

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.382

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И НАНОЧАСТИЦ CdSe/ZnS

Е.Б. ЧУБЕНКО, В.С. ОСИПОВИЧ, К.Д. ЯШИН, В.П. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 8 апреля 2008*

Показана возможность получения иммерсионным методом нанокompозитного материала на основе пористого кремния и полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS в защитно-функциональной оболочке, синтезированных методами коллоидной химии. Исследованы структурные и фотолюминесцентные свойства полученного нанокompозитного материала. Показана зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов от пористости пористого кремния. Данные структуры могут быть использованы для создания оптических и оптоэлектронных устройств.

Ключевые слова: пористый кремний, селенид кадмия, нанокристаллы, фотолюминесценция.

Введение

Повышенный интерес к люминесцентным полупроводниковым нанокристаллам (квантовым точкам) на основе селенида кадмия CdSe вызван широкими возможностями их потенциальных применений в области оптических и оптоэлектронных устройств. В частности, они могут быть использованы для создания лазеров [1], светодиодов [2], солнечных батарей [3]. Такие нанокристаллы обладают набором интересных оптических свойств: широким спектром возбуждения, узкой и симметричной полосой излучения, высокой эффективностью фотолюминесценции [4]. Положение максимума излучения нанокристаллов CdSe зависит от их размера и соответственно может контролироваться. Эффективность фотолюминесценции может быть значительно увеличена при использовании покровных эпитаксиальных слоев из более широкозонных материалов, например, сульфида цинка ZnS или селенида цинка ZnSe. Долговременная стабильность фотолюминесценции наночастиц достигается за счет органических функционально-защитных оболочек из меркаптоудекаановой кислоты, меркаптоуксусной кислоты или тиолполиэтиленгликоля.

Пористый кремний (ПК) с выходом известной работы [5] признан перспективным материалом для создания устройств оптоэлектроники [6]. Свойства данного материала могут варьироваться в широком диапазоне в зависимости от типа исходных подложек и режимов получения. Большая площадь поверхности и широкие спектры поглощения и излучения позволяют использовать пористый кремний в качестве оптически активной матрицы-носителя для различных материалов. Также возможно создание связанных систем, в которых происходит обмен энергией возбужденных излучением в пористом кремнии электронно-дырочных пар и введенным в него люминесцентным материалом, приводящий к увеличению эффективности возбуждения последнего [7].

В настоящей работе показана возможность получения нанокомпозитных материалов на основе пористого кремния и нанокристаллов CdSe/ZnS в функционально-защитной оболочке из тиолполиэтиленгликоля. Оптические свойства данных структур исследовались по спектрам фотолюминесценции. Элементный состав композитных слоев изучен при помощи рентгеновского микроанализа.

Экспериментальная часть

В качестве исходных подложек использовались кремниевые пластины электронного типа проводимости КЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (100). Слои пористого кремния были получены анодированием подложек в 9%-ном водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты. После приготовления образцы пористого кремния помещались в изопропиловый спирт и затем тщательно сушились при комнатной температуре.

Для экспериментов использовались нанокристаллы селенида кадмия CdSe/ZnS, полученные методом коллоидного роста с диффузионным контролем. Впервые процесс синтеза таких нанокристаллов был подробно исследован в работе [7] и далее усовершенствован в работах [9–11]. Стабилизация нанокристаллов CdSe/ZnS достигалась за счет применения оболочки из тиолполиэтиленгликоля. Подготовка коллоидного раствора нанокристаллов осуществлялась следующим образом. К исходному раствору, содержащему растворенные в хлороформе CHCl_3 нанокристаллы CdSe/ZnS, покрытые защитной транспортировочной оболочкой из триоктилфосфина, добавлялся раствор тиолполиэтиленгликоля в метаноле CH_3OH . Метанол служил для растворения оболочки из триоктилфосфина, которая далее замещалась молекулами тиолполиэтиленгликоля. Полученные таким способом нанокристаллы CdSe/ZnS обладают высокой стабильностью, устойчивостью к внешним воздействиям и имеют кристаллическую структуру [12].

Для заполнения нанокристаллами CdSe/ZnS образцы свежеприготовленного пористого кремния погружались в коллоидный раствор и выдерживались в течение определенного времени. После извлечения образцов из раствора поверхность пористого кремния промывалась дистиллированной водой. Далее образцы сушились на воздухе при комнатной температуре (образцы типа А). Также были подготовлены образцы, поверхность которых не была очищена водой, и на ней сохранилась тонкая пленка нанокристаллов (образцы типа Б).

Исследование спектров фотолюминесценции полученных образцов осуществлялось при помощи установки на основе монохроматора МДР-23. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение аргонового лазера с рабочей длиной волны 488 нм. В качестве детектора излучения применялся фотодиод J&G Judson J16 Series. Все измерения проводились при температуре около 300 К.

Электронные фотографии и данные о составе пленок пористого кремния, пропитанных нанокристаллами CdSe/ZnS, получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Stereoscan-360 со встроенным энергетическим спектрометром AN 10000 (Link Analytical).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена электронная фотография поперечного скола образца пористого кремния типа А, прошедшего обработку в коллоидном растворе нанокристаллов CdSe/ZnS в течение 10 мин. Данный образец пористостью 45% относится к мезопористому материалу с диаметром пор 15–30 нм. В пористой структуре хорошо видно разделение на два слоя. Верхний слой толщиной около 4 мкм отличается по структуре как от нижнего слоя, так и от исходного пористого кремния, фотография поперечного скола которого представлена на рис. 2. Проникновение нанокристаллов не на всю глубину пористого слоя связано, по нашему мнению, с двумя факторами. Во-первых, поры в слое свежеприготовленного мезопористого кремния всегда заполнены адсорбированной из атмосферного воздуха водой и остатками электролита [13], которые могут ограничивать или полностью блокировать проникновение нанокристаллов в поры. Во-вторых, движение отдельных нанокристаллов вдоль каналов пор обусловлено диффузионными процессами, происходящими с определенной ограниченной скоростью. Соответ-

ственно для полного заполнения нанокристаллами слоя пористого кремния требуется некоторое время. Исследование образцов, выдержанных различное время в коллоидном растворе нанокристаллов, показало, что при данном режиме обработки всегда остается нижний свободный от нанокристаллов слой, наличие которого можно связать с первым фактором. При этом время заполнения верхнего слоя составляет 1–2 мин в зависимости от пористости под-

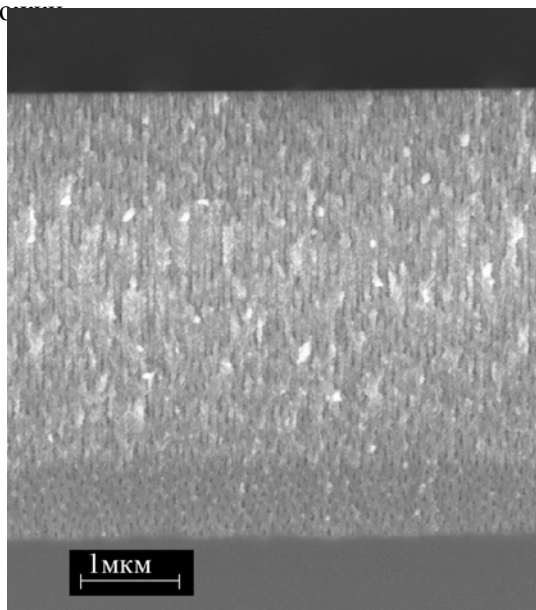


Рис. 1. Электронная фотография поперечного скола образца пористого кремния пористостью 45%, пропитанного нанокристаллами CdSe/ZnS

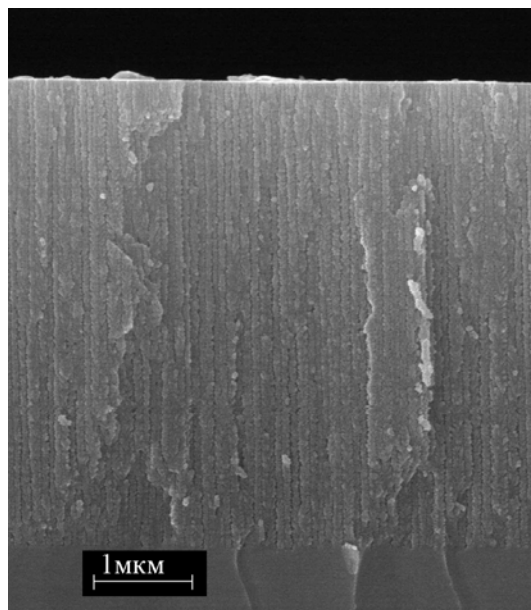


Рис. 2. Электронная фотография поперечного скола образца пористого кремния пористостью 45%

Интересным является также то, что верхний слой пористого кремния на электронной фотографии на рис. 1 выглядит более светлым. Это явление обусловлено катодолюминесценцией находящихся в порах полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS. Свечение нанокристаллов, вызванное воздействием пучка электронов в РЭМ, более наглядно продемонстрировано на рис. 3, где представлена фотография поперечного скола образца пористого кремния пористостью 70%, на поверхность которого была помещена капля раствора нанокристаллов. На данной фотографии хорошо видно, что нанокристаллы проникли на всю глубину пористого слоя, однако в процессе сушки на поверхности образовалась толстая пленка нанокристаллов (до 2 мкм), а слой пористого кремния подвергся частичному разрушению из-за высокой пористости. В данном случае пористый кремний полностью заполнен нанокристаллами благодаря длительному времени взаимодействия раствора нанокристаллов и пористой структуры (около 2 ч) и большей концентрации нанокристаллов в нем.

Рентгеновский микроанализ приповерхностной области образцов типа А показал наличие нанокристаллов в верхнем слое пористой структуры (рис. 4). Однако при исследовании состава слоя пористого кремния по глубине по не выясненным

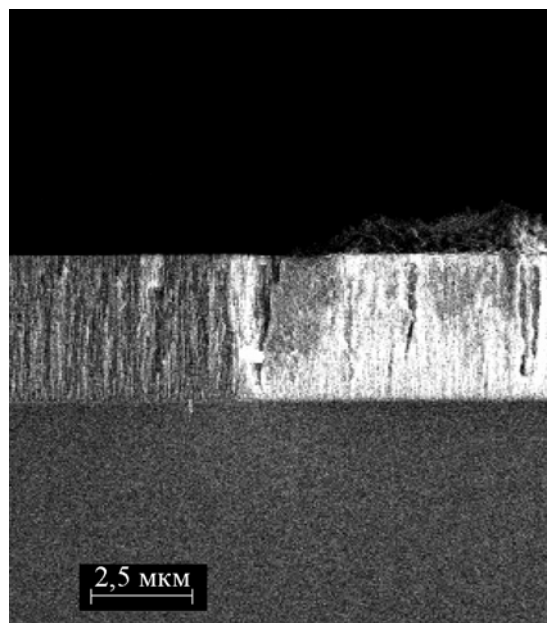


Рис. 3. Электронная фотография поперечного скола образца пористого кремния пористостью 70%. В области (а) пористый кремний пропитан нанокристаллами CdSe/ZnS, на поверхности видна пленка. В области (б) нанокристаллов нет

пока причинам не было обнаружено следов нанокристаллов CdSe/ZnS в глубине пор, несмотря на наблюдаемую катодолюминесценцию. Дальнейшие более точные структурные исследования образцов композитного материала могут помочь в разрешении этого вопроса.

На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции образцов типа А. Увеличение интенсивности фотолюминесценции полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS с увеличением пористости пористого кремния в первую очередь связано с большей концентрацией нанокристаллов в приповерхностном слое вследствие более развитой морфологии слоев пористого кремния высокой пористости. Аналогичная зависимость наблюдалась и для не обработанных в дистиллированной воде образцов типа Б (рис. 6). Интенсивность фотолюминесценции нанокристаллов в данной серии образцов несколько выше благодаря наличию тонкой пленки нанокристаллов на поверхности.

Следует отметить, что на поверхности пластин монокристаллического кремния, также прошедших обработку в коллоидном растворе нанокристаллов CdSe/ZnS, вообще не удалось зафиксировать фотолюминесценцию, т.е. на поверхности монокристалла при таком способе обработки нанокристаллы не закрепляются. Из этого следует, что пористый кремний работает как удерживающий нанокристаллы буферный слой. Это может быть использовано для создания интегральных оптоэлектронных приборов на кремниевых подложках.

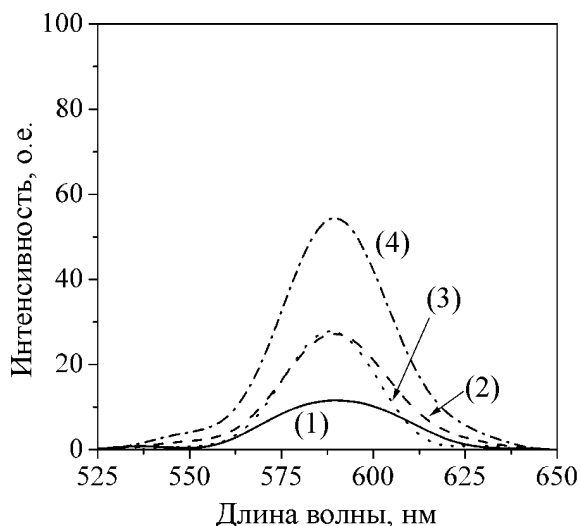


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdSe/ZnS в образцах типа А, с различной пористостью пористого кремния: 1 — 35%; 2 — 45%; 3 — 63% и 4 — 85%

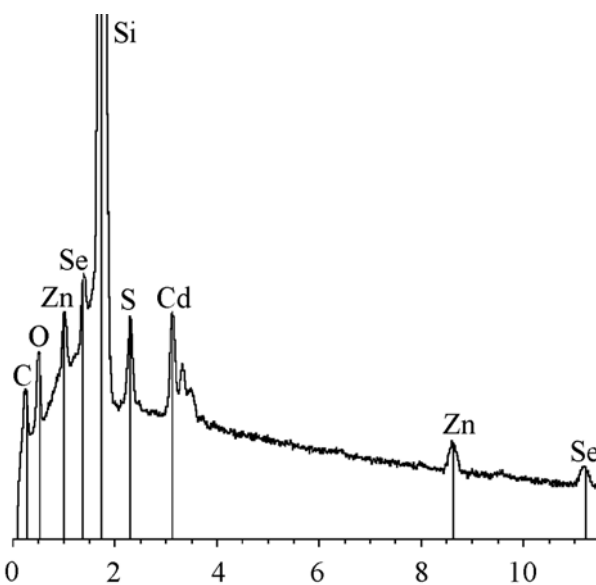


Рис. 4. Результаты рентгеновского микроанализа поверхностного слоя пористого кремния, пропитанного нанокристаллами CdSe/ZnS

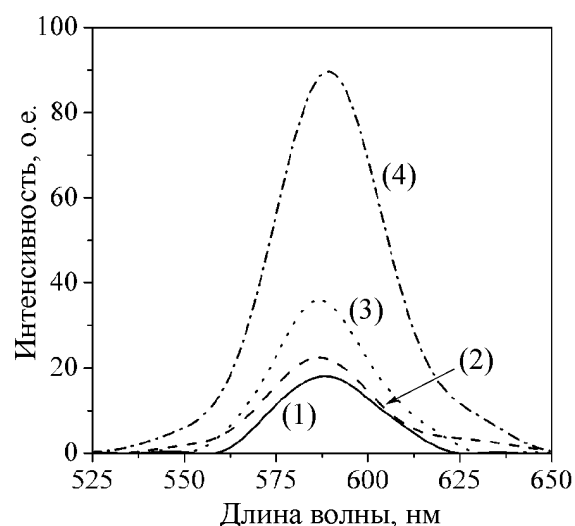


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdSe/ZnS в образцах типа Б, с различной пористостью пористого кремния: 1 — 35%; 2 — 45%; 3 — 63% и 4 — 85%

Заклучение

В результате проведенных исследований показано, что нанокompозитные материалы на основе пористого кремния и нанокристаллов CdSe/ZnS могут быть легко получены иммерсионным методом. Заполнение каналов пор при этом происходит недостаточно равномерно. Установлено, что при увеличении пористости пористого кремния возрастает интенсивность фотолюминесценции нанокристаллов, что в первую очередь связано с увеличением их концентрации в единице объема. Это может быть также обусловлено передачей энергии от пористого кремния, имеющего широкую полосу поглощения, нанокристаллам, но для подтверждения действия такого механизма необходимы дополнительные исследования спектров возбуждения. Следующим шагом работы будут также более обширные структурные исследования и изучение электролюминесцентных свойств нанокompозитных материалов.

INVESTIGATION OF POROUS SILICON EMBEDDED WITH CdSe/ZnS NANOPARTICLES

E.B. CHUBENKO, V.S. OSIPOVICH, K.D. YASHIN, V.P. BONDARENKO

Abstract

In this paper nanocomposite material based on porous silicon and semiconductor nanoparticles CdSe/ZnS has been obtained by immersion technique. Nanoparticles capped with polymer shell were produced by diffusion-controlled colloidal growth method. Structural and photoluminescence properties of the nanocomposites were investigated and correlation between photoluminescence intensity and porosity of the porous silicon was shown. Fabricated nanocomposite structures may be used in optical and optoelectronic devices.

Литература

1. Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Bawendi M.G., et al. // Science. 2000. Vol. 290. P.314.
2. Zhu T., Shanmugasundaram K., Price S.C., et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, Iss. 02.
3. Huynh W.U., Alivisatos A.P., Dittmer J.J. // Science. 2002. Vol. 295. P.2425.
4. Lim S.J., Hong S.S., Chun B.H., et al. // US-Korea Conference UKC 2004: Symposium on Nanostructure Science and Technology. 2004.
5. Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P.1046.
6. Bondarenko V. Porous silicon research in Belarus // Сб. докл. междунар. науч. конфер. "Физика твердого тела". Минск, 2005. Т. 1. С. 364.
7. Dorofeev A., Bachilo E., Bondarenko V. et al. // Thin Solid Films. 1996. Vol. 276. P. 171–174.
8. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 8706–8715.
9. Peng Z.A., Peng X. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 183–184.
10. Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., et al. // Nano Letters. 2001. Vol. 1. P. 207–211.
11. Reiss P., Bleuse J., Pron A. // Nano Letters. 2002. Vol. 2. P. 781–784.
12. Яшин К.Д., Осипович В.С., Пуцук С.Е. // Докл. БГУИР. 2007. № 3. С. 74.
13. Grosman A., Ortega C. // Properties of porous silicon. Emis data review series. 1997. №18. P. 145–153.