Залежності провідності від освітлення на змінному струмі ($f = 1 \text{ МГц}$) корелюють з відповідними залежностями на постійному струмі. Цей ефект є подібним до стаціонарної негативної фотопровідності, значення якої стає меншим від темнотової провідності [22].

Зміни провідності визначаються процесами перезарядки пасток виникаючими при поглинанні світла носіями заряду. Значна концентрація електронних пасток у нанокристалітах сульфїду кадмію зумовлює практично повне захоплення фотозбуджених електронів і приводить до створення додаткового нерухомого об’ємного заряду. Це приводить до зростання інерційності фотоструму і зменшення рухливості носіїв заряду за рахунок їх додаткового розсіювання на заповнених пастках. Деяке зростання провідності з ростом прикладеної напруги пов’язане з підвищенням концентрації вільних носіїв (вивільнення пасток електричним полем).

3.2. Фотолюмінесцентні властивості

Результати дослідження фотолюмінесцентних властивостей структур CdS-пористий кремній з різною тривалістю процесу синтезу наведено на рис. 4. Інтенсивність сигналу фотолюмінесценції від вихідної підкладки пористого кремнію є значно меншою (в $10^2\text{--}10^3$ разів) порівняно з сигналом від структури з синтезованим шаром CdS. Тому вимірювані спектри можна розглядати як

випромінювання нанотворень CdS, синтезованих у пористому шарі кремнію.

У спектрах фотолюмінесценції композитних зразків CdS-por-Si присутні смуги з максимумами при $\lambda = 420$ – 430 нм, $\lambda = 550$ нм, $\lambda = 720$ нм, $\lambda = 820$ нм. Наявність декількох максимумів свідчить про прояв різних центрів випромінювальної рекомбінації, відносний внесок яких залежить від складу розчину, технології і часу синтезу наночастинок.

У синій області спектра при $\lambda = 420$ нм спостерігається максимум краєвої смуги екситонної люмінесценції, інтенсивність якого зростає при збільшенні кількості синтезованих наночастинок CdS (рис. 4). Енергетичне положення короткохвильової краєвої смуги люмінесценції визначається процесами прямої міжзонної електрон-діркової рекомбінації і приблизно співпадає з енергетичним значенням ширини забороненої зони CdS ($E_n = 2,9$ еВ). Отримані значення корелюють з результатами досліджень ширини забороненої зони в нанокристалах CdS із спектральних залежностей коефіцієнта оптичного поглинання [23]. Край фундаментального поглинання формується оптичними переходами між рівнями валентної зони та зони провідності і залежить від розмірів нанокристалів CdS. Для оцінки оптичної ширини забороненої зони в залежності від розмірів нанокристалів CdS можна використати кореляційний вираз [24]:

$$E_n = E_0 + 0,71 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mR^2}, \quad (7)$$

де E_0 – ширина забороненої зони в макрокристалічному CdS, E_n – ширина забороненої зони в нанокристалічному CdS, m – маса наночастинки, R – радіус наночастинки. Підставляючи в (7) значення $E_0 = 2,4$ еВ і $E_n = 2,9$ еВ для наночастинок CdS (зразки S1) у сферичній апроксимації, отримуємо середні значення розмірів $R \sim 2$ – 3 нм, що узгоджується з результатами вимірів методами електронної мікроскопії.

Для зразків з більш тривалим часом осадження (зразки S2) спостерігається зсув краєвої смуги люмінесценції в короткохвильову область, що свідчить про утворення фракцій з меншими розмірами наночастинок. Причиною їх появи можуть бути особливості осадження іонів S^{2-} і Cd^{2+} у матриці кремнію з колонною структурою пор. У процесі осадження вільний простір у порі змен-

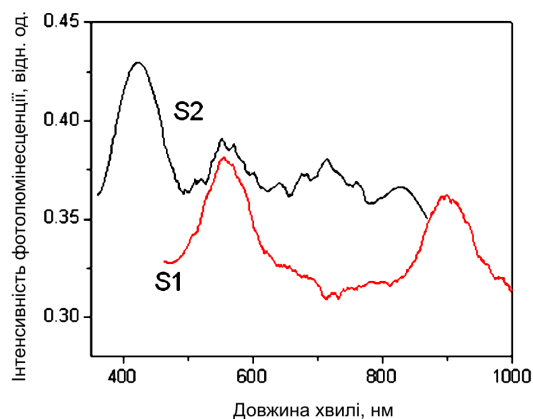


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції наноструктурованих шарів por-Si(CdS): S1 – час синтезу – t_1 ; S2 – час синтезу – $t_2 \approx 2t_1$

шується до величин, за яких стінки пор починають перешкоджати росту наночастинок CdS до їхнього оптимального розміру. Подальший синтез частинок відбувається в умовах геометричного обмеження простору росту і обмеженого надходження реагуючих компонент, що приводить до формування нанокристалітів меншого розміру і збільшення кількості фракцій з різними розмірами [25].

Більш довгохвильові смуги світіння ($\lambda = 550$ нм, $\lambda = 720$ нм, $\lambda = 820$ нм) зумовлені рекомбінацією на домішкових атомах і дефектах кристалічних ґраток. Можна припустити, що в нелегованих нано- і макрокристалах CdS процеси люмінесценції визначаються власними дефектами (в основному вакансіями сірки та кадмію) [26].

У нанокристалах ефект розширення забороненої зони зумовлює зсув смуг фотолюмінесценції в бік більш високих енергій. Більш істотно процес зсуву проявляється для максимумів у короткохвильовій області спектра: для помаранчевої смуги ($\lambda = 550$ нм) характерним є зсув на $\sim 0,2$ еВ, а для червоної ($\lambda = 720$ нм) не перевищує $\sim 0,05$ еВ. Нанокристалічні структури CdS характеризуються більшим значенням півширини смуг ($0,6$ – $0,7$ еВ) порівняно з монокристалічними зразками ($0,4$ еВ), що зумовлюється дисперсією наночастинок за розмірами. При збільшенні тривалості синтезу і, відповідно, кількості осаджених наночастинок CdS спостерігається зниження інтенсивності максимумів при $\lambda = 520$ нм та $\lambda = 820$ нм і зростання малоінтенсивної смуги при $\lambda = 720$ нм (рис. 4).

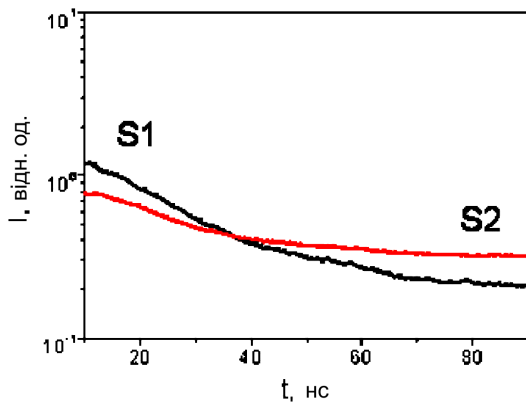
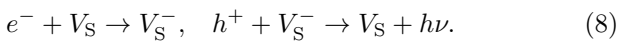


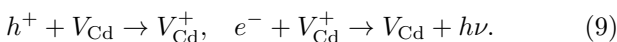
Рис. 5. Кінетичні криві спаду фотолюмінесценції ($\lambda = 520$ нм)

Природу смуги в області спектра $\lambda \sim 520$ нм, зазвичай, пов'язують з люмінесцентними центрами, зумовленими наявністю вакансій сірки V_S [26, 27]. Електрон-діркова рекомбінація на дефектах структури при недостатці іонів S^{2-} здійснюється за схемою:



У процесі синтезу адсорбція надлишкових сульфід іонів приводить до зменшення концентрації відповідних випромінювальних центрів і зниження інтенсивності смуги $\lambda \sim 520$ нм. Гасіння люмінесценції під час обробки в колоїдному розчині вказує на переважну локалізацію вакансій на поверхні синтезованих наночастинок.

Природу довгохвильової смуги фотолюмінесценції з $\lambda = 720$ нм пов'язують з наявністю центрів, що характеризуються недостатністю іонів кадмію і формуванням асоціативного комплексу ($V_{Cd} + V_S$) [27]. Електрон-діркова рекомбінація на дефектах структури за участю кадмієвих вакансій описується співвідношеннями



Відносно зменшення інтенсивності з $\lambda = 820$ нм при збільшенні часу осадження можна пояснити змінами стехіометрії й утворенням у кристалах компенсуючих акцепторних V_{Cd} -центрів, що узгоджується з літературними даними про люмінесценцію в макрокристалах сульфїду кадмію.

Кінетичні криві спаду фотолюмінесценції зразків CdS-por-Si мають неекспоненційний характер

(рис. 5), сумарна тривалість люмінесценції відповідає ефективному часу життя люмінесценції $\tau = 200\text{--}300$ нс. Наявність в зразках частинок з різними розмірами приводить до широкого набору часів життя фотолюмінесценції. Неекспоненційність часових залежностей може зумовлюватися відмінностями кінетики процесів випромінювальної рекомбінації в об'ємі та на поверхні нанокристалів CdS поблизу різного роду дефектів – дислокацій, гетерограниць і т. ін. [28]. У цьому випадку поява інтенсивної і широкої смуги випромінювання з малими часами спаду можна пояснити появою випромінювальних центрів, зумовлених адсорбцією молекул сульфїдної сполуки поверхнею por-Si.

Порівняння кінетики релаксації фотоструму наноконкомпозитних структур при включеному зовнішньому електричному полі показує, що час релаксації фотолюмінесценції не залежить від впливу зовнішнього електричного поля на зразок. Це свідчить про наявність неоднорідних внутрішніх електричних полів і потенціальних бар'єрів, що впливають на перенос зарядів у процесі фотозбудження [28]. Наявність рекомбінаційних бар'єрів між низькоомними (з високою концентрацією основних нерівноважних носіїв) та високоомними (з високою ймовірністю захоплення носіїв на центри рекомбінації) областями зумовлює спостережувані зміни кінетики релаксації у парах пористого кремнію з інкорпорованими наночастинами сульфїду кадмію. При зростанні часу хімічної обробки в колоїдному розчині відбувається активізація міграції іонів Cd^{2+} та S^{2-} на поверхні наночастинок CdS, що може приводити до їх переформування і зміни системи зв'язаних з дефектами рекомбінаційних центрів. На початковому етапі наночастинок CdS локалізуються на розвиненій поверхні пористого шару кремнію з глибиною проникнення, що визначається розмірами й топологією пор. Утворення точкових дефектів відбувається біля структурних ушкоджень кристалічної ґратки CdS, що впливає на розподіл легуючих домішок, зокрема кисню. З ростом заповнення пор фракції наночастинок утворюють волоконноподібну структуру, що трансформує процеси дефектоутворення в місцях ослаблених міжатомних зв'язків.

Ефекти старіння проявляються несуттєво і в основному зумовлені виникаючими при окисленні центрами безвипромінювальної рекомбінації носіїв

заряду на поверхні нанокристалів [3, 27]. Кисень нерівномірно розподіляється в об'ємі нанокристалів і утворює гетерогенні системи, що включають скупчення з підвищеним і зниженим рівнями його концентрації. Виникнення пов'язаних з адсорбованим киснем рекомбінаційних бар'єрів між низькоомними та високоомними областями може сприяти процесам захоплення фотозбуджених носіїв на центри рекомбінації.

4. Висновки

На основі методу поверхневого хімічного осадження відпрацьована лабораторна технологія синтезу наночастинок CdS в об'ємі матриці пористого кремнію.

Перенос носіїв заряду в наноструктурованому шарі пористого кремнію залежить від морфології пор, хімічного складу та розмірів інкорпорованих частинок, пасивації поверхні пористої матриці домішковими атомами, ефективності захоплення носіїв на поверхневі пастки та ін. Спектр фотолюмінесценції синтезованих нанокристалів сульфїду кадмію відзначається випромінювальною рекомбінацією на дефектних центрах двох типів (смуга з $\lambda_{\max} = 550$ нм – вакансіями сірки V_S , смуга з $\lambda_{\max} = 720$ нм – асоціативними комплексами – $(V_{Cd} + V_S)$). Відносний внесок цих смуг залежить від часу і технології осадження наночастинок. Широко можливі модифікації розмірів і топології пор у нанопористому середовищі кремнію дозволяють вирішувати проблеми формування наноконструктивних структур різного типу з необхідними електричними й оптичними властивостями.

1. *Ordered Porous Nanostructures and Applications*, edited by R.B. Wehrspohn (Springer Science+Business Media Inc., New York, 2005).
2. T. Serdiuk, V.A. Skryshevsky, I.I. Ivanov, and V. Lysenko, *Mater. Lett.* **65**, 2514 (2011).
3. E.B. Kaganovich, E.G. Manoilo, I.R. Basylyuk, and S.V. Svechnikov, *Semiconductors* **37**, 353 (2003).
4. A. Gokarna, N.R. Pavaskar, S.D. Sathaye, V. Ganesan, and S.V. Bhoraskar, *J. Appl. Phys.* **92**, 2118 (2002).
5. V. Lysenko, V. Onyskevych, O. Marty, V.A. Skryshevsky, Y. Chevolut, and C. Bru-Chevallier, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 251910 (2008).
6. A.Y. Karlach, G.V. Kuznetsov, S.V. Litvinenko, Y.S. Milovanov, and V.A. Skryshevsky, *Semiconductors* **44**, 1342 (2010).

7. N.V. Bondar and M.S. Brodyn, *Ukr. J. Phys.* **54**, 130 (2009).
8. N.V. Deshmukh., T.M. Bhawe, A.S. Ethiraj, S.R. Sainkar, V. Ganesan, S.V. Bhoraskar, and S.K. Kulkarni, *Nanotechnology* **12**, 290 (2001).
9. М.М. Воронцова, Н.В. Малущин, В.М. Скобеева, В.А. Смынтына, *Фотоелектроника* **11**, 104 (2002).
10. G.S. Khrypunov, V.R. Korach, A.V. Meriuts, R.V. Zaitsev, M.V. Kirichenko, and N.V. Deyneko, *Semiconductors* **45**, 1564 (2011).
11. V.A. Skryshevsky, *Appl. Surf. Sci.* **157**, 145 (2000).
12. B.M. Bulakh, N.E. Korsunskaya, L.Yu. Khomenkova, T.R. Stara, and M.K. Sheinkman, *Semiconductors* **40**, 614 (2006).
13. A. Korcala, W. Bała, A. Bratkowski, P. Borowski, and Z. Lukasiak, *Opt. Mater.* **28**, 143 (2006).
14. V.A. Skryshevsky, A. Laugier, V.I. Strikha, and V.A. Vikulov, *Mater. Sci. Eng. B* **40**, 54 (1996).
15. G.A. Ilchuk, V.V. Kusnez, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, P.Yo. Shapoval, and R.Yu. Petrus, *Semiconductors* **44**, 335 (2010).
16. V.A. Vikulov, V.I. Strikha, V.A. Skryshevsky, S.S. Kilchitskaya, E. Souteyrand, and J.R. Martin, *J. Phys. D* **33**, 1957 (2000).
17. V. Strikha, V. Skryshevsky, V. Polishchuk, E. Souteyrand, and J.R. Martin, *J. Porous Mater.* **7**, 111 (2000).
18. A.A. Evtukh, *Ukr. J. Phys.* **54**, 308 (2009).
19. В.Б. Лазарев, В.Г. Красов, И.С. Шапльгин, *Электропроводность окисных систем и пленочных структур* (Наука, Г., 1979).
20. I.V. Gavrilchenko, S.A. Diachenko, G.V. Kuznetsov, V.A. Skryshevsky, and Y.A. Pervak, *Visn. Kyiv. Univ. Ser. Fiz. Mat. Nauky* **8**, 41 (2005).
21. E.A. Tutov, A.Yu. Andryukov, and E.N. Bormontov, *Semiconductors* **35**, 850 (2001).
22. В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко, *Оптические свойства полупроводников* (Наукова думка, Київ, 1987).
23. P. Zhang, P.S. Kim, and T.K. Sham, *J. Appl. Phys.* **91**, 6038 (2002).
24. L.E. Brus, A.I. Efros, and T. Itoh, *J. Lumin.* **76**, 1 (1996).
25. Yu.Yu. Bacherikov, I.Z. Indutnyi, O.B. Okhrimenko, S.V. Optasyuk, P.Ye. Shepeliavyi, and V.V. Ponamarenko, *Semiconductors* **45**, 1235 (2011).
26. G. Ma, S. Tang, W. Sun, Z. Shen, W. Huang, and J. Shi, *Phys. Lett. A* **299**, 581 (2002).
27. Y. Kanemitsu and A. Ishizumi, *J. Lumin.* **119–120**, 161 (2006).
28. В.Н. Бондарев, П.В. Пихица, *ФТТ* **43**, 2142 (2001).

Одержано 14.05.12

Н.А. Давиденко, Г.В. Кузнецов, Ю.С. Милованов

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ
СУЛЬФИД КАДМИЯ–ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Резюме

Определены оптимальные условия формирования нанокристаллов сульфида кадмия в матрице пористого кремния. Исследованы механизмы переноса носителей заряда в сформированных гетероструктурах в зависимости от свойств пористого слоя и условий синтеза наночастиц Cd. Спектральное распределение и интенсивность фотолуминесценции определяются концентрацией и размерами синтезированных наночастиц и эффективностью излучательной рекомбинации на связанных с дефектами глубоких центрах.

N.A. Davidenko, G.V. Kuznetsov, Yu.S. Milovanov

CADMIUM SULFIDE–POROUS SILICON
NANOCOMPOSITE STRUCTURES

S u m m a r y

Optimum conditions for the formation of cadmium sulfide nanoparticles in a porous silicon matrix have been determined. The mechanisms of charge transfer in the formed heterostructures and their dependences on the porous layer properties and conditions of CdS nanoparticle synthesis have been studied. The spectral distribution and the intensity of photoluminescence are demonstrated to be governed by the concentration and the size of synthesized CdS nanocrystallites, as well as the efficiency of radiation recombination at deep centers bound with defects.