

Синтез і спектри фотолюмінесценції композитних плівок з нанокристаллами сульфїду кадмію

Д.В. Корбутяк¹, С.В. Токарев², О.М. Шевчук^{2,*},
В.С. Токарев², С.І. Будзуляк¹, А.О. Курик¹

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лащкарьова НАН України, пр. Науки, 41, 0328 Київ, Україна

² Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

(Одержано 21.06.2013; опубліковано online 31.01.2014)

У роботі описано особливості оптичних властивостей композитних плівок з вбудованими нанокристаллами сульфїду кадмію (НК CdS), одержаними золь-гель методом *in situ*. Спектри фотолюмінесценції складаються з двох областей: домішкової з $E = 1.6-2.3$ еВ, зумовленої поверхневими дефектами, та екситонної з $E = 2.3-3.0$ еВ. Збільшення концентрації прекурсору $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у полімерній матриці від 36 до 48 % не приводить до автоматичного зростання інтенсивностей поглинання при $\lambda_{\text{макс}}$ і фотолюмінесценції композитної плівки, що імовірно зумовлено утворенням в останньому випадку менш досконалих структур CdS.

Ключові слова: Нанокристали сульфїду кадмію, Композитні плівки, Спектри фотолюмінесценції.

PACS numbers: 81.07. ± b, 78.55. ± m, 78.67. ± n

1. ВСТУП

Квантові ефекти, обумовлені розшаруванням енергетичних рівнів на кінцях валентної зони і зони провідності при зниженні розміру металічних і напівпровідникових частинок менше радіуса Бора, є об'єктами інтенсивних теоретичних і практичних досліджень останнього десятиліття. Це в свою чергу стимулювало розвиток нової галузі науки – нанотехнології, пов'язаної з розробкою методів одержання, дослідження, маніпулювання і застосування об'єктів пониженої розмірності.

Напівпровідникові матеріали типу A_2B_6 у нанокристалічній формі заслуговують на особливу увагу завдяки їх нелінійним оптичним властивостям [1, 2], люмінесцентним властивостям [3, 4], відчутного квантово-розмірного ефекту [5] та іншим властивостям, що робить їх перспективними матеріалами для застосування у фотодетекторах, світловипромінюючих приладах, тонкопліткових транзисторах, сонячних елементах, тощо. Серед них CdS є одним з найперспективніших матеріалів, оскільки його край фундаментального поглинання знаходиться у видимій частині спектру і в цій області відбувається міжзонний перехід, що є важливим для застосування у багатьох оптоелектричних пристроях [6]. Це стимулювало проведення інтенсивних досліджень з розробки різноманітних методів одержання нанорозмірних структур CdS: вакуумного випаровування і напилення, піролітичного розпилення, молекулярно-променевої епітаксії, хімічного осадження та деякі інші. Хімічне осадження, що відбувається за золь-гель механізмом, є дешевою альтернативою всім переліченим вище методам, хоча і при цьому формуються менш досконалі структури.

Особливу увагу привертають так звані органо-неорганічні гібридні матеріали, зокрема, нанокристали (НК) напівпровідників вбудовані у полімерну матрицю. В таких матеріалах не тільки значно зростає роль міжфазної взаємодії матриці і включень, але й природа самої матриці може впливати на влас-

тності НК і, таким чином, бути ще одним чинником у їх регулюванні або підсилювати чутливість НК до дії зовнішніх чинників у різних сенсорах. Зазвичай органо-неорганічні композити одержують з неорганічних наночастинок, попередньо отриманих у водному середовищі, які тим чи іншим шляхом переводять в органічне середовище, що містить матричний полімер. При цьому практично неможливо уникнути агломерування наночастинок і забезпечити їх рівномірний розподіл у полімерній матриці. Цих недоліків позбавлений розроблений нами метод синтезу НК CdS *in situ* в тонких полімерних плівках [7].

В даному повідомленні обговорюються особливості спектрів люмінесценції НК CdS, вбудованих у полімерну матрицю, які одержували золь-гель методом безпосередньо у гідрогелевій плівці сітчастого (структурованого) полімеру, нанесеного на тверду підкладку (кварцове скло).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Матеріали

Ацетат кадмію ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) кваліфікації "ЧДА" (ГОСТ 5824-79).

Сульфід натрію ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) кваліфікації "ЧДА" (ГОСТ 2053-77).

Розчинники: ацетон кваліфікації "ЧДА" (ГОСТ 2603-79), етилацетат (ЕА) марки А, вищий сорт (ГОСТ 8981-78), диметилформамід (ДМФ) кваліфікації "ХЧ" (ГОСТ 20289-74), – очищали висушуванням над хлористим кальцієм з наступної перегонкою.

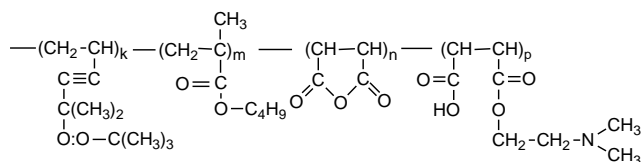
Поліетиленгліколь ПЕГ-200 (Merck, Німеччина) використовували без додаткової очистки.

Для синтезу поліфункціонального пероксидвмісного кополімеру (ПФПК) використовували наступні мономері: бутілметакрилат (БМА) – (Merck, Німеччина) очищали вакуумною перегонкою; малеїновий ангідрид (МА) – (Merck, Німеччина) очищали перекристалізацією з хлороформу; пероксидний мономер

* gilchuk@lp.edu.ua

5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін (ВЕП) синтезували на кафедрі органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка" за методикою [8]; диметиламіноетанол (ДМАЕ) – (Merck, Німеччина) використовували без додаткової очистки.

ПФПК синтезували у дві стадії: на першій одержували терполімер ВЕП–БМА–МА радикальною кополімеризацією відповідних мономерів за відомою методикою [9]; на другій одержаний теркополімер ВЕП–БМА–МА розчиняли в ЕА при їх співвідношенні 1 : 7,5 у тришийковому реакторі з лопатною мішалкою та зворотнім холодильником при температурі 333 К. Після повного розчинення терполімеру в реактор протягом 1 год. при постійному перемішуванні прикапували 10 % розчин ДМАЕ в ЕА, щоби мольне співвідношення [ланки МА] : [ДМАЕ] становило 2 : 1. По завершенню прикапування реакційну суміш перемішували ще протягом 4 год. при 333 К і після цього одержаний продукт двічі переосаджували в гексан і сушили під вакуумом при кімнатній температурі до постійної маси. В результаті отримали ПФПК наступної будови:



де $k = 27$ % мол.; $m = 33$ % мол.; $n = 24$ % мол.; $p = 16$ % мол.

і такими характеристиками:

Зовнішній вигляд	Жовтуватий порошок
Характеристична в'язкість в ацетоні, дл/г	0,01
Вміст активного кисню, %	2,8

Кварцеві підкладки $24 \times 24 \times 0,18$ мм, на яких формувались тонкі полімерні плівки з нанокристаллами сульфідів металів очищали промивкою в розчині "пірань" (суміш $[\text{NH}_4\text{OH} 25\% \text{-й розчин}] : [\text{H}_2\text{O}_2 35\% \text{-й розчин}] : [\text{бідистильована вода}] = 1:1:1$), після чого багаторазово промивали у бідистильованій воді.

2.2 Методики аналізу

2.2.1. Характеристики поліфункціонального пероксидвмісного кополімеру. Склад ПФПК розраховували виходячи з результатів функціональних аналізів на вміст активного кисню, карбоксильних груп і азоту.

Вміст активного кисню і, відповідно, ланок ВЕП в ПФПК визначали методом газохроматографічного аналізу продуктів термічного розпаду ПФПК в ізокінетичній точці $T = 483$ К згідно [10].

Вміст ланок МА в ПФПК визначали зворотнім потенціометричним титруванням карбоксильних груп у лужному водному розчині ПФПК.

Вміст фрагментів ДМАЕ в ПФПК розраховували з результатів визначення вмісту азоту за методом Дюма [11].

Характеристичну в'язкість ПФПК визначали в ацетоні при 293 К за допомогою віскозиметра Бішофа з підвісним рівнем.

2.2.2. Характеристики нанокompatитних плівок з нанокристаллами сульфід кадмію. Для аналізу і дослідження властивостей нанокompatитних плівок з нанокристаллами сульфід кадмію (НК CdS) були використані сканувальна електронна мікроскопія, енергодисперсійний рентгенівський мікροаналіз, спектроскопія у видимій області і фотолюмінесцентна спектроскопія.

Оцінка товщини нанокompatитних плівок та склад НК CdS проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопу – рентгенівського мікροаналізатора РЕММА-106і (ВАТ «SELMP», Суми, Україна).

Спектри у видимій області нанокompatитних плівок з НК CdS записували на спектрофотометрі Specord-M40.

Розмір частинок сульфід кадмію визначали за формулою [5]:

$$D = -6,6521 \cdot 10^{-8} \lambda^3 + 1,9557 \cdot 10^{-4} \lambda^2 - 9,2352 \cdot 10^{-2} \lambda + 13,29 \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі, при якій спостерігається максимум поглинання у спектрі зразка.

Вимірювання спектрів фотолюмінесценції проводили на автоматизованій експериментальній установці для досліджень оптичних та люмінесцентних спектрів, яка складається з джерела випромінювання (оптичний квантовий генератор), оптичного криостата, 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 з довжиною хвилі $\lambda = 325,0$ нм і потужністю 10 мВт (виробництво ТОВ "Львів-Електроніка", м. Львів).

Сигнал ФЛ за допомогою системи лінз фокусували на вхідну щілину оптичного монохроматора МДР-23. Спектр ФЛ аналізували монохроматором 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. Як приймач випромінювання використовували неохолоджуваний фотопомножувач ФЭУ-100, для якого було знайдено спектральну залежність чутливості, і спектри ФЛ досліджуваних зразків будували з врахуванням цієї залежності. Реєстрацію сигналу фотолюмінесценції здійснювали в режимі постійного струму підсилювачем з високою стабільністю нуля і низьким власним шумом ($\approx 10^{-15}$ А). Електричний сигнал фотоприймача після підсилення поступав на вхід аналогово-цифрового перетворювача з подальшою комп'ютерною обробкою.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Одержання нанокompatитних плівок з НК CdS

Одержання нанокompatитних плівок з НК CdS включало три послідовних стадій: формування на твердій підкладці полімерної плівки з координаційно та хімічно зв'язаними іонами Cd^{2+} , її структурування та обробку сірководнем з газової фази.

Формування полімерної плівки здійснювали з розчину, що містив ПФПК, сіль кадмію та структуруючий агент в органічному розчиннику при вмісті солі кадмію 36-48 % від маси ПФПК. Для цього готували 10%-й розчин ПФПК в ДМФ і до нього додавали структуруючий агент ПЕГ-200. Використання суміші ПФПК та ПЕГ-200 забезпечує можливість отримання полімерних плівок сітчастої структури з заданим співвідношенням полярних і неполярних фрагментів, а також міжвузловою відстанню, у чарунках якої формуються НК сульфідів металів, що дозволяє регулювати розмір та густину розподілу синтезованих нанокристалів в такій нанокompatивній плівці. Окремо готували насичений розчин ацетату кадмію в ДМФ. Обидва розчини змішували при інтенсивному перемішуванні в такій пропорції, щоб забезпечити задане співвідношення $[Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O] : [ПФПК]$. Отриманий розчин наносили на кварцеву підкладку методом спін-коатингу при 2000 об/хв.

Підкладку з одержаною полімерною плівкою прогрівали в термошафі при 393 К протягом 2 год. для одержання сітчастої структури та після цього поміщали в ексікатор над 10 %-м водним розчином Na_2S на 4 год. при 333 К. В результаті взаємодії іонів Cd^{2+} , інкорпорованих в полімерну плівку, з абсорбованим з газової фази H_2S , який утворюється в результаті гідролізу Na_2S , в полімерній плівці формувались нанокристали (НК) CdS.

За такою методикою формуються нанокompatивні плівки з середньою товщиною ≈ 50 нм, що містять 15-20 % об. НК CdS з розміром 5-6 нм. Для одержання нанокompatивних плівок з більшою товщиною на утвореній нанокompatивній плівці додатково формують ще декілька шарів нанокompatивної плівки. Це дозволяє отримувати полішарові нанокompatивні плівки заданої товщини, яка залежить від кількості шарів, і, відповідно, регулювати їх оптичні та інші властивості, насамперед, інтенсивності поглинання і люмінесценції.

3.2 Результати досліджень спектрів поглинання

Спектри поглинання нанокompatивних плівок з НК CdS у видимій області представлений на рис. 1, а їх характеристики наведені в табл. 1.

Як видно з наведених даних, в результаті зольгель процесу у полімерних плівках формуються НК CdS, розміри яких мало залежать від умов формування: кількості нанесених шарів (таб. 1, зразки 5 і 6) та концентрації прекурсору (таб. 1, зразки 4 і 6), а також з достатньо вузьким унімодальним розподілом за розмірами (рис. 1). Це обумовлено тим, що розроблений нами метод суттєво відрізняється від інших методів синтезу НК тим, що формування і ріст НК відбувається у гідрогелевій матриці – набряклому шарі сітчастого полімеру. Будову такої матриці можна представити у виді сітки полімерних ланцюгів, у чарунках яких знаходяться молекули води (розчинника) і іони кадмію. При внесенні гідрогелевої матриці в атмосферу насичену газоподібним сірководнем він абсорбується водною фазою матриці і частково дисоціює в ній. Іони Cd^{2+} і S^{2-} є рухливими, можуть легко дифундувати внаслідок малих розмірів і реагувати у гідрогелевій матриці з утворенням молекул CdS. Останні теж є ще достатньо рухливими і взаємодіють між собою з утворенням кластерів, які

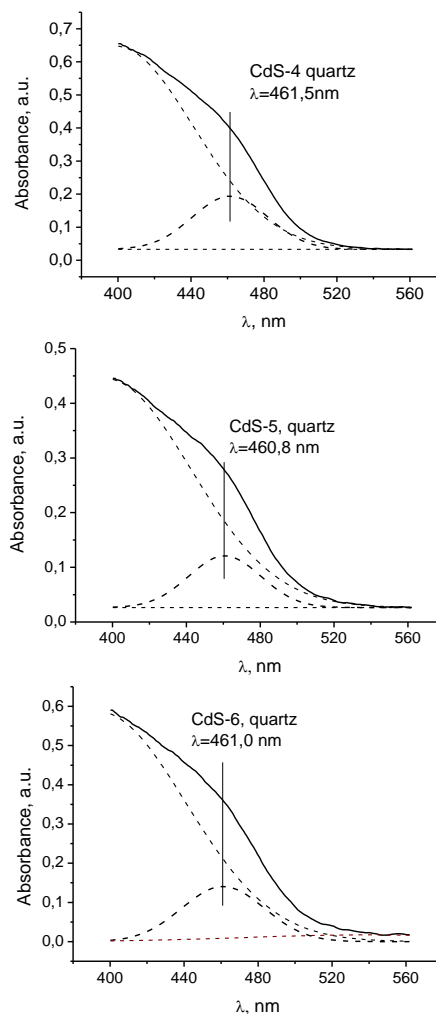


Рис. 1 – УФ-спектри поглинання одержаних нанокompatивних плівок. Суцільні лінії – інтегральні спектри поглинання, пунктирні лінії – апроксимація спектрів поглинання нормальним розподілом Гауса

внаслідок низької розчинності у воді виділяються в окрему фазу. Із ростом кластерів їх рухливість стрімко падає, яка до того ж стримується міжвузловими розмірами гідрогелевої сітки. Оскільки в даному дослідженні у всіх випадках використовували ту саму полімерну матрицю з однаковими параметрами сітки сформовані НК CdS мають достатньо близькі розміри. При збільшенні кількості шарів, як і очікувалось, величина оптичної густини плівок з НК зростає (табл. 1, зразки 5 і 6), але збільшення концентрації прекурсору не веде до автоматичного зростання оптичної густини. Причини цього феномену поки що не зовсім зрозумілі і вимагають проведення додаткових досліджень.

3.3 Результати досліджень спектрів ФЛ

На Рис. 2. приведені спектри ФЛ зразків нанокристалів CdS №№ 4, 5, 6, характеристики яких подані в Табл. 1. Відмітимо, що вихідні спектри ФЛ містили також вклад люмінесценції кварцу в області 3.1 eV [12]. Тому з вихідних спектрів ФЛ була вилучена компонента, яка відповідала за свічення кварцу і на Рис. 2 наведені спектри ФЛ, що відповідають

Таблиця 1 – Характеристики нанокompatитних плівок з нанокристаллами CdS

№ зразка	Вміст солі Cd ²⁺ від маси ПФПК	Кількість шарів	Товщина плівки, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ плівки, нм	Абсорбція при $\lambda_{\text{макс}}$	Розмір НК CdS, нм
4.	36	4	120	461,5	0,39	5,78
5.	48	3	90	460,8	0,28	5,75
6.	48	4	120	461,0	0,36	5,76

свіченню виключно НК CdS. Згідно літературним даним спектр ФЛ НК CdS, зображених на Рис. 2, складається з двох областей: домішкової з $E = (1.6-2.3)$ eV, зумовленої поверхневими дефектами, та екситонної з $E = (2.3-3.0)$ eV [4, 13, 14].

Розглянемо спектр ФЛ зразка № 5 з найменшою товщиною плівки (90 нм) і вмістом солі Cd²⁺ по відношенню до маси ПФПК $N_{\text{Cd}} = 48\%$. Для цього зразка інтенсивність ФЛ мінімальна як у домішкочивій, так і в екситонній областях спектру. Збільшення товщини нанокompatитної плівки до 120 нм (зразок № 6) при незмінному вмісті солі Cd²⁺ ($N_{\text{Cd}} = 48\%$) не приводив до зростання інтенсивності екситонної ФЛ, в той час як інтенсивність домішкової ФЛ зростає приблизно в 1.6 рази. Тобто концентрація поверхневих дефектів, відповідальних за домішкову ФЛ, помітно зростає при збільшенні товщини нанокompatитної плівки від 90 нм до 120 нм. Цікаво, що зменшення вмісту солі Cd²⁺ до $N_{\text{Cd}} = 36\%$ (зразок № 4)

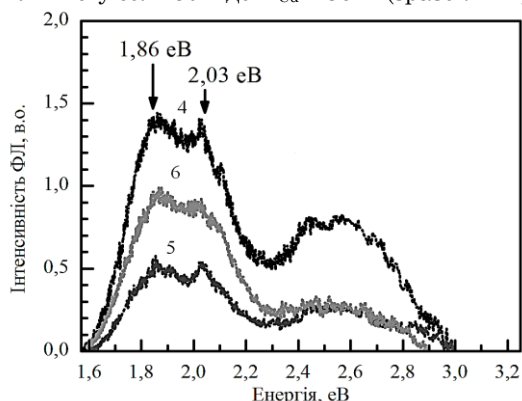


Рис. 2 – Спектри фотолюмінесценції при $T = 300$ K НК CdS №№ 4, 5, 6, характеристики яких подані в табл. 1

приводить до істотного (приблизно втричі) збільшення інтенсивності екситонної ФЛ, а це є ознакою зменшення безвипромінювальних втрат.

Таким чином, нанокompatитні плівки з $N_{\text{Cd}} = 36\%$ містять НК CdS більш структурно досконали, ніж відповідні плівки з $N_{\text{Cd}} = 48\%$. Надлишкова концентрація кадмію, мабуть, приводить до збільшення кількості дефектів, які є центрами безвипромінювальної рекомбінації. Що стосується зростання інтенсивності домішкової ФЛ для зразка № 4, то воно викликане, на нашу думку, не збільшенням концентрації поверхневих дефектів, порівняно із зразком № 6 (кількість шарів у зразках № 4 і № 6 одна і та ж), а загальним збільшенням темпу випромінювальної рекомбінації.

4. ВИСНОВКИ

1. Розроблена технологія синтезу НК CdS в полімерних матрицях золь-гель методом *in situ*, яка включає нанесення шару полімерної матриці з прекурсором – сіллю кадмію на тверду підкладку, структурування матриці і формування у набряклій матриці НК CdS в результаті взаємодії прекурсора з H₂S.

2. Встановлено, що розміри утворених НК CdS несуттєво залежать від умов одержання, а визначається, в основному, параметрами сітки матриці і знаходяться в межах 5,75-5,78 нм.

3. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів CdS, синтезованих в полімерній матриці складаються з двох областей: домішкової з $E = 1.6-2.3$ eV, зумовленої поверхневими дефектами, та екситонної з $E = 2.3-3.0$ eV.

4. Максимальна інтенсивність ФЛ НК CdS досягається при використанні вмісту прекурсора – солі кадмію по відношенню до маси ПФПК $N_{\text{Cd}} = 36\%$.

Синтез и спектры фотолюминесценции композитных пленок с нанокристаллами сульфида кадмия

Д.В. Корбутяк¹, С.В. Токарев², О.М. Шевчук², Г.А. Ильчук²,
В.С. Токарев², С.И. Будзуляк¹, А.О. Курик¹

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, 0328 Київ, Україна

² Национальный университет "Львівська політехніка", ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Україна

В работе описаны особенности оптических свойств композитных пленок с встроенными нанокристаллами сульфида кадмия (НК CdS), полученных золь-гель методом *in situ*. Спектры фотолюминесценции состоят из двух областей: примесной с $E = 1.6-2.3$ eV, обусловленной поверхностными дефектами, и экситонной с $E = 2.3-3.0$ eV. Увеличение концентрации прекурсора Cd(Ac)₂·2H₂O в полимерной матрице от 36 до 48% не приводит к автоматическому росту интенсивностей поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ и фотолюминесценции композитной пленки, что возможно обусловлено образованием в последнем случае менее совершенных структур CdS.

Ключевые слова: Нанокристаллы сульфида кадмия, Композитная пленка, Спектр фотолюминесценции.

Synthesis and Photoluminescence Spectra of the Composite Films with Cadmium Sulfide Nanocrystals

D.V. Korbutyak¹, S.V. Tokarev², O.M. Shevchuk², H.A. Ilchuk²,
V.S. Tokarev², S.I. Budzulyak¹, A.O. Kuryk¹

¹ V.E. Lashkaryov Institute of semiconductor physics, 41, Nauki Ave., 03028 Kyiv, Ukraine

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

The paper describes the features of the optical properties of the composite films with embedded cadmium sulfide nanocrystals (NC CdS) which have been obtained *in situ* via sol-gel method. Photoluminescence spectra comprise two areas: the doped due to surface defects at $E = 1.6-2.3$ eV and exciton at $E = 2.3-3.0$ eV. An increase of the precursor Cd(Ac)₂·2H₂O concentration in polymer matrix does not bring about automatic increase in the light absorption at λ_{\max} and photoluminescence intensity of the composite film; perhaps this is caused by the formation of less perfect CdS structures in this case.

Keywords: CdS nanocrystals, Composite film, Photoluminescence spectrum.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. Du, G.Q. Xu, W.S. Chin, L. Huang, W. Ji, *Chem. Mater.* **14**, 4473 (2002).
2. N. Venkatram, D.N. Rao, M.A. Akundi, *Opt. Express* **13**, 867 (2005).
3. В.И. Кочубей, И.Д. Кособудский, Ю.Г. Конюхова, И.В. Забенкова, *Химия высоких энергий* **44**, 188 (2010).
4. В. Сминтина, Б. Семененко, В. Скобеева, М. Малущин, *Електроніка та інформаційні технології* **2**, 45 (2012).
5. P. Reiss, M. Protie' re, L. Li, *Small* **5**, 154 (2009).
6. M. Henini, *Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics* (Amsterdam: Elsevier Ltd: 2008).
7. В.С. Токарев, О.М. Шевчук, Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, С.В. Токарев, Н.М. Букартик, Пат. 100307, Україна, МПК(2012): C08F 26/00, опубл. 10.12.2012, бюл. № 23/2012.
8. М.Р. Виленская, Д.С. Карамов, Е.И. Сорокин, *Хим. промышл.* **7**, 399 (1979).
9. O. Shafranska, V. Tokarev, A. Voronov, O. Bednarska, S. Voronov, *Langmuir* **21**, 3459 (2005).
10. В.П. Васильев, В.А. Пучин, В.С. Токарев, С.А. Воронов, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* **26**, 1246 (1983).
11. П. Каррер, *Курс органической химии.* (Москва: ГНТИ Химической Литературы: 1960).
12. I. Nuritdinov, Sh.A. Vakhidov, G.V. Blinkova, M.O. Doniev, K.Yu. Masharipov, *Inorg. Mater.* **38**, 617 (2002).
13. A. Hässelbarth, A. Eychemüller, H. Weller, *Phys. Chem. Lett.* **203**, 271 (1993).
14. В.М. Скобеева, В.А. Смынтына, О.И. Свиридова, Д. А. Струц, А.В. Тюрин, *Ж. прикладной спектроскопии* **75**, 556 (2008).