

УДК 538.935

Фізико-математичні науки

Сапельнікова Олена Юріївна

асистент

Київський національний університет будівництва і архітектури

Сапельникова Елена Юрьевна

ассистент

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

Sapelnikova Elena

Assistant

Kyiv National University of Construction and Architecture

Карачевцева Людмила Анатоліївна

доктор технічних наук

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова,

Карачевцева Людмила Анатольевна

доктор технических наук

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева

Karachevtseva Lyudmila

Doctor of Technical Sciences

Institute of Semiconductor Physics Lashkaryova

Панова Олена Василівна

кандидат технічних наук, доцент

Київський національний університет будівництва і архітектури

Панова Елена Васильевна

кандидат технических наук, доцент

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

Panova Elena

PhD, Associate Professor

Kyiv National University of Construction and Architecture

Бурдейна Наталія Борисівна

кандидат педагогічних наук, доцент

Київський національний університет будівництва і архітектури

Бурдейная Наталья Борисовна

кандидат педагогических наук, доцент

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

Burdain Natalia

PhD, Associate Professor

Kyiv National University of Construction and Architecture

**ВИЗНАЧЕННЯ НАПРУЖЕНОСТІ ЛОКАЛЬНОГО
ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ В ОКИСЛЕНИХ СТРУКТУРАХ
МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНІЮ З НАНОЧАСТИНКАМИ ZnO ТА
CdS НА ГРАНИЦІ «Si – SiO₂»**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ОКИСЛЕННЫХ СТРУКТУРАХ
МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ ZnO И CdS
НА ГРАНИЦЕ «Si - SiO₂»**

**DETERMINING THE STRENGTH OF THE LOCAL ELECTRIC FIELD
IN OXIDIZED MACROPOROUS SILICON STRUCTURES WITH ZnO
AND CdS NANOPARTICLES AT THE «Si – SiO₂» INTERFACE**

Анотація. В даній роботі наведені результати досліджень локального електричного поля в структурах макропористого кремнію з нанопокриттями мікропористого кремнію, оксиду кремнію та нанокристалів A^2B^6 (ZnO та CdS). **Предмет дослідження роботи** – вимірювання оптичного поглинання в окислених структурах макропористого кремнію з наночастинками ZnO та CdS на границі «Si–SiO₂» у ближній ІЧ-області спектру. **Досліджено:** спектри ІЧ поглинання

окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO (з товщиною оксиду 7 нм, 15 нм та 30 нм) і наночастинок CdS в поліетиленіміні (товщиною оксиду 7 нм, 15 нм та 30 нм). **Мета роботи** – визначення напруженості локального електричного поля в окислених структурах макропористого кремнію з наночастинками ZnO та CdS на границі «Si-SiO₂». **Розроблено:** побудовані залежності спектрального положення максимумів осциляцій для структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO та CdS від їх номеру, також побудовані залежності напруженості електричного поля від товщини оксиду для окислених структур макропористого кремнію без нанопокриттів та з нанопокриття наночастинок ZnO та CdS. **Визначено** напруженість локального електричного поля на границі «Si-SiO₂ – нанопокриття ZnO і CdS» методом ІЧ-поглинання. Для структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO напруженість електричного поля змінюється від $5,6 \cdot 10^4$ В/см до $6,3 \cdot 10^4$ В/см з ростом товщини оксиду. Залежності спектрального положення максимумів осциляцій від їх номеру для окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS є лінійними; напруженість електричного поля для окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS змінюється від $5,07 \cdot 10^4$ В/см до $5,3 \cdot 10^4$ В/см і є меншою у порівнянні з нанопокриттям наночастинок ZnO.

Ключові слова: макропористий кремній; границя Si-SiO₂; CdS і ZnO нанокристали; окислені структури; напруженість локального електричного поля; ефект Ваньє-Штарка.

Анотація. В данній роботі приведені результати досліджень локального електричного поля в структурах макропористого кремнію з нанопокриттям макропористого кремнію, оксида кремнію і

нанокристаллов A^2B^6 (ZnO и CdS). **Предмет исследования данной работы** - измерение оптического поглощения в окисленных структурах макропористого кремния с наночастицами ZnO и CdS на границе «Si-SiO₂» в ближней ИК-области спектра. **Исследовано:** спектры ИК поглощения окисленных структур макропористого кремния с нанопокрывтием наночастиц ZnO (с толщиной оксида 7 нм, 15 нм и 30 нм) и наночастиц CdS в полиэтиленимине (толщиной оксида 7 нм, 15 нм и 30 нм). **Цель работы** - определение напряженности локального электрического поля в окисленных структурах макропористого кремния с наночастицами ZnO и CdS на границе «Si-SiO₂». **Разработано:** построены зависимости спектрального положения максимумов осцилляций для структур макропористого кремния с нанопокрывтием наночастиц ZnO и CdS от их номера, также построены зависимости напряженности электрического поля от толщины оксида для окисленных структур макропористого кремния без нанопокровтий и с нанопокровтием наночастиц ZnO и CdS. **Определены** напряженность локального электрического поля на границе «Si-SiO₂ - нанопокровтие ZnO и CdS» методом ИК-поглощения. Для структур макропористого кремния с нанопокровтием наночастиц ZnO напряженность электрического поля изменяется от $5,6 \cdot 10^4$ В/см до $6,3 \cdot 10^4$ В/см с ростом толщины оксида. Зависимости спектрального положения максимумов осцилляций от их номера для окисленных структур макропористого кремния с нанопокровтием наночастиц CdS являются линейными; напряженность электрического поля для окисленных структур макропористого кремния с нанопокровтием наночастиц CdS меняется от $5,07 \cdot 10^4$ В/см до $5,3 \cdot 10^4$ В/см и меньше по сравнению с нанопокровтием наночастиц ZnO.

Ключевые слова: макропористый кремний; граница Si-SiO₂; CdS и ZnO нанокристаллы; окисленные структуры; напряженность локального электрического поля; эффект Ванье-Штарка.

Summary. This paper presents the results of studies of the local electric field in macroporous silicon structures with nanocoating of microporous silicon, silicon oxide, and A^2B^6 nanocrystals (ZnO and CdS). **The subject of this study** is the measurement of optical absorption in oxidized structures of macroporous silicon with ZnO and CdS nanoparticles at the «Si – SiO₂» interface in the near-infrared region of the spectrum. **Investigated:** IR absorption spectra of oxidized structures of macroporous silicon with nanocoating of ZnO nanoparticles (with an oxide thickness of 7 nm, 15 nm, and 30 nm) and CdS nanoparticles in polyethyleneimine (oxide thickness of 7 nm, 15 nm, and 30 nm). **The purpose of this work** is to determine the local electric field strength in the oxidized structures of macroporous silicon with ZnO and CdS nanoparticles at the «Si–SiO₂» interface. **Developed** - the dependences of the spectral position of the oscillation peaks for macroporous silicon structures with nanocoating of ZnO and CdS nanoparticles on their number were constructed, and the electric field strength on the oxide thickness for oxidized macroporous silicon structures without nanocoatings and with nanocoating of ZnO and CdS nanoparticles was constructed. The local electric field strength at the "Si-SiO₂ - ZnO and CdS nanocoating" interface was determined by IR absorption. For macroporous silicon structures with nanocoating of ZnO nanoparticles, the electric field strength varies from $5,6 \cdot 10^4$ V/cm to $6,3 \cdot 10^4$ V/cm with increasing oxide thickness. The dependences of the spectral position of the oscillation maxima on their number for the oxidized structures of macroporous silicon with nanocoating of CdS nanoparticles are linear; the electric field strength for the oxidized structures of macroporous silicon with nanocoating of CdS nanoparticles varies from $5,07 \cdot 10^4$ V/cm to $5,3 \cdot 10^4$ V/cm and less compared to nanocoating of ZnO nanoparticles.

Key words: macroporous silicon; the boundary of Si-SiO₂; CdS and ZnO nanocrystals; oxidized structures; local electric field strength; Wannier-Stark effect.

Вступ. В даний час спостерігається значний інтерес до напівпровідникових нанокристалів (квантових точок) на основі сполук A^2B^6 . Це пов'язано з успіхами, досягнутими колоїдною хімією у синтезі таких структур. Група американських дослідників з Рочестерського університету і компанії Eastman Kodak створила перші в світі світловипромінюючі напівпровідникові нанокристали, які забезпечують безперебійне світіння протягом декількох годин. У 2009 році групі вчених з Лос-Аламоської національної лабораторії Каліфорнійського університету вдалося розробити повністю неорганічні багатобарвні світлодіоди на основі колоїдних квантових точок, інкапсульованих в нітрид галію. Введення нанокристалів в діелектричну матрицю призводить до істотної зміни спектрального положення, інтенсивності фотолюмінесценції, прояву додаткових спектральних максимумів. Отже, можливість контролю оптичних властивостей при варіюванні розміру нанокристалів та матеріалу діелектричної матриці дозволяє створити на їх основі дешеві і технологічні світловипромінюючі структури, включаючи лазери із змінною довжиною хвилі, неорганічні світлодіоди та кольорові дисплеї.

Постановка завдання. Визначення напруженості локального електричного поля в окислених структурах макропористого кремнію з наночастинками ZnO та CdS на границі «Si-SiO₂».

Виклад основного матеріалу. У даній роботі проведено порівняння спектрів ІЧ поглинання очищених та неочищених зразків макропористого кремнію з поверхневим оксидом товщиною 5-30 нм та визначена напруженість електричного поля на границі Si-SiO₂. Також проаналізовані спектри ІЧ поглинання очищених та неочищених зразків макропористого кремнію з поверхневим оксидом товщиною 5-30 нм та нанопокриттями ZnO та CdS; визначена напруженість електричного поля на границі Si-SiO₂ для таких зразків по спектрах ІЧ поглинання; проаналізована залежність амплітуди осциляцій поглинання ΔA від поглинання A , яка є

еквівалентною залежності часу розсіяння електронів τ від енергії електронів E .

Наночастинки ZnO. Спектри ІЧ поглинання окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO товщиною оксиду 7 нм, 15 нм та 30 нм наведені на рис.1. Поглинання світла найбільш істотне в спектральній області Si-O, Si-H, O-H зв'язків. Осциляції з'являються для товщин оксиду 15 нм та 30 нм; амплітуда осциляцій зростає із збільшенням товщини оксиду.

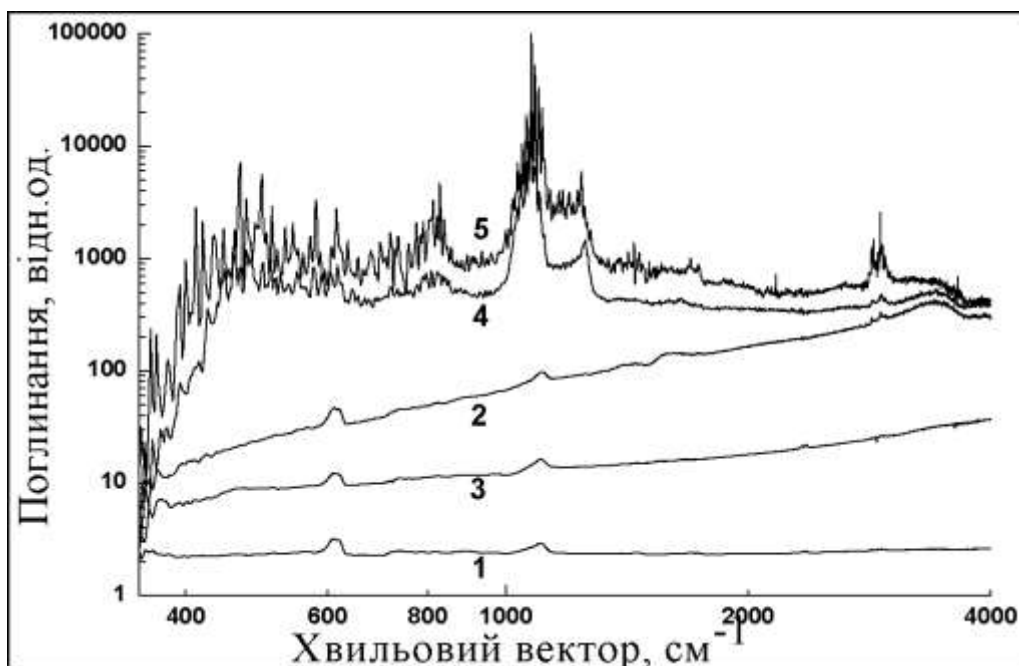


Рис. 1. Спектри ІЧ поглинання кремнієвої підкладки (1), структури макропористого кремнію (2) та окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO з оксидом товщиною: (3) – 7 нм, (4) – 15 нм, (5) – 30 нм

За аналогією з окисленими структурами макропористого кремнію крім TO-фононного піку 1086 cm^{-1} формується також пік поглинання LO-фононом (1256 cm^{-1}) завдяки розповсюдженню падаючого випромінювання вздовж поверхні циліндричних макропор. Крім того, в цій спектральній області формуються додаткові піки в сторону збільшення енергії фотонів від піку поглинання LO-фононом, пов'язані з багатофононними

поляритонами: 1447 см^{-1} , 1646 см^{-1} і 1880 см^{-1} , які окремо наведені на рис.1.

В залежностях спектрального положення максимумів осциляцій від їх номеру (рис. 1 та рис. 2) для окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO виникає перегин при енергіях фотонів в області 2000 см^{-1} . Перегин може бути пов'язаний зі зниженням поглинання (мінімум спектральної залежності поглинання) завдяки поляритонним ефектам.

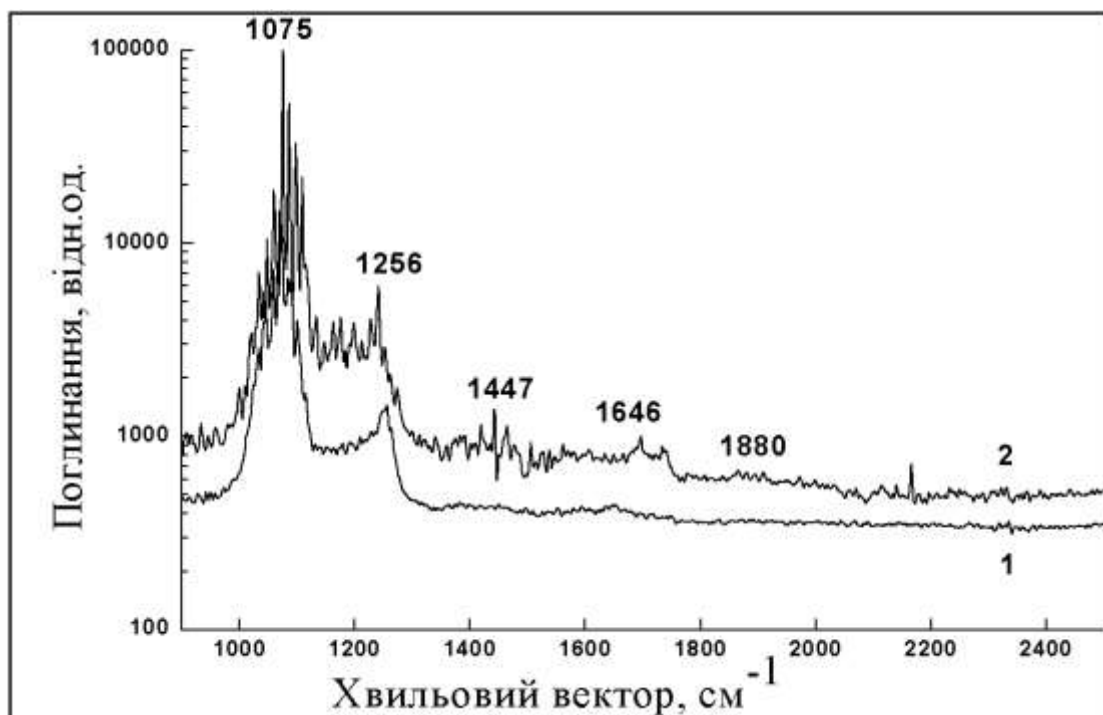


Рис. 2. Фрагмент спектрів ІЧ поглинання окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO з товщиною оксиду: (1) – 15 нм, (2) – 30 нм

Напруженість електричного поля ($F=\Delta E/a$) змінюється від $5,6\cdot 10^4\text{ В/см}$ до $6,3\cdot 10^4\text{ В/см}$ (рис. 3, рис. 4, табл. 1) для структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO.

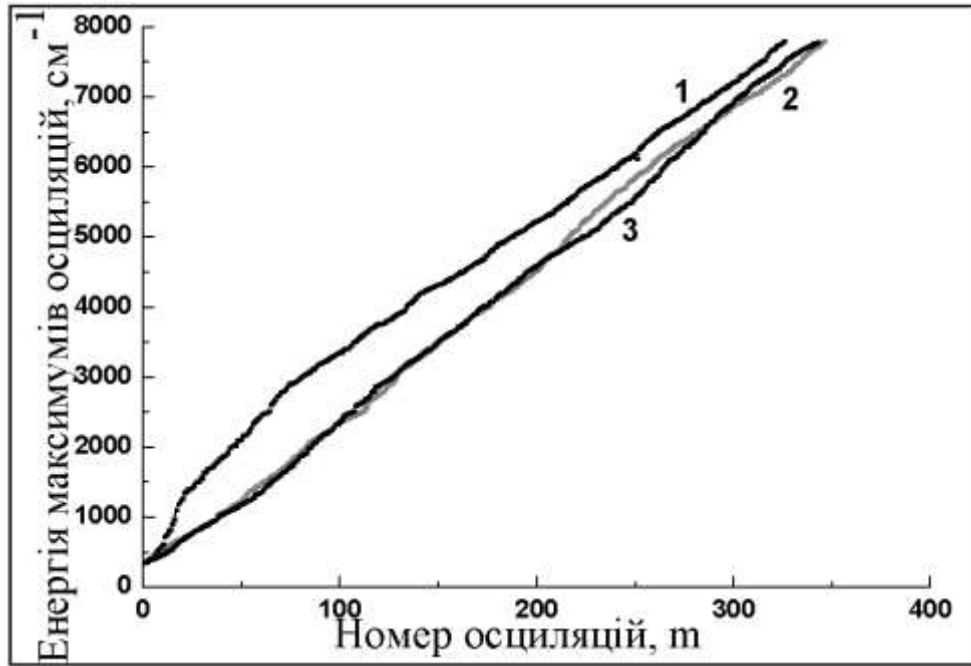


Рис.3. Спектральне положення максимумів осциляцій для структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO та товщиною оксиду: (1) – 15 нм, (2) – 30 нм

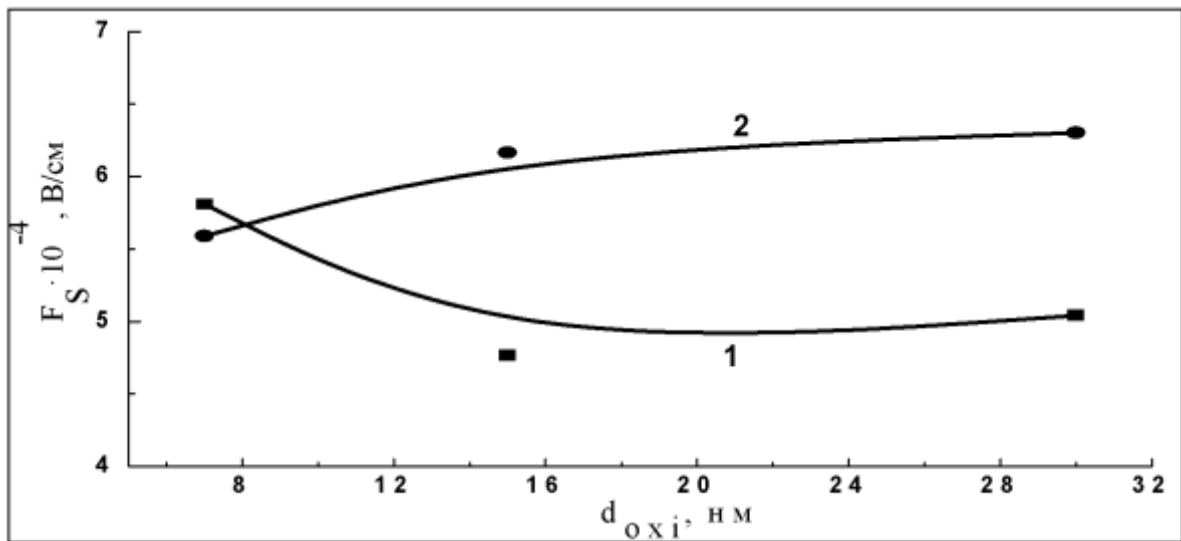


Рис. 4. Залежності напруженості електричного поля від товщини оксиду для окислених структур макропористого кремнію без (1) та з нанопокриттям наночастинок ZnO (2)

Таблиця 1

Напруженість електричного поля для структур макропористого кремнію без та з нанопокриттям наночастинок ZnO

d_{oxi} , нм	$F_S \cdot 10^{-4}$, В/см	$F_S \cdot 10^{-4}$, В/см (ZnO)
7	5,8	5,6
15	4,76	6,2
30	5,04	6,3

Наночастинки CdS. Спектри ІЧ поглинання окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS в поліетиленіміні та товщиною оксиду 7 нм, 15 нм та 30 нм наведені на рис.5 та рис.6. Поглинання світла найбільш істотне в спектральній області *Si-O*, *Si-H*, *O-H* зв'язків і органічних сполук. Осциляції з'являються для товщин оксиду 15 нм та 30 нм; амплітуда осциляцій для товщини оксиду 30 нм більша в області *Si-O-Si* зв'язків і менша в області *Si-O* зв'язків у порівнянні з товщиною оксиду 15 нм.

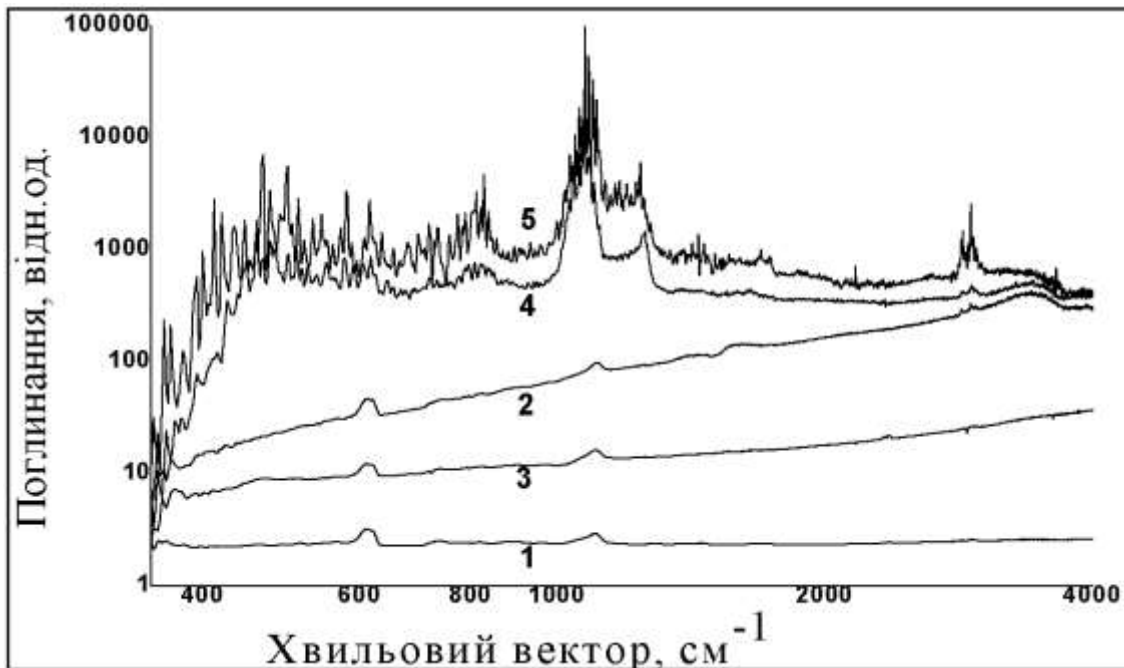


Рис. 5. Спектри ІЧ поглинання кремнієвої підкладки (1), структури макропористого кремнію (2) та окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS та товщиною оксиду: (3) – 7, (4) – 15, (5) – 30 нм

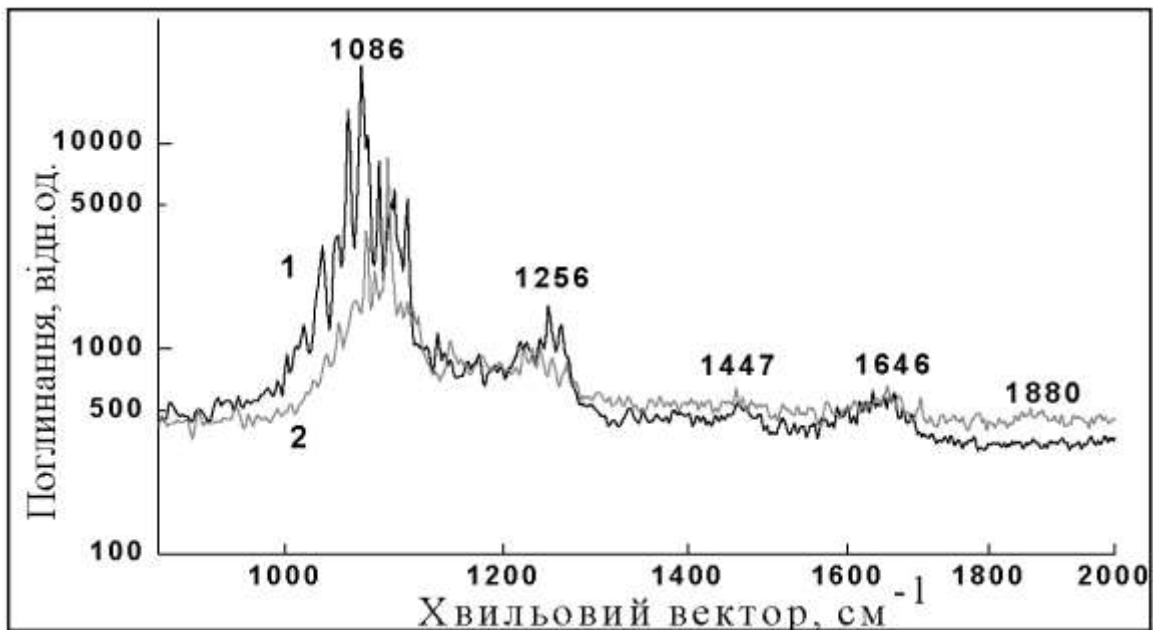


Рис. 6. Фрагмент спектрів ІЧ поглинання окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS та товщиною оксиду: (1) – 15, (2) – 30 нм

Спектри ІЧ поглинання окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS в поліетиленіміні та товщиною оксиду 15 нм та 30 нм мають інтенсивні TO- (1086 cm^{-1}) та LO- (1256 cm^{-1}) фононні піки (рис. 6). Виміряні також піки поглинання органічними сполуками -1447 cm^{-1} , 1646 cm^{-1} і 1880 cm^{-1} , пов'язані з багатофононними поляритонами.

Залежності спектрального положення максимумів осциляцій від їх номеру (рис. 7) для окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS є лінійними. Напруженість електричного поля слабо змінюється від $5,07 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ до $5,3 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ (рис. 8 та табл. 2) і є меншою у порівнянні з нанопокриттям наночастинок ZnO (табл. 1).

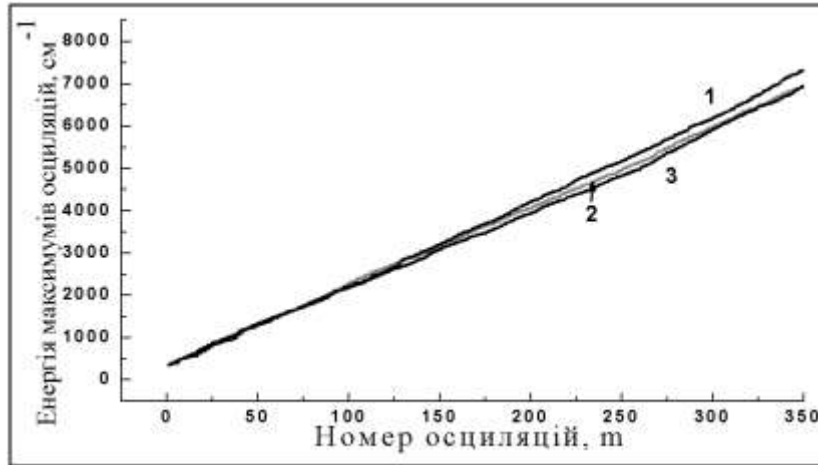


Рис. 7. Спектральне положення максимумів осциляцій для окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS та товщиною оксиду: (1) – 7, (2) – 15, (3) – 30 нм

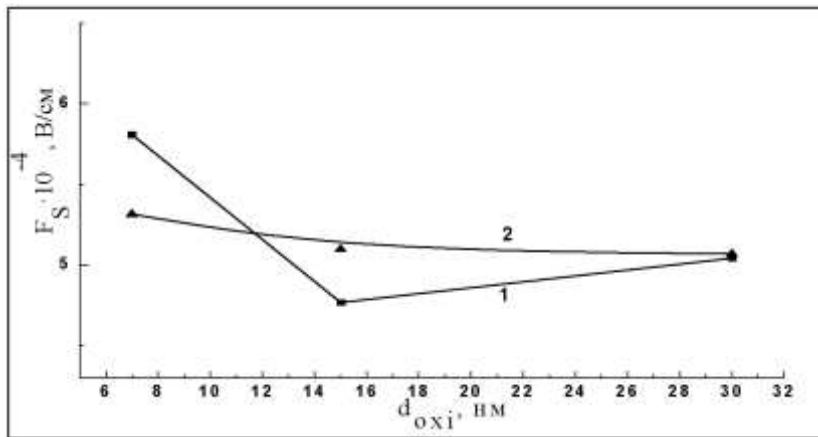


Рис. 8. Залежності напруженості електричного поля від товщини оксиду для окислених структур макропористого кремнію без (1) та з (2) нанопокриттям наночастинок CdS

Таблиця 2

Напруженість електричного поля для структур макропористого кремнію без та з нанопокриттям наночастинок CdS

d_{oxi} , нм	$F_S \cdot 10^{-4}$, В/см	$F_S \cdot 10^{-4}$, В/см (CdS)
7	5,8	5,3
15	4,76	5,1
30	5,04	5,07

Амплітуда осциляцій ΔA є пропорційною часу розсіяння електронів $\Gamma^{-1} \sim \tau$. З другого боку, поглинання A є пропорційним комплексній

діелектричній проникності, яка залежить від напруженості електричного поля та енергії електронів. Залежності амплітуди осциляцій ΔA від поглинання A для зразків макропористого кремнію з поверхневим оксидом товщиною 15 нм та 30 нм та нанокристаллами ZnO та CdS наведені на рис.9 для поверхневих Si-O станів і підпорядковуються закону "3/2" (тобто, отримані результати відповідають $\tau \sim E^{3/2}$) за виключенням макропористого кремнію з поверхневим оксидом товщиною 30 нм та нанокристаллами ZnO.

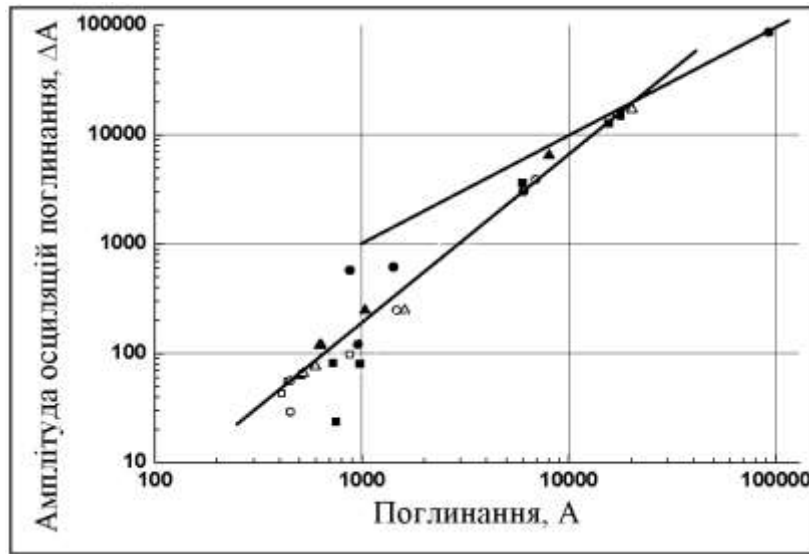


Рис. 9. Залежності амплітуди осциляцій поглинання ΔA від поглинання A для поверхневих Si-O станів для зразків макропористого кремнію з поверхневим оксидом товщиною 15 нм (\square , \circ , \triangle) та 30 нм (\blacksquare , \bullet , \blacktriangle) без нанопокриття (\square , \blacksquare) та з нанокристаллами ZnO (\circ , \bullet) та CdS (\triangle , \blacktriangle)

Висновки.

1. Побудовані залежності спектрального положення максимумів осциляцій для структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO та CdS від їх номеру є лінійними.

2. Визначено напруженість локального електричного поля на границі «Si - SiO₂ – нанопокриття ZnO і CdS» методом ІЧ-поглинання:

- а) напруженість електричного поля для структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок ZnO змінюється від $5,6 \cdot 10^4$ В/см до $6,3 \cdot 10^4$ В/см з ростом товщини оксиду;

б) напруженість електричного поля для окислених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS змінюється від $5,07 \cdot 10^4$ В/см до $5,3 \cdot 10^4$ В/см і є меншою у порівнянні з нанопокриттям наночастинок ZnO.

3. Побудовані залежності напруженості електричного поля від товщини оксиду для окислених структур макропористого кремнію без нанопокриттів та з нанопокриттям наночастинок ZnO та CdS.

Амплітуда осциляцій ΔA є пропорційною часу розсіяння електронів $\Gamma^{-1} \sim \tau$ для зразків макропористого кремнію з поверхневим оксидом товщиною 15 нм та 30 нм та нанокристаллами ZnO та CdS для поверхневих Si-O станів і підпорядковуються закону "3/2" (тобто, отримані результати відповідають $\tau \sim E^{3/2}$) за виключенням макропористого кремнію з поверхневим оксидом товщиною 30 нм та нанокристаллами ZnO.

Література

1. Karachevtseva L., Kuchmii S., Lytvynenko O., Sizov F., Stronska O., Stroyuk A. Oscillations of light absorption in 2D macroporous silicon structures with surface nanocoatings // Applied Surface Science. 2011. Vol. 257. N8. PP. 3331–3335.
2. Karachevtseva L.A., Kuchmii S.Ya., Konin K.P., Lytvynenko O.O., Stroyuk A.L., Room temperature Wannier–Stark effect in 2D macroporous silicon structures with nanocoatings // Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2011. V. 2. N2. PP. 105-113.
3. Карачевцева Л.А., Кучмій С.Я., Стрюк О.Л., Литвиненко О.О., Раєвська О.Є., Гродзюк Г.Я., Стронська О.Й. Фотолюмінесценція структур макропористого кремнію з шарами SiO₂ та нанокристаллами CdS // МНПК «Сучасні інформаційні та електронні технології». Одеса. 2013. С. 183-185.

4. Карачевцева Л.А., Кучмий С.Я., Строюк А.Л., Литвиненко О.А., Раевская А.Е., Гродзюк Г.Я., Стронская Е.И. Фотолюминесценция нанокристаллов CdS на структурированных кремниевых подложках // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Под ред. А.Г. Наумовца. К.: Академперіодика, 2014. С. 662-667.
5. Karachevtseva L., Kuchmii S., Lytvynenko O., Parshyn K., Stroyuk O., Bo Wang. Influence of local electric fields on the photoluminescence of CdS nanocrystals on the oxidized macroporous silicon surface // Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2015. Vol.6, №4. PP. 479-485.
6. Karachevtseva L.A., Lytvynenko O.O., Konin K.P., Parshyn K.A., Stronska O.J. Electro-optical effects in 2D macroporous silicon structures with nanocoatings // Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2015. Vol.6. №4. PP. 479-485.
7. Yu Z., Guo L., Du H., Krauss T. D., and Silcox J. Shell distribution on colloidal CdSe/ZnS quantum dots // Nano Lett. 2005. Vol.5. P. 565.
8. Henglein A. Nanoclusters of Semiconductors and Metals // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. № 4. PP. 1562–1572.
9. Bahnemann D.W. Ultrasmall Metal Oxide Particles: Preparation, Photophysical Characterization, and Photocatalytic Properties // Isr. J. Chem. 1993. Vol. 33, № 1. PP. 115–136.
10. Bahnemann D.W., Kormann C., Hoffmann M.R. Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide: A Detailed Spectroscopic Study // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91, № 14. PP. 3789-3798.
11. Михеев В.И. Рентгенографический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 869 с.
12. Karachevtseva L., Kuchmii S., Lytvynenko O., Sizov F., Stronska O. and Stroyuk A. Oscillations of light absorption in 2D macroporous silicon structures with surface nanocoatings // Applied Surface Science. 2011. Vol.257. №8. P.3331–3335.

13. Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // *Chem. Mater.* 2003. Vol.15. №14. P.2854-2860.
14. de Mello Donega C., Koole R. Size Dependence of the Spontaneous Emission Rate and Absorption Cross Section of CdSe and CdTe Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol.113. №16. PP. 6511-6520.
15. Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I.G., Diesner K., Chemseddine A., Eychmuller A., Weller H. CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorption Shift // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, №31. PP. 7665-7771.
16. Torimoto T., Kontani H., Shibutani Y., Kuwabata S., Sakata T., Mori H., Yoneyama H. Characterization of Ultrasmall CdS Nanoparticles Prepared by the Size-Selecting Photoetching Technique // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Vol.105. №29. PP.6838-6845.
17. Tomasulo A., Ramakrishna M.V. Quantum confinements effects in semiconductor clusters. II. // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol.105. №9. PP.3612-3618.
18. Lippens P. E., Lannoo M. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol.39. №15. PP.10935–10942.
19. Chestnoy N., Harris T.D., Hull R., Brus L.E. Luminescence and Photophysics of Cadmium Sulfide Semiconductor Clusters: The Nature of the Emitting Electronic State // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. №15. PP.3393-3399.
20. Yu P. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* / P. Yu, M. Cardona. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.