

ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КОМПОЗИТІВ CdSe В ПОРУВАТИХ ШАРАХ SiO_x

Ю.Ю. БАЧЕРІКОВ, І.З. ІНДУТНИЙ, І.Ю. МАЙДАНЧУК,
О.Б. ОХРИМЕНКО, С.В. ОПТАСЮК, П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ

УДК 539.2; 535.3
©2010

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 01001; e-mail: yuyu@isp.kiev.ua)

У даній роботі досліджено можливість створення наноконструктивних структур різними методами: введенням у матрицю пор- SiO_x наночастинок CdSe, а також формуванням наночастинок CdSe у матриці пор- SiO_x внаслідок хімічного осадження. Показано, що осадження з колоїдного розчину наночастинок CdSe приводить до формування в пористому поверхневому шарі Si-SiO_x кількох фракцій наночастинок із розмірами $\sim 1,2$ і $2,5$ нм, а при хімічному осадженні $\sim 1,9$ і $2,3$ нм. Встановлено, що властивості одержаних наноструктурованих композитів можна варіювати шляхом зміни режимів додаткових обробок і часу синтезу наночастинок для кожного методу відповідно.

1. Вступ

Одним з актуальних напрямків сучасної фізики є вивчення властивостей матеріалів, сформованих із нанорозмірних частинок, а також розробка принципів створення на їх основі наноструктурованих середовищ. Серед наноструктурованих матеріалів особливо цікаві наноконструктивні композити, які утворюються шляхом впровадження в порувату матрицю наночастинок іншого матеріалу. Ці матриці можуть бути як інертними по відношенню до наночастинок іншого матеріалу, так і здатними змінювати властивості наночастинок, що вводяться. Нині розроблено технології, що дозволяють отримувати наноструктуровані сполуки усередині різних матриць, які відрізняються розмірами і топологією пор. Як матриці, що використовуються при створенні складніших структур, слід особливо відзначити поруваті напівпровідники і діелектрики, створені шляхом видалення частини матеріалу з об'єму [1] або отримані внаслідок спеціальних умов вирощування [1]. Електричні і оптичні властивості сформованих таким чином структур можуть варіюватися залежно від методів обробки вихідного матеріалу [1]. Основний чинник, що визначає можливість створення таких наноструктурованих матеріалів – це узгодженість розмірів наночастинок, що вводяться в матрицю, з розмірами окремих структурних елементів наноструктурованої матриці,

внаслідок обмеженої геометрії простору матриці (пори), в який безпосередньо вводяться такі наночастинок.

Простота методики отримання наноструктурованих матриць і можливість, змінюючи режим формування, управляти властивостями даних матриць роблять такі підкладки вельми зручними об'єктами для вивчення фізичних явищ у наноструктурованих середовищах. Одним із способів формування поруватих шарів із заданими характеристиками є осадження матеріалу у вакуумі на підкладку, розташовану під певним кутом до потоку випаровуваної речовини [2, 3]. Зокрема, за допомогою такого косоного осадження монооксиду кремнію (SiO) можна сформувати поруваті шари SiO_x заданої товщини і ступеня поруватості [4].

Метою роботи є дослідження модифікації нанокристалів CdSe залежно від способу нанесення наночастинок на поруваті шари SiO_x шляхом вивчення їх випромінювальних характеристик.

2. Методика експерименту

Нанокристали CdSe синтезували хімічним методом [5]. У даному методі джерелом іонів Se^{2-} виступає селеносульфат натрію Na_2SeSO_3 . Джерелом іонів Cd^{2+} є нитрилотриацетат кадмію. Для зв'язування іонів Cd^{2+} використовували трилон Б. Як поверхневоактивну речовину використовували дециламін $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$. Після закінчення росту частинок було отримано колоїдний розчин наночастинок CdSe у вуглеводні [6].

Підкладку з поруватим шаром (ПШ) у вигляді тонкої плівки SiO_x отримували термічним випаровуванням у вакуумі ($1-2 \cdot 10^{-3}$ Па) монооксиду кремнію SiO фірми Cerac. Inc. чистотою 99,9% на поліровані c-Si підкладки (100), розташовані під кутом 75° між нормаллю до поверхні підкладки і напрямком на випаровувач. Товщина плівки SiO_x становила 750 нм. Для травлення зразків SiO_x використовували слабкий розчин плавикової кислоти (HF), яка має селе-

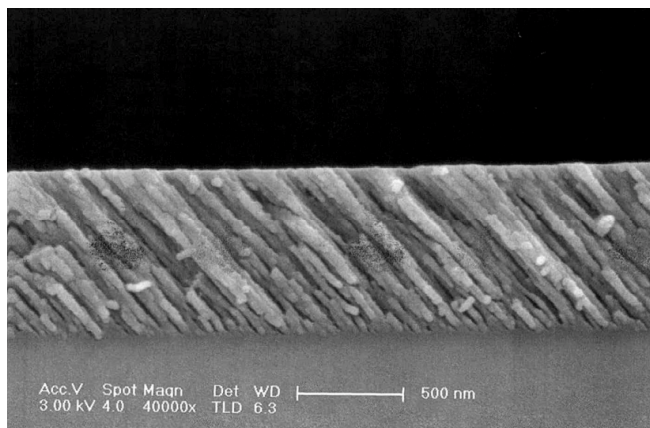


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення перерізу плівки SiO_x , отриманої методом термічного осадження у вакуумі під кутом 75°

ктивних характер дії на досліджувану структуру, а саме – розчиняє SiO_2 і не травить кремній.

У роботі використано два способи осадження нанорозмірного CdSe на поверхню ПШ. Перший спосіб складається з двох етапів: отримання наночастинок CdSe хімічним методом [5], осадження наночастинок CdSe на поверхню структур Si-SiO_x у вигляді колоїдного розчину з подальшим випаровуванням вуглеводню, що виступає як основа даного розчину. Після випаровування вуглеводню зразки піддавали додатковій обробці у вуглеводні для активізації процесу формування шару наночастинок на структурованій поверхні підкладки.

Другий спосіб осадження наночастинок полягав у безпосередньому формуванні на поверхні зразків шару наночастинок. Наночастинки одержано хімічним способом, як і в першому випадку. При хімічному осадженні CdSe безпосередньо на підкладку Si-SiO_x швидкість і умови росту частинок витримували такими ж самими, як і при формуванні наночастинок у колоїдному розчині. У цьому випадку частинки осідають на підкладку без поверхнево-активних речовин (ПАР), на відміну від першого випадку, коли наночастинки містяться в оболонці з ПАВ.

Структуру плівок SiO_x вивчали за допомогою високороздільного електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP. Спектри ФЛ реєстрували на установці СДЛ-2. Як джерело збудження спектрів ФЛ використовували випромінювання азотного лазера ($\lambda_{\text{вобз}} = 337 \text{ нм}$). Всі вимірювання проведено при кімнатній температурі.

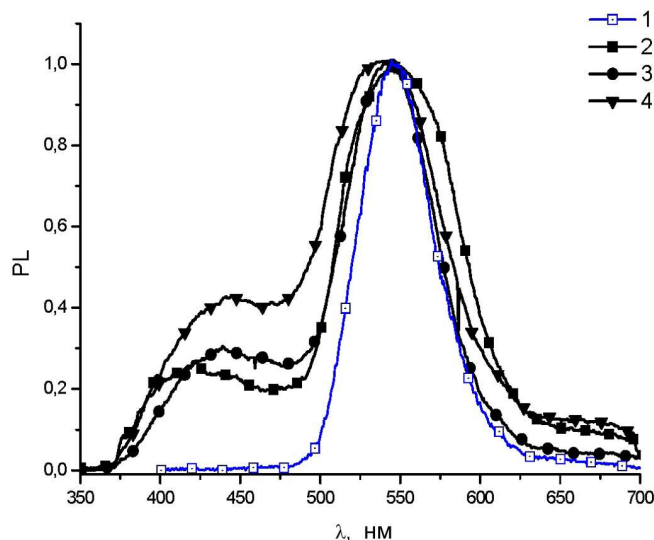


Рис. 2. Нормовані по максимуму інтенсивності спектри ФЛ: 1 – наночастинки CdSe в колоїдному розчині; спектри наночастинок, осаджених на ПШ Si-SiO_x ; 2 – після випаровування вуглеводневої основи, 3 – після додаткової обробки вуглеводнем, 4 – після повторної додаткової обробки вуглеводнем

3. Експериментальні результати і обговорення

На рис. 1 наведено електронно-мікроскопічне зображення перерізу плівки SiO_x , одержаної осадженням у вакуумі під кутом 75° . Як видно з рис. 1, структура плівки складається з чітких колон, що мають певну орієнтацію росту, а діаметр колон змінюється в межах 10–100 нм. Розміри колон і їх орієнтація, а також поруватість структури залежать від кута осадження плівки. Для кута осадження 75° поруватість плівок (об'єм пор), визначена в [7], становила 53%, значення x в SiO_x становило 1,48.

На рис. 2 наведено спектри ФЛ наночастинок CdSe, осаджених на ПШ Si-SiO_x з колоїдного розчину (рис. 2, криві 2–4) і спектр ФЛ наночастинок CdSe у колоїдному розчині (рис. 2, крива 1). Спектр ФЛ наночастинок CdSe в колоїдному розчині є симетричною смугою з максимумом при 548 нм. Вигляд і положення даної смуги ФЛ є характерним для наночастинок CdSe з розмірами 2–3 нм [8]. Розмір частинок CdSe в колоїдному розчині було визначено за положенням максимуму смуги поглинання таким само чином, як і в роботах [8, 9], він дорівнює $\sim 2,8$ нм. Спектр ФЛ підкладки Si-SiO_x є широкою смугою з максимумом в області 450 нм з малою інтенсивністю. Інтенсивність ФЛ структури нано-CdSe/ Si-SiO_x , сформованої після осадження наночастинок CdSe з

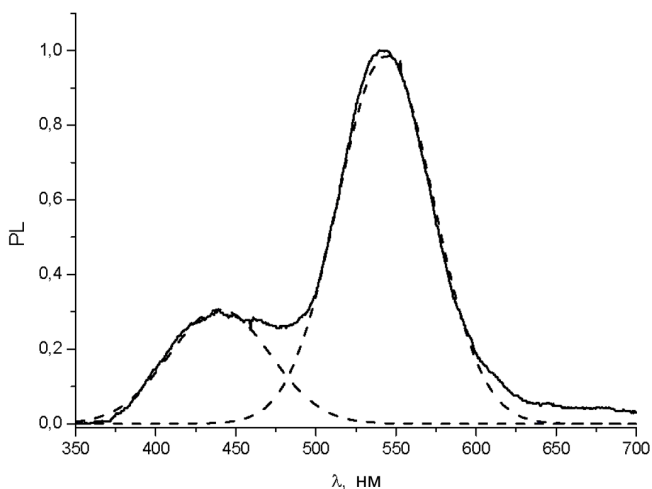


Рис. 3. Розкладання спектра ФЛ наночастинок, осаджених на ПШ Si-SiO_x, на складові смуги. Суцільна крива – експериментально зареєстрований спектр ФЛ, пунктир – складові контури

колоїдного розчину на ПШ Si-SiO_x, істотно переверщує інтенсивність сигналу ФЛ, зареєстрованого від підкладки Si-SiO_x. Тому при обговоренні експериментальних результатів спектр підкладки враховано як фоновий.

Як видно з рис. 2, у результаті осадження наночастинок CdSe з колоїдного розчину на ПШ Si-SiO_x у спектрі ФЛ отриманої структури nano-CdSe/Si-SiO_x відбуваються істотні зміни у порівнянні з ФЛ колоїдного розчину. Спостерігається невеликий зсув смуги з $\lambda_{\max} = 548$ нм у довгохвильовий бік до $\lambda_{\max} \approx 550$ нм. Крім того, у спектрі з'являється додаткова смуга ФЛ в інтервалі 420÷440 нм. Подальша обробка зразків вуглеводнем приводить до перерозподілу інтенсивностей смуг 550 нм і смугою в області 420÷440 нм (рис. 2, криві 3, 4) у спектрі ФЛ внаслідок відносного зростання інтенсивності короткохвильової смуги. Розкладання сумарного контуру ФЛ на складові контури показало (рис. 3), що спектр ФЛ описується сумою двох гауссіанів, параметри яких наведено в табл. 1.

Поява смуг ФЛ з $\lambda_{\max} = 423$ нм і $\lambda_{\max} = 550$ нм у спектрі ФЛ структури nano-CdSe/Si-SiO_x, що сформувалася після осадження наночастинок CdSe з колоїдного розчину на ПШ Si-SiO_x, свідчить про присутність у цій структурі двох типів випромінювальних центрів, які, можливо, зумовлені утворенням двох фракцій наночастинок із різними розмірами. Відомо, що зміна розмірів наночастинок CdSe приводить до зсуву енергетичного положення екситонного піка поглинання колоїдного розчину наночастинок [10], а

отже, і максимуму смуги ФЛ. У тому випадку, коли розміри частинок збільшуються, максимум ФЛ зсувається у бік великих довжин хвиль, зменшення розмірів наночастинок приводить до зсуву максимуму смуги ФЛ, відповідно, в короткохвильову область. За положенням максимумів ФЛ можна оцінити розміри частинок, що відповідають двом смугам ФЛ на рис. 2 (крива 2), вони становлять $\sim 2,5$ і $1,2$ нм.

Для з'ясування особливостей формування шару наночастинок на структурованій поверхні залежно від способу осадження наночастинок було також здійснено синтез наночастинок хімічним способом безпосередньо на підкладці. При хімічному осадженні CdSe на підкладку Si-SiO_x швидкість і умови (температура, співвідношення реагентів) росту частинок витримували такими ж, як і при формуванні наночастинок з розмірами 2,8 нм в колоїдному розчині на основі вуглеводню.

Як видно з рис. 4, при малих годинах хімічного осадження (≤ 10 хв) у спектрах ФЛ зразка домінує спектр підкладки, що свідчить про те, що за таких годин осадження шар наночастинок не встигає сформуватися. При годинах ≤ 30 хв осадження наночастинок на підкладку Si-SiO_x у спектрах ФЛ спостерігається широка безструктурна смуга випромінювання з максимумом ~ 455 нм. Велика півширина даної смуги свідчить про формування на поверхні Si-SiO_x шару частинок CdSe з великим розкидом значень їх розмірів. У випадку, коли час осадження становить 2 години, спектром ФЛ є достатньо інтенсивна смуга з максимумом в області ~ 510 нм, форма якої вказує на наявність, як мінімум, двох смуг ФЛ з максимумами ~ 550 нм і ~ 449 нм та півширинами 38 нм і 58 нм відповідно (див. рис. 4, криві 4, 4a, 4b, табл. 2).

Враховуючи ту обставину, що поява даних смуг зумовлена формуванням наноутворень CdSe на ПШ, ці смуги можна також пов'язати з формуванням двох фракцій наночастинок CdSe. Середні у ансамблі розміри наночастинок CdSe, оцінені за спектрами ФЛ [11] отриманої структури nano-CdSe/Si-SiO_x, становлять 2,9 і 1,3 нм.

Т а б л и ц я 1. Параметри розкладання сумарного контуру ФЛ на складові. Осадження наночастинок з колоїдного розчину

Пік	Нано-CdSe	Осадження	1 обробка	2 обробка
$\lambda_{\max 1}$, нм	–	423	440	431
$\lambda_{\max 2}$, нм	548	550	544	539
n/Ш1, нм	–	58	63	56
n/Ш2, нм	47	75	60	82
I_1/I_2	–	0,27	0,3	0,4

Формування двох фракцій наночастинок із вказаними розмірами може бути зумовлено різною локалізацією центрів зростання наночастинок. Частина з них формується на поверхні шару ПШ, інша частина – у просторово обмеженому об'ємі пор між колонками SiO_x . Обмеження об'єму, в якому відбувається зростання наночастинок, а також об'єму, з якого надходять іони Cd^{2+} і Se^{2-} , приводить до формування в порах підкладки наночастинок CdSe меншого розміру в порівнянні з частинками, сформованими на поверхні ПШ. Ці дві фракції нанокристалів CdSe і сприяють появі двох смуг у спектрі ФЛ (рис. 4).

Аналогічні процеси відбуваються при введенні колоїдного розчину в ПШ. Незважаючи на наявність оболонки ПАВ на цих частинках, між наночастинками, що знаходяться у вигляді суспензії в колоїдному розчині на основі вуглеводнів, відбувається обмін іонами Cd^{2+} і Se^{2-} , проте це не приводить до зміни розмірів частинок [6, 12]. Після введення розчину в ПШ ці рівноважні умови при обміні іонами порушуються, особливо для випадку частинок, які проникли у пори між колонками SiO_x .

Порушення умов стабільності розміру частинок приводить до того, що наночастинки переформуються у низку нових фракцій (з новими розмірами), для яких вільна енергія Гібса мінімальна за даних умов локалізації частинок. Поява фракцій наночастинок з декількома розмірами виявилася у спектрах ФЛ у вигляді розширення основної смуги з $\lambda_{\text{max}} \sim 550$ нм і появи додаткової смуги ФЛ з $\lambda_{\text{max}} \sim 423$ нм (рис. 2, крива 2). При зміні в результаті додаткової обробки властивостей середовища, що виконує роль носія наночастинок, відбувається порушення цілісності оболонки з ПАВ, переформування фракцій частинок продовжується і, як наслідок, приводить до зміни співвідношення інтенсивності смуг у спектрі ФЛ (рис. 2, криві 3, 4). Як впливає з експериментальних даних, наведених на рис. 2, при додатковій обробці поверхні Si-SiO_x з уже нанесеними наночастинками CdSe вуглеводнем, що приводить до переходу частини слабо пов'язаних з поверхнею осаджених наночастинок у колоїдний розчин, спостерігається зміна півши-

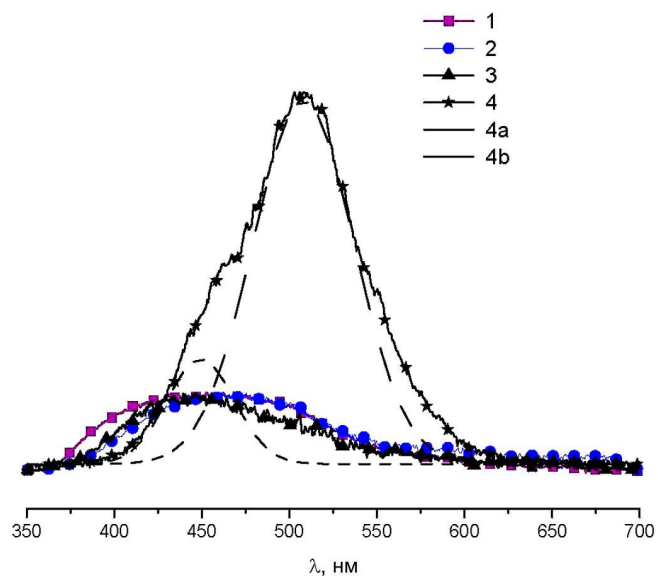


Рис. 4. Спектри ФЛ нанорозмірного CdSe (якісне співвідношення інтенсивностей): 1 – вихідний зразок Si-SiO_x , після хімічного осадження nano-CdSe на ПШ Si-SiO_x , час осадження 2 – 2 хв, 3 – 30 хв, 4 – 2 год, 4a,b складові контури для випадку, коли час осадження nano-CdSe становить 2 год

рин обох смуг ФЛ. Це, ймовірно, зумовлено відновленням обмінних процесів між частинками і кластерами CdSe, адсорбованими на поверхні зразка.

Наведені вище дані показують, що при розгляді осадження наночастинок на наноструктуровану поверхню підкладки необхідно також враховувати, що оскільки підкладка є структурою, яка складається з чітких колон, що мають певну орієнтацію росту, то при осажденні на таку поверхню частина наночастинок потрапить у просторово обмежений об'єм, сформований колонами SiO_x . Процеси осадження CdSe у даному об'ємі дуже сильно залежать від умов обробки наночастинок і ступеня цілісності оболонки ПАВ, оскільки на умови осадження наночастинок і іонний обмін між частинками накладаються умови обмеженого об'єму.

Т а б л и ц я 2. Параметри розкладання сумарного контуру ФЛ на складові контури. Час хімічного осадження 2 год

Пік	Нано-CdSe	Хімічне осадження 2 год
$\lambda_{\text{max} 1}$, нм	–	449
$\lambda_{\text{max} 2}$, нм	548	550
h/ш ₁ , нм	–	38
h/ш ₂ , нм	47	58

4. Висновки

Таким чином, обидва розглянуті методи отримання наноструктурованих композитів показали можливість формування у ПШ Si-SiO_x декількох фракцій наночастинок CdSe з середніми по ансамблю розмірами порядку $\sim 2, 5$ і $1,2$ нм для осадження з колоїдного розчину, $2,9$ та $1,3$ нм для хімічного осадження.

Використання у ролі підкладки, на яку проводиться осадження наночастинок, структурованої поверхні дозволило реалізувати процес синтезу наночастинок в обмеженому об'ємі, що дало додаткову можливість у керуванні процесом синтезу і отримання декількох фракцій наночастинок з різними розмірами, використовуючи для цієї мети або колоїдний розчин наночастинок на основі вуглеводнів, або водний розчин, що містить іони Cd^{2+} , Se^{2-} . Як показали експериментальні дані, властивості отриманих наноструктурованих композитів можна варіювати шляхом зміни часу синтезу наночастинок, режимів додаткових обробок, а контроль здійснювати за допомогою спектроскопії ФЛ.

1. Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, УФН **177**, 619 (2007).
2. S.R. Kennedy and M. Brett, J. Appl. Opt. **42**, 4573 (2003).
3. J.M. Pollack, W.E. Haas, and J.E. Adams, J. Appl. Phys. **48**, 831 (1977).
4. I.Z. Indutnyy, I.Yu. Maidanchuk, V.I. Min'ko *et al.*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **7**, 1231 (2005).
5. Yu.Yu. Bacherikov, M.O. Davydenko, A.M. Dmytruk *et al.*, SPQE **9**, 75 (2006).
6. Ю.Ю. Бачериков, О.Б. Охрименко, С.В. Оптасюк и др., ФТП **43**, 1473 (2009).
7. V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyy, I.Y. Maidanchuk *et al.*, Оптоелектр. Полупр. техн. **39**, 6572 (2004).
8. E.M. Boatman, G.C. Lisensky *et al.*, Journal of Chemical Education **82** (11), 1697 (2005).
9. W. William Yu, Xiaogang Peng, Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 2368 (2002).
10. S. Neeleshwar, C.L. Chen, C.B. Tsai *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 201307 (2005).
11. Y. Kayanuma, Phys. Rev. **38**, 9797 (1988).
12. А.Л. Строюк, В.В. Швалагин, А.Е. Раевская и др., Теоретическая и экспериментальная химия, **39**, 331 (2003).
13. Є.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук, *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ* (Наукова думка, Київ, 1999).

Одержано 08.02.10

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ CdSe В ПОРИСТЫХ СЛОЯХ SiO_x

Ю.Ю. Бачериков, И.З. Индутный, И.Ю. Майданчук,
О.Б. Охрименко, С.В. Оптасюк, П.Е. Шепелявый

Резюме

В данной работе исследована возможность создания нанокomпозитных структур различными методами: введением в матрицу por-SiO_x наночастиц CdSe, а также формированием наночастиц CdSe в матрице por-SiO_x вследствие химического осаждения. Показано, что осаждение из коллоидного раствора наночастиц CdSe приводит к формированию в пористом поверхностном слое Si-SiO_x нескольких фракций с размерами $\sim 1,2$ и $2,5$ нм, а при химическом осаждении $\sim 1,9$ и $2,3$ нм. Установлено, что свойства полученных наноструктурированных композитов можно варьировать путем изменения режимов дополнительных обработок и временем синтеза наночастиц для каждого метода соответственно.

FORMATION OF NANO-STRUCTURED CdSe COMPOSITES IN POROUS SiO_x LAYERS

Yu.Yu. Bacherikov, I.Z. Indutnyi, I.Yu. Maidanchuk,
O.B. Okhrimenko, S.V. Optasyuk, P.Ye. Shepeliavyy

V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(45, Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine;
e-mail: yuyu@isp.kiev.ua)

Summary

A possibility to fabricate nanocomposite structures using various techniques—in particular, the implantation of CdSe nanoparticles into a por-SiO_x matrix and the formation of CdSe nanoparticles in a por-SiO_x matrix as a result of the chemical deposition—has been studied. The deposition of CdSe nanoparticles was shown to result in the formation of several fractions of nanoparticles in the porous near-surface layer Si-SiO_x , with nanoparticle dimensions being about 1.2 and 2.5 nm for their deposition from a colloid solution, and about 1.9 and 2.3 nm at the chemical deposition. The properties of nano-structured composites obtained by those two methods are found to be controllable by varying the regimes of additional treatments and the time of nanoparticle synthesis, respectively.