

Оптичні властивості квантових точок CdS, синтезованих у вуглецевій матриці

С.Д. Бардашевська^{1,*}, І.М. Будзуляк¹, С.І. Будзуляк², Б.І. Рачій¹

¹ ДВНЗ «Прикарпатський Національний Університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57,
76018 Івано-Франківськ, Україна

² Інститут фізики напівпровідників НАН України, пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

(Одержано 05.09.2018, у відредагованій формі – 07.12.2018, опубліковано online 18.12.2018)

У роботі описуються методика отримання та оптичні властивості квантових точок CdS синтезованих у вуглецевій матриці. В останні роки велику увагу приділяють розробці нових технологій виготовлення високоякісних і стабільних квантових точок на основі напівпровідникових матеріалів у твердотільних матрицях різного типу та дослідженню їх люмінесцентних характеристик. Кожна з матриць має свої переваги та недоліки, тому важливою задачею залишається пошук матриці, яка б запобігала небажаній агломерації частинок і зменшенню квантового виходу люмінесценції при впровадженні їх у твердий композитний матеріал. Найважливішою особливістю напівпровідникових квантових точок є залежність енергії електронів та дірок, збуджених у них, від їх розміру – так званий квантово-розмірний ефект.

Ключові слова: Квантові точки, Нанопористий вуглецевий матеріал, Квантово-розмірний ефект.

DOI: [10.21272/jnep.10\(6\).06024](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06024)

PACS numbers: 78.67.Hc, 79.60.Jv, 73.22.-f

1. ВСТУП

Успішне вирішення проблеми отримання квантових точок (КТ) напівпровідникових матеріалів з відповідними контрольованими властивостями в значній мірі залежить від вибору середовища, в якому реалізується їх синтез. Основними вимогами до таких середовищ є їх однорідність, хімічна стійкість, стабільність в часі та незначна чутливість до зовнішніх впливів.

В лабораторних умовах напівпровідникові нанокристали (НК) отримують методами ультразвукового подрібнення, молекулярно-променевої епітаксії, імпульсної лазерної абляції [1], а також за допомогою таких методів хімічного синтезу, як металографічний синтез, синтез у зворотних міцелах, сольво-термальний синтез, золь-гель синтез, синтез з використанням тіол-стабілізаторів [2], синтез у неводному середовищі [3].

Найбільш перспективними на даний момент є методи, засновані на використанні явища самоорганізації. Це методи молекулярно-променевої епітаксії та колоїдної хімії, причому останнім методом можна синтезувати кристали, які мають розмір декілька нанометрів і в яких ширина забороненої зони та енергія максимуму піку люмінесценції, визначаються розміром частинок. Такі нанокристали називають квантовими точками і становлять інтерес, як з точки зору фундаментальної науки, так і практичного застосування. Проте розмір, форму і властивості поверхні нанорозмірних матеріалів необхідно адаптувати і оптимізувати для спеціального застосування. Вибір певних вихідних компонентів та умов синтезу дозволяє отримувати НК різних розмірів та різного ступеня дисперсності. Однак при формуванні таких систем головною проблемою залишається можливість отримання дисперсних систем із достатньою стабільністю у часі та незначною чутливістю до зовнішніх впливів.

Прикладне застосування наночастинок часто вимагає їх синтезу у твердотільних матрицях, а не колоїдах, у яких їх зазвичай синтезують. Для капсулювання нанокристалів використовують органічні та неорганічні матриці. Кожна з матриць має свої переваги та недоліки, тому важливою задачею залишається пошук матриці, яка б запобігала небажаній агломерації частинок і зменшенню квантового виходу люмінесценції при впровадженні їх у твердий композитний матеріал. Методом нанесення «шар за шаром» отримують багат шарові плівки «наночастинки-полімер» на твердих підкладках, проте, люмінесценція таких плівок чутлива до нагрівання, світла, кисню та вологи. При капсулюванні квантових точок полімерними матрицями (полістирен, поліметилметакрилат) жорсткі умови полімеризації також зменшують квантовий вихід фотолюмінесценції. Такі композити є не стійкими в умовах УФ-опромінення [4].

Найбільш розповсюдженими матеріалами матриць в яких синтезують КТ є середні та кислі солі, їх недоліком є те, що при розчиненні кристалів - оптичні властивості вихідного колоїду не відновлюються, а спостерігається блакитний зсув піку фотолюмінесценції, що залежить від природи матриці і становить для NaCl 45 нм, а для KCl – 9 нм. Це пояснюється травленням наночастинок і, відповідно, зменшенням їх розміру. В [5] досліджено впровадження КТ CdTe в матрицю BaSO₄, їх недоліком є, спадання інтенсивності фотолюмінесценції в розчині після 10 годин опромінення за рахунок поступової фотодеградації меркаптопропіонової кислоти, що вкриває поверхню наночастинок. Досліджено впровадження CdS в матрицю амоній дигідрофосфату. Також поширеними матеріалами в якості матриць для впровадження НК є скло та желатин.

Особливістю вільних КТ є нижча температурна стабільність і вища здатність до хімічних взаємодій з оточуючим середовищем. Інкапсуляція наночасти-

* svitlana.bardashevcka@gmail.com

нок або введення їх у хімічно інертну матрицю дає можливість не тільки ізолювати КТ від хімічно активного середовища, а й отримати систему наночастинок з певними заданими розмірами (розмірами пор матриці). В цьому плані перспективним матеріалом матриці є нанопористий вуглець, який будучи хімічно інертним для більшості лугів і кислот, і в якому можна контролювано отримувати необхідні розміри пор для впровадження КТ [6]. Тому пропонується використовувати отриманий нами нанопористий вуглець з сировини рослинного походження в якості матриці наноточок напівпровідника [7].

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

В якості активного матеріалу використовувався нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом [8]. Вихідною сировиною були сухі абрикосові кісточки, подрібнені до фракції 0,25-1 мм, карбонізація яких проводилась в закритій печі при температурі 380-400 °С з швидкістю нагріву 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200-250 мкм і змішувався з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні: $X = 1$, де $X = m(\text{KOH}, \text{H}_2\text{O})/m(\text{C})$.

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1-2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С. Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргоновій атмосфері до 850-920 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв і витримували при даній температурі впродовж 20 хв. Після охолодження отриманий матеріал промивався в 5 % водному розчині HCl та дистильованій воді до нейтрального рН і висушувався при 90 °С до постійної маси [9]. Отриманий нанопористий вуглецевий матеріал позначено Св. Для порівняння використовувався НВМ, отриманий методом карбонізації фенол формальдегідних смол – С_А.

В залежності від технологічних умов отримання були приготовлені два види нанопористого вуглецю, які в подальшому використовувалися для інкорпорації в їх пори КТ CdS.

Розробка методик синтезу наноматеріалів з контрольованими розмірами частинок або наявністю нанопор та їх розподілом за розмірами відіграє визначальну роль при їх використанні. Зокрема напівпровідникові нанокристали (так звані квантові точки) продемонстрували багатий спектр властивостей, характеристик та потенційних застосувань. В залежності від умов їх отримання наноструктурні матеріали мають унікальні властивості, не притаманні звичайним макроскопічним матеріалам. Внаслідок квантово-розмірних явищ наночастинки в складі композитів проявляють нові оптичні, електричні, магнітні, хімічні та структурні властивості, що можуть знаходити важливі технологічні впровадження. Вивчення властивостей структур малих розмірів важливе як для подальшого розвитку електроніки, так і для удосконалення вже існуючих напівпровідникових приладів. КТ мають великий потенціал практичного застосування. Перш за все це пов'язано з можливістю контролювано варіювати ефективну

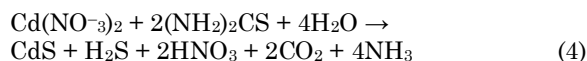
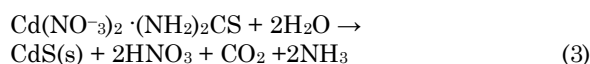
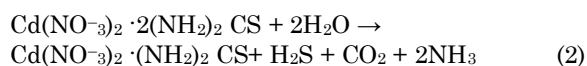
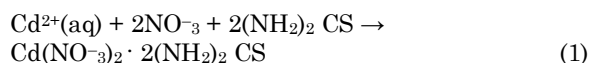
ширину забороненої зони при зміні розміру. При цьому будуть змінюватися оптичні властивості системи: довжина хвилі люмінесценції, область поглинання. Методики отримання КТ дозволяють уникнути при створенні пристроїв на їх основі дорогих вакуумних технологій, традиційних для мікроелектронної техніки. Так КТ мають ефективно застосування в різних галузях оптоелектроніки в якості матеріалів для лазерів, електричних матеріалів - високоєфективні сонячні батареї, широкосмугові світлодіоди та в якості біоміток. Синтез та характеристика наноструктурованих матеріалів, особливо напівпровідників A^2B^6 , дуже важливі в області оптики за рахунок їх розмірnezалежних оптичних властивостей. Легкі наночастинки з розмірами меншими характерного Борівського радіуса екситону мають цікаві оптоелектронні властивості завдяки квантовому розміру та є потенційними кандидатами для різних застосувань.

Квантово-розмірні ефекти відіграють ключову роль в оптоелектронних властивостях КТ. Енергетичний спектр КТ принципово відрізняється від об'ємного напівпровідника. Електрон в НК поводить як в тривимірній потенційній "ямі". Є кілька стаціонарних рівнів енергії для електрона і дірки з характерною відстанню між ними $h^2/2md^2$, де d – розмір нанокристалів (квантової точки). Таким чином, енергетичний спектр КТ залежить від її розміру. аналогічно переходу між рівнями енергії в атомі. При переході носіїв заряду між енергетичними рівнями КТ може випромінювати або поглинати фотон. Частотами переходів, тобто довжиною хвилі поглинання або люмінесценції, легко керувати, змінюючи розміри КТ. Тому КТ іноді називають «штучними атомами». У термінах напівпровідникових матеріалів це можна назвати можливістю контролю ефективної ширини забороненої зони. Зважаючи на це, напівпровідникові наногетероструктури, а особливо КТ, на сьогодні належать до центральних об'єктів досліджень багатьох наукових груп. Одним з найбільш перспективними є напівпровідникові НК CdS, в об'ємній формі CdS кристалічна гексагональна структура типу вюрцит з шириною забороненої зони 2,5 eV [10]. Найважливіше, що в НК певні властивості впливають на розмір і форму. Наприклад, у випадку CdS значення ширини забороненої зони може варіюватися в межах 4,5 eV (275 нм) та 2,5 eV (450 нм), оскільки розмір варіюється від макросу до молекулярної шкали. Енергія вище забороненої зони, необхідна для додавання надлишкового заряду, також зменшується на 0,5 eV, а температура плавлення зростає з 400 до 1600 °С. Цей діапазон у фундаментальних властивостях матеріалу відкриває додаткові можливості для відстеження еволюції електронних та оптичних властивостей матеріалу від насипного матеріалу до атомного кластеру [11].

Важливою проблемою є вибір матриці в яку впроваджується КТ оскільки стабільність функціонування системи КТ є однією з визначальних при їх практичному застосуванні. Тому використання нанопористого вуглецю в якості такої матриці є перспективним із-за можливості отримувати заданий розподіл пор за розмірами, даний матеріал є хімічно стійким для більшості прекурсорів, зокрема лугів і

кислот, які використовуються при отриманні КТ, а сама матриця є твердогільною. Важливим є те, що КТ можна впроваджувати в матрицю на тих чи інших станах отримання самого нанопористого вуглецю. Нами при отриманні НК CdS, було вибрано два сорти нанопористого вуглецю. C_A з розміром пор 1-20 нм, де m_A 1,5-1,7 нм, пори розміром 5-15 нм становлять 15 % і C_B – 0,8-5 нм, де m_B розподілу пор за розмірами знаходиться в околі 0,8-1 нм, пори 2-5 нм становлять 10 %. Синтез у органічних розчинниках дозволяє отримувати КТ з високим відсотком ефективності квантової люмінесценції при кімнатній температурі (до 85 %).

Було проведено синтез для отримання 6 груп зразків з різним вмістом ацетату кадмію $Cd(Ac)_2$, та вуглецьями C_A , C_B . Отримання КТ CdS з подальшою інкорпорацією в матрицю вуглецю. Для зразків № 1, 2, 3 використовувався гранульований вуглець C_A . Наступні реакції, є головними при формуванні НК CdS:



Зразок № 1. Ацетат кадмію $Cd(Ac)_2$ розчиняли в спирті з подальшим додаванням дистильованої води в наступних співвідношеннях $[Cd(Ac)_2] : [CH_3-OH] = 1,35 \div 200$. Після розчинення кадмій ацетату, розчин фільтрували, з подальшим додаванням вуглецю C_A масою 0,5 г. Отриману суміш піддавали ультразвуку, після охолодження осад промивали дистильованою водою, центрифугували протягом 5 хв, 3000 об/хв. і висушували при $t = 60^\circ C$ в Na_2S протягом 16 год.

Зразок № 2 та № 3 були отримані за цією ж методикою, вміст $Cd(Ac)_2$ складав 10,8 г. який був розділений на 2 частини, тобто на 100 мл отриманого розчину, додавалось по 0,5 г. вуглецю. Зразок № 2 сушили при $t = 60^\circ C$ в Na_2S протягом 16 год.

Зразок № 3 отримували через апарат Кіппа пробуюлькуванням протягом 1 год H_2S .

Для отримання зразків № 4.1, 4.2, 5 використовували мікропористий вуглець C_B . Ацетат кадмію $Cd(Ac)_2$ розчиняли в спирті з подальшим додаванням дистильованої води в наступних співвідношеннях $[Cd(Ac)_2] : [CH_3-OH] = 10,8 \div 200$. Після розчинення кадмій ацетату, розчин фільтрували та розділили на 2 рівні частини. На 100 мл розчину додано 0,5 г. вуглецю. Зразок № 4.1 висихав в ексікаторі протягом 7 год в Na_2S . Зразок № 4.2 отримували через апарат Кіппа пробуюлькуванням протягом 1 год H_2S .

Вміст ацетату кадмію $Cd(Ac)_2$ у зразку № 5 становив 1,35 г. Зразок висихав в ексікаторі протягом 15 год в Na_2S .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Здійснено дослідження поляризації комбінаційного розсіяння масиву сульфату кадмію CdS/C . Раманівська спектроскопія була обрана як експериментальний інструмент, оскільки дозволяє досліджувати активні оптичні фононні моди, а також зафіксувати електронну структуру квантових точок. Дані представлені на рис. 1 та рис. 2.

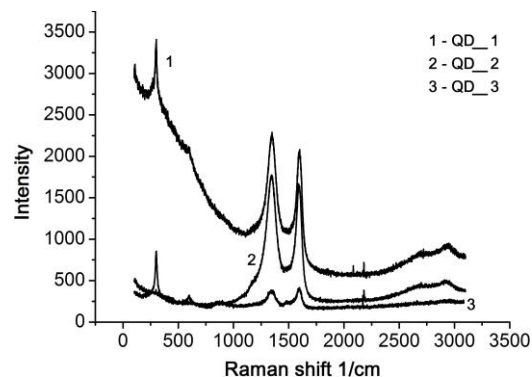


Рис. 1 – Спектри комбінаційного розсіяння квантових точок CdS/C_A

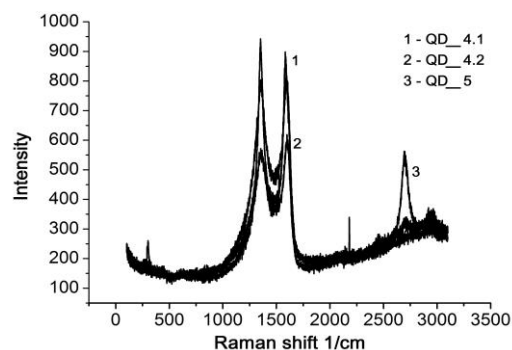


Рис. 2 – Спектри комбінаційного розсіяння квантових точок CdS/C_B

Всі спектри даного дослідження збуджувалися випромінюванням Ar^+/Kr^+ лазера із довжиною хвилі 488 нм, що відповідає енергії $E = 2,4$ еВ, яка є нижчою ніж енергія ширини забороненої зони для CdS.

У низькочастотні частини спектрів для КТ CdS/C (рис. 1, та рис. 2) спостерігаються два характерні для CdS поздовжні оптичні фононні піки в околі 250 cm^{-1} та 750 cm^{-1} . Крім того на рис. 2 чітко виражені два фононні піки характерні для вуглецю в околі 1250 cm^{-1} та 1700 cm^{-1} .

В умовах екстремального резонансу, коли частота лазера близька до ефективної ширини забороненої зони, фон внаслідок гарячої люмінесценції домінує у спектрах. У розширеному поляризованому спектрі з усіх досліджених зразків ми спостерігали яскраво виражений широкий пік CdS приблизно в околі 250 cm^{-1} . (рис. 1, рис. 2). Це пояснюється між субстанним переходом в межах зони провідності точок CdS. Ширина лінії, яку набувають ці піки, змінюється внаслідок варіації розміру точок, в опроміненій частині масиву, лазерна пляма зазвичай збуджує приблизно 10 000 точок одночасно. Також чітко вираженими є піки вуглецю 1250 cm^{-1} та 1700 cm^{-1} рис. 2. Точки насправді дещо циліндричні у формі, як пори, в які вони "входять".

Ми припускаємо, що піки пов'язані з переходами між двома найнижчими зв'язаними електронними станами ($E_1 \leftrightarrow E_2$). Якщо виходити з цього припущення, то, скориставшись простою нескінченною бар'єрною моделлю для цих точок і нехтуючи ефектами екситонів, можна оцінити, що діаметр точки дорівнює $D = 7$ нм. Представлено, що точки мають циліндричну форму з висотою, рівною діаметру.

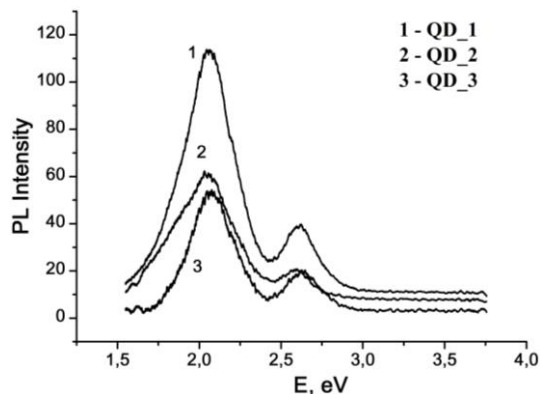


Рис. 3 – Спектри фотолюмінесценції квантових точок CdS/C_A

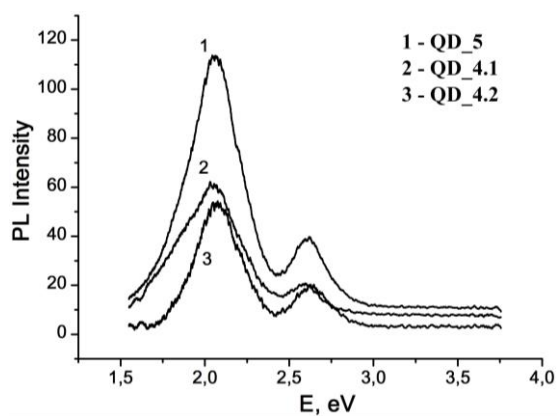


Рис. 4 – Спектри фотолюмінесценції квантових точок CdS/C_B

Всі реакції проводили в ідентичних умовах, за винятком співвідношення Cd:S. Співвідношення Cd:S щодо інтенсивності фотолюмінесценції (ФЛ) показано на рис. 3 та рис. 4. Виявлено, що інтенсивність ФЛ сильно залежить від співвідношення Cd:S. Надлишок сульфїту зменшує інтенсивність ФЛ КТ. Проте, інтенсивність ФЛ явно сильніше, коли концентрація кадмію зростає. Це пов'язано з поліпшеними частинками CdS щодо розміру та кількості. Максимальна довжина хвиль піків зсунута до більш високих довжин хвиль (червона зміна), коли співвідношення Cd:S збільшується. Червона зміна відноситься до діаметра ядра. Емпіричне рівняння для оцінки діаметра частинок наведено нижче [12], де діаметр частинки прямо пропорційний довжині хвилі випромінювання:

$$D = -6,6521 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^3 + 1,9557 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 - 9,2352 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda + 13,25$$

Діаметри КТ були досліджені з спектрів поглинання. Пік екситонного поглинання, як відомо, пов'язаний з найнижчим оптичним переходом, і це забезпечує простий спосіб визначення забороненої зони НК.

Оскільки НК CdS, що домішували C_A та C_B, отримують хімічний ланцюг, він, як очікується, має розподіл за розміром, що своєю чергою, призводить до утворення хвостів у оптичних спектрах поглинання та впливає на властивості люмінесценції. При підготовці напівпровідникових НК важливим є вибір критичних молекул. Зв'язок між молекулами, що закупорюють, і прекурсором не повинен бути ні занадто слабким, ні занадто сильним. Якщо зв'язок між молекулою закупорки та прекурсором нанокристалів надто слабкий, то зростання часток відбувається швидкими темпами і утворюються більші кристали. Якщо зв'язування є надто сильним, нанокристали не утворюються. Швидкість, з якою молекули, що закупорюють, приєднуються та з'єднують поверхню, впливає на швидкість росту і, отже, на кінцевий розмір часток. При концентраціях молекул з нижнім обмеженням концентрація молекулярного комплексу катіонів нижча що призводить до швидшого зростання частки. При більш високих концентраціях молекул, що обмежуються, реакція повільніше дає добре пасивовані і більше монодисперсні частки. Спектри емісії наночастинок CdS, що були леговані, приготовані з різною концентрацією ацетату кадмію та вуглецю, показані на рис. 3. Можна відзначити, що найвища інтенсивність пов'язана з найбільшою концентрацією молекул, що замикається.

Досліджено вплив НВМ на люмінесценцію зразків. Фотолюмінесценція, яка охоплює енергетичний діапазон 2,0-2,6 eV енергії електромагнітного спектра, походить від рекомбінації поверхневих станів. Дві смуги були показані в спектрах ФЛ. Спектри ФЛ показують, що інтенсивність випромінювання зменшується при збільшенні концентрації ацетату кадмію і посилюється, оскільки збільшується концентрація НВМ.

4. ВИСНОВКИ

Методом термохімічної обробки отримано пористий вуглецевий матеріал, в якому пори розміром 5-15 нм становлять 15 %. Показано, що в транспортних порах вуглецю можливий синтез квантових точок CdS розміри яких знаходяться в межах 7-8 нм.

Раман спектроскопія і люмінесцентне свічення квантових точок CdS вказують на стабільність їх властивостей та трансформацію пористої структури вуглецю.

Optical Properties of Quantum Dots CdS Synthesized in a Carbon MatrixS.D. Bardasevska¹, I.M. Budzulyak¹, S.I. Budzulyak², B.I. Rachiy¹¹ SHEE «Vasyl Stefanyk Precarpathian National University», 57, Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine² Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
41, Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine

The paper describes the method of obtaining and optical properties of quantum dots CdS synthesized in a carbon matrix. In recent years, great attention has been paid to the development of new technologies for the production of high-quality and stable quantum dots on the basis of semiconductor materials in solid-state matrices of different types and the study of their luminescence characteristics. Each of the matrices has its advantages and disadvantages, therefore an important task is to find a matrix that prevents undesirable agglomeration of particles and reduction of the quantum yield of luminescence when introduced into a solid composite material. The most important feature of semiconductor quantum dots is the dependence of the energy of the electrons and holes excited in them, based on their size – the so-called quantum-dimensional effect.

Keywords: Quantum dots, Nanoparticle carbon material, Quantum-dimensional effect.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. T. Koyama, S. Ohtsuka, H. Nagata, S. Tanaka, *J. Crystal Growth*. **117** No 4, 156 (1992).
2. T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, L.G. Popovich, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmuller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **98** No 31, 5074 (1994).
3. D.L. Schulz, M. Pehnt, D.H. Rose, E. Urgiles, A.F. Cahill, D.W. Niles, K.M. Jones, R.J. Ellingson, C.J. Curtis, D. Ginley., *J. Chem. Mater.* **9** No4, 889 (1997).
4. R.Ya. Shvets, I.I. Grygorchak, A.K. Borysyuk, S.G. Shvachko, A.I. Kondyr, V.I. Baluk, A.S. Kurepa, B.I. Rachiy, *J. Physics Solid State*. **56** No10, 2021 (2014).
5. Y. Chang, X. Yao, Z. Zhang, D. Jiang, Y. Yu, L. Mi, H. Wang, G. Li, D. Yu, Y. Jiang, *J. Mater. Chem.* **3** No 12 (2015).
6. B.I. Rachiy, M.O. Nykoliuk, I.M. Budzulyak, A.I. Kachmar, *J. Nanoscale Res. Lett.* **12** No79 (2017).
7. B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky, V.I. Mandzyuk, R.P. Lisovsky L.O. Shyyko, *J. Nanoscale Res. Lett.* **10** No 65 (2015).
8. B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, N.Ya. Ivanichok, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 4, 04077 (2015).
9. B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky, R.P. Lisovsky, V.I. Mandzyuk, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 4, 04031 (2014).
10. K.De Rajeshwar N.R. Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, *J. Chem. Mater.* **13**, 2765 (2001).
11. T. Trindade, P. O'Brien, N.L. Pickett, *J. Chem. Mater.* **13**, 3843 (2001).
12. M. Achermann, M. Petruska, S. Kos, D. Smith, D. Koleske, V. Klimov, *Nature* **429**, 642 (2004).