

Sapelnikova, O. Yu. (2023). Photoluminescence and local electric fields in two-dimensional structures of macroporous silicon with CdS nanocoatings. *Actual Issues of Modern Science. European Scientific e-Journal*, 25, \_\_\_-\_\_\_. Ostrava: Tuculart Edition, European Institute for Innovation Development. (In Ukrainian)  
Сапельнікова, О. Ю. (2023). Фотолюмінесценція та локальні електричні поля в двовимірних структурах макропористого кремнію з нанопокриттями CdS. *Actual Issues of Modern Science. European Scientific e-Journal*, 25, \_\_\_-\_\_\_. Ostrava: Tuculart Edition, European Institute for Innovation Development.

DOI: 10.47451/inn2023-06-01

The paper is published in Crossref, ICI Copernicus, BASE, Zenodo, OpenAIRE, LORY, Academic Resource Index ResearchBib, J-Gate, ASCI, ISI International Scientific Indexing, JournalsPedia, ADL, Mendeley, and WebArchive databases.



**Olena Yu. Sapelnikova**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Research Associate, Department of IR and THz Electronics, V.E. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv, Ukraine. ORCID 0000-0002-6586-3152  
Scopus ID 57079286000.

## Photoluminescence and local electric fields in two-dimensional structures of macroporous silicon with CdS nanocoatings

*Abstract:* The influence of local electric fields in two-dimensional structures of macroporous silicon with CdS nanocrystals on the reduction of nonradiative recombination in light-emitting elements based on the system «macroporous silicon – nanocoating» was determined. Colloidal nanoparticles of cadmium sulfide in aqueous and alcoholic polyethyleneimine media were used to manufacture effective light-emitting elements based on macroporous silicon structures with nanocoatings. It was found that for pre-purified oxidized structures of macroporous silicon with nanocoatings of CdS nanoparticles, resonant electron scattering with  $\tau_1 \sim E$  turns into ordinary electron scattering by ionized impurities with  $\tau_2 \sim E^{3/2}$ . The intensity of the local electric field at the boundary «Si–SiO<sub>2</sub>–CdS nanocoating» was determined by IR absorption oscillations (width of Vanier-Stark steps). The mechanism of Si–SiO<sub>2</sub> in the structures of oxidized silicon with surface nanocrystals of CdS was studied by the methods of electroreflection (direct band-band transition) and photoconductivity (indirect band-band transition). Oxidized structures of macroporous silicon with optimal depth of macropores and coating of CdS nanoparticles to ensure a large emitting surface area were investigated for the production of efficient light-emitting elements. For macroporous silicon structures with a nanocoating of CdS nanoparticles in polyethyleneimine with an oxide thickness of 10–20 nm and an optimal macropore depth of 70-120  $\mu\text{m}$ , an increase in IR absorption and oscillation amplitude was measured. For this range of oxide thickness and depth of macropores, the maximum value of photoluminescence intensity was also obtained. Photoluminescence quantum yield was measured for CdS nanocoated macroporous silicon structures purified by oxidation and ultrasonic treatment.

*Keywords:* macroporous silicon, photoluminescence, CdS nanocrystals, local electric field strength, Wannier-Stark effect.



**Олена Юрійвна Сапельнікова**, кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник, відділ ІЧ та ТГц електроніки, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України. Київ, Україна. ORCID 0000-0002-6586-3152, Scopus ID 57079286000.

**Фотолюмінесценція та локальні електричні поля в двовимірних структурах макропористого кремнію з нанопокриттями CdS**

*Анотація:* Визначено вплив локальних електричних полів в двовимірних структурах макропористого кремнію з нанокристалами CdS на зниження безвипромінювальної рекомбінації у світловипромінюючих елементах на основі системи «макропористий кремній – нанопокриття». Для виготовлення ефективних світловипромінюючих елементів на основі структур макропористого кремнію з нанопокриттями використані колоїдні наночастинки сульфїду кадмію у водних та спиртових середовищах поліетиленіміну. Виявлено, що для попередньо очищених окиснених структур макропористого кремнію з нанопокриттями наночастинок CdS резонансне розсіяння електронів з  $\tau_1 \sim E$  перетворюється на звичайне розсіювання електронів на іонізованих домішках з  $\tau_2 \sim E^{3/2}$ . Визначено напруженість локального електричного поля на границі «Si-SiO<sub>2</sub>- нанопокриття CdS» по осциляціях ІЧ-поглинання (ширині сходинок Ваньє-Штарка). Досліджено механізм Si-SiO<sub>2</sub> в структурах окисненого кремнію з поверхневими нанокристалами CdS методами електровідбивання (прямий зона-зонний перехід) та фотопровідності (непрямий зона-зонний перехід). Для виготовлення ефективних світловипромінюючих елементів були досліджені окиснені структури макропористого кремнію з оптимальною глибиною макропор та покриттям наночастинок CdS для забезпечення великої випромінювальної площі поверхні. Для структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок CdS в поліетиленіміні з товщиною оксиду 10-20 нм та з оптимальною глибиною макропор 70-120 мкм виміряно збільшення ІЧ поглинання та амплітуди осциляцій. Для цього діапазону товщини оксиду та глибини макропор одержано також максимальне значення інтенсивності фотолюмінесценції. Для очищених окисненням та ультразвуковою обробкою структур макропористого кремнію з нанопокриттям CdS було виміряно квантовий вихід фотолюмінесценції.

*Ключові слова:* макропористий кремній, фотолюмінесценція, нанокристали CdS, напруженість локального електричного поля, ефект Ваньє-Штарка.



## Вступ

*Актуальність теми дослідження.* Для створення оптичних комп'ютерів найбільш оптимальним рішенням є кремнієва фотоніка, оскільки вона має сучасні технології та ресурси для виготовлення гібридних систем з низькою вартістю. Для сучасної кремнієвої фотоніки перспективним матеріалом є структури макропористого кремнію. Пасивні пристрої гібридних оптичних систем включають волоконні мікросхеми, багатомодові інтерферометри, фотонні кристали (*PhCs*), поляризаційні спліттери і ротатори та ін. Для створення повно-оптичної фотонної системи необхідні активні пристрої: модулятори, лазери та фотоприймачі. Саме модулятори реалізуються з використанням, в основному, електрооптичних ефектів. Так, електрооптичний ефект Франца-Келдиша призводить до амплітудної модуляції випромінювання так як є практично неінерційним, що дозволяє використовувати його в швидкодіючих оптичних модуляторах та перемикачах. В таких пристроях часи зміни інтенсивності оптичного сигналу визначаються швидкодією керуючої електроніки і можуть становити  $10^{-10}$  с.

Також однією із важливих задач сучасної кремнієвої фотоніки є розробка світловипромінюючих елементів на основі системи «кремній – нанокристали». Для цієї галузі макропористий кремній з покриттями є перспективним завдяки простоті технології, структурним та фізичним властивостям. І, як відомо, це вже знайшло застосування та має подальший розвиток в нано- та оптоелектроніці для розробки газових та біологічних

датчиків, антивідбиваючих покриттів, сонячних елементів. Тому дослідження фотолюмінесценції та локальних електричних полів за допомогою оптичних, електрооптичних та фотоелектричних характеристик двовимірних структур макропористого кремнію з покриттями нанокристалів є актуальними.

Об'єктом дослідження є очищені та окиснені структури макропористого кремнію з покриттями нанокристалів *CdS*.

Предмет дослідження – спектральні залежності ІЧ поглинання, електровідбивання та фотопровідності очищених та окиснених структур макропористого кремнію з нанопокриттями наночастинок *CdS*.

Метою дослідження є визначення впливу локальних електричних полів для створення ефективних світловиpromінюючих елементів на основі окиснених структур макропористого кремнію з нанокристалом *CdS* на зниження безвипромінювальної рекомбінації.

Завдання дослідження полягає у встановленні впливу поверхні на електровідбивання та фотопровідність окиснених структур макропористого кремнію з покриттями нанокристалів *CdS* та у визначенні впливу локального електричного поля на зниження безвипромінювальної рекомбінації у світловиpromінюючих елементах на основі двовимірних структур макропористого кремнію з нанокристалом *CdS* (Сапельнікова, 2021).

Основними методами даного дослідження є:

(1) *метод фотоелектрохімічного травлення* (був використаний для виготовлення структур макропористого кремнію на монокристалічних кремнієвих підкладках товщиною 500 мкм з орієнтацією (100));

(2) *спектроскопія ІЧ поглинання в області хвилювих чисел 200-6000 см<sup>-1</sup>* (була використана для визначення напруженості локальних електричних полів по осциляціях ІЧ поглинання для окиснених структур макропористого кремнію з шарами *SiO<sub>2</sub>* товщиною 5-800 нм та для окиснених структур макропористого кремнію з наночастинами *CdS* на границі «*Si – SiO<sub>2</sub>*»);

(3) *метод вимірювання спектрів електровідбивання* (використаний для дослідження границі *Si – SiO<sub>2</sub>* в окиснених структурах макропористого кремнію з поверхневими нанокристалом *CdS* в області енергій 3-4 еВ прямого зона-зонного переходу в кремнії);

(4) *метод вимірювання спектрів фотопровідності* (використаний для дослідження границі *Si – SiO<sub>2</sub>* в окиснених структурах макропористого кремнію з поверхневими нанокристалом *CdS* в області енергій 1-2 еВ непрямого зона-зонного переходу в кремнії) (Сапельнікова, 2021).

*Практичне значення одержаних результатів.* На основі окисненого макропористого кремнію з нанопокриттям нанокристалів *CdS* виготовлено ефективні світловиpromінюючі структури. Встановлено, що максимальна інтенсивність фотолюмінесценції відповідає максимальній напруженості електричного поля на границі «кремній – нанопокриття». Квантовий вихід фотолюмінесценції наночастинок *CdS* на поверхні окисненого макропористого кремнію з оптимальною товщиною шару *SiO<sub>2</sub>* (10÷20 нм) збільшується протягом перших 2-х тижнів у 3-4 рази завдяки випаровуванню молекул води з шару наночастинок в полімері та досягає 28%. При подальшому зберіганні зразків спектр та

квантовий вихід фотолюмінесценції майже не змінюються (Сапелінікова, 2021).

### Виклад основного матеріалу

До початку виконання даної роботи було розглянуто метод фотоелектрохімічного травлення циліндричних макропор в монокристалічному кремнії та електрооптичні ефекти в структурах макропористого кремнію та проаналізовано природу локальних електричних полів, як наслідок поверхневого вигину зон та його зміни при ковзному падінні світла відносно поверхні макропор (Рисунок 1а).

В спектрах електровідбивання структур макропористого кремнію в області енергій прямого зона-зонного переходу 3-4 еВ було зареєстровано осциляції Франца-Келдиша як результат появи локального електричного поля на поверхні макропор (Рисунок 1а) напруженістю  $(4 - 9) \cdot 10^5$  В/см внаслідок збіднення поверхневого вигину зон, підсиленого затухаючими хвилями при ковзному падінні світла. Дійсно, при ковзному куті падіння електричне поле відбитої хвилі ефективно змінює локальне електричне поле в приповерхневій області стінки пор  $d \approx 0,1\lambda$  для довжини падаючої хвилі  $\lambda$  (спектроскопія ППВВ для кремнію (Harrick, 1967; Tyagai & Snitko, 1980; Yu & Cardona, 1999). При цьому електрична компонента електромагнітної хвилі змінюється від  $E = \hbar\omega$  до  $E = 0$  в напрямку від кремнієвої матриці до макропори. У цьому наближенні  $d$  визначається інтенсивністю електричного поля  $\Delta F_s \left( \frac{\hbar\omega}{e \cdot \Delta F_s} \right)$ .

В діапазоні довжин хвиль, сумірних з оптичним періодом структур макропористого кремнію для нормального падіння світла до поверхні структур виміряне ІЧ поглинання з ефективним коефіцієнтом 300-500 см<sup>-1</sup>, яке на два порядки величини перевищує поглинання монокристалу кремнію, виявлено також формування сходинок. У довгохвильовій частині спектру поглинання збільшується за законом «3/2», а у короткохвильовій частині спектру – зменшується за законом «-1/2».

Зміна оптичного поглинання за законом «3/2» корелює з частотною залежністю уявної частини діелектричної проникності між поверхневими рівнями і забороненими зонами у кристалі під дією електричного поля, що є характерним для домішкового ефекту Франца-Келдиша (Рисунок 1а; Рисунок 2).

У двовимірних структурах макропористого кремнію з нанопокриттями SiO<sub>2</sub> та поверхневих нанокристалів CdS виявлені осциляції ІЧ поглинання (Рисунок 1в; Рисунок 3) з максимальною амплітудою в області поглинання поверхневими станами. Залежність максимумів осциляцій структур макропористого кремнію з нанопокриттями від номера осциляцій є лінійною з постійним періодом (Karachentseva et al., 2015a).

Аналіз ІЧ поглинання (Рисунок 3) здійснено в рамках моделі резонансного розсіювання електронів на поверхневих станах в сильному електричному полі з різницею між двома резонансними енергіями, яка дорівнює сходинці Ванье-Штарка  $\Delta E = F_a$  ( $F$  – напруженість електричного поля,  $a$  – постійна ґратки кремнію). Сходинки не руйнуються завдяки тривалому часу розсіювання електронів у порівнянні з періодом осциляцій електронів у зовнішньому електричному полі (Karachentseva et al., 2015b; Karachentseva et al., 2015c).

Досліджено поглинання в ІЧ діапазоні спектру з урахуванням електрооптичного ефекту в сильному електричному полі для двовимірних структур макропористого кремнію,

виготовлених при різних режимах фотоелектрохімічного формування структур та їх окиснення (Harrick, 1967; Karachevtseva et al., 2014b).

Структури макропористого кремнію з шарами  $SiO_2$  товщиною 200-800 нм демонструють гігантські осциляції в області поглинання поверхневими станами (Рисунок 4а), які пояснені резонансним розсіюванням електронів домішковими станами на поверхні макропор з різницею між двома резонансними енергіями, яка дорівнює сходінці Ваньє-Штарка (Karachevtseva et al., 2013; Karachevtseva et al., 2014a; Karachevtseva et al., 2015a). При цьому на кремнієвій матриці окисненого макропористого кремнію формуються квазі-направлені хвилеводні моди, що забезпечує максимальне електричне поле напруженістю до  $(0,8 - 1) \cdot 10^6$  В/см (Рисунок 4б) (Karachevtseva et al., 2015c; Karachevtseva et al., 2016a).

Проведена очистка поверхні структур макропористого кремнію шляхом їх окиснення у атмосфері сухого кисню до товщини оксиду 30 нм та травлення оксиду. В спектрах ІЧ поглинання очищених зразків макропористого кремнію з поверхневим оксидом (Рисунок 5а, криві 1, 3) спостерігається зростання поглинання поперечним ТО-фононом, формується пік поглинання поздовжнім LO-фононом та додаткові піки в сторону збільшення енергії фотонів, що свідчить про кристалізацію та формування тетрагональної фази  $SiO_2$  (Рисунок 5б).

Встановлено, що для зразків макропористого кремнію з поверхневим оксидом формуються додаткові піки в сторону збільшення енергії фотонів від піку поглинання LO-фононом; серію смуг на рисунку (Рисунку 5а) пояснено утворенням багатофононних станів (поверхневих фононних поляритонів) в результаті взаємодії фононів в  $SiO_2$  з хвилеводними модами в матриці кремнію. Визначено залежність параметру уширення  $\Gamma$  від амплітуди осциляцій у вигляді згортки неуширеної амплітуди осциляцій з розподілом Лоренца; отримані дані  $\Gamma = 0,3 \text{ см}^{-1}$  відповідають цим параметрам для поверхневих фононних поляритонів у тонких плівках  $A^2B^6$  (Harrick, 1967; Karachevtseva et al., 2014b).

Для виготовлення ефективних світловипромінюючих елементів на основі структур макропористого кремнію з нанопокриттями використані колоїдні наночастинки сульфід кадмію у водних та спиртових середовищах поліетиленіміну. Колоїдам  $CdS$ , стабілізованим поліетиленіміном, притаманні інтенсивна фотолюмінесценція, а також малий розмір наночастинок та вузький їх розподіл за розміром. Край смуги поглинання в електронних спектрах наночастинок  $CdS$ -поліетиленіміну, як у водних, так і у спиртових розчинах, є зсунутим на 0,7 еВ у бік високих енергій, у порівнянні з масивним сульфідом кадмію. Смуга поглинання характеризується виразною тонкою структурою (Рисунок 6). Для наночастинок  $CdS$  виміряна широка смуга фотолюмінесценції з максимумом при 470-500 нм (2,45-2,65 еВ), яка при низьких температурах зростає та досягає максимально можливої ефективності випромінювальної рекомбінації – 100%.

Використано метод сухого окиснення структур макропористого кремнію для одержання шару  $SiO_2$  товщиною 5÷30 нм. Після окиснення поверхні структур макропористого кремнію та травлення оксиду:

- знижується концентрація поверхневих станів, пов'язаних з однофононним поглинанням, поглинанням органічними сполуками,  $CH_3$  та  $OH$  зв'язками;
- з'являються піки, пов'язані з обертальним рухом атома кисню у площині,

перпендикулярній до  $Si - O - Si$ ; крім ТО-фононного формується також пік поглинання LO-фононом;

- знижується енергетичний бар'єр та локальне електричне поле на поверхні макропор.

Виявлено, що для попередньо очищених окиснених структур макропористого кремнію з нанопокриттями наночастинок  $CdS$  резонансне розсіяння електронів з  $\tau \sim E$  перетворюється на звичайне розсіювання електронів на іонізованих домішках з  $\tau_2 \sim E^{3/2}$ . Перехід від  $\tau_1 \sim E$  до  $\tau_2 \sim E^{3/2}$  свідчить про те, що електрони відхиляються від розсіяння під прямим кутом, що збільшує потік електронів з кремнієвої матриці у напрямку до нанокристалів  $CdS$  (Рисунок 7а).

Визначено напруженість локального електричного поля на границі « $Si - SiO_2$  – нанопокриття  $CdS$ » по осциляціях ІЧ-поглинання – ширині сходинок Ваньє-Штарка (Рисунок 7б). Залежності спектрального положення максимумів осциляцій від їх номеру для окиснених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок є лінійними (Karachevtseva et al., 2016a).

Напруженість електричного поля  $F = \frac{\Delta E}{a}$  збільшується від  $4,5 \cdot 10^4$  В/см до  $6,8 \cdot 10^4$  В/см (Таблиця 1) з товщиною нанопокриття наночастинок  $CdS$ .

Також було проведено дослідження границі  $Si - SiO_2$  в окиснених структурах макропористого кремнію з поверхневими нанокристаллами  $CdS$  і  $ZnO$  методами електровідбивання (прямий зона-зонний перехід, Рисунок 8) та фотопровідності (непрямий зона-зонний перехід, Рисунок 9). Параметр уширення  $\Gamma$  в структурах макропористого кремнію з шаром оксиду кремнію товщиною 7, 15 та 30 нм та нанокристаллами  $CdS$ ,  $ZnO$  приблизно дорівнює різниці енергетичного положення мінімуму  $E_A$  та максимуму  $E_B$   $\Gamma \approx E_B - E_A$  в спектрах електровідбивання (Рисунок 8). Цей параметр збільшується з товщиною шару оксиду кремнію і значно перевищує значення  $\Gamma$  для монокристалічного кремнію, що вказує на вплив дефектів на межі  $Si - SiO_2$  (Karachevtseva et al., 2014c).

Спектри фотопровідності (Рисунок 9) виміряні в області енергій фотонів 1,0-2,0 еВ, при цьому в області основного максимуму виміряно короткохвильовий зсув на 0,17-0,20 еВ внаслідок квантово-розмірних ефектів при переході від кремнієвої матриці до  $Si$  нанокластерів в області  $SiO_x$  (Karachevtseva et al., 2014c).

В цілому, розщеплення основного максимуму як у спектрах електровідбивання, так і фотопровідності на два піки виміряно для оксиду товщиною 15 нм; розщеплення на три піки виміряно для оксиду товщиною 30 нм. Значення напруженості електричного поля, виміряні за допомогою спектрів електровідбивання (Рисунок 8) і фотопровідності (Рисунок 9), найбільше співпадають для структур макропористого кремнію з шаром  $SiO_2$  товщиною 30 нм та нанокристаллами  $CdS$  (Таблиця 2).

Для виготовлення ефективних світловипромінюючих елементів були досліджені окиснені структури макропористого кремнію з оптимальною глибиною макропор та покриттям наночастинок  $CdS$  для забезпечення великої випромінювальної площі поверхні.

Для структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок  $CdS$  в поліетиленіміні з товщиною оксиду 10-20 нм та з оптимальною глибиною макропор 75-120 мкм виміряно збільшення ІЧ поглинання та амплітуди осциляцій, що відповідає

зростанню напруженості електричного поля на границі «кремнієва матриця –  $SiO_2$  – шар наночастинок  $CdS$ » (Рисунок 10) (Карачевцева та ін., 2014). Для цього діапазону товщини оксиду та глибини макропор одержано також максимальне значення інтенсивності фотолюмінесценції.

Для очищених окисненням та ультразвуковою обробкою структур макропористого кремнію з нанопокриттям  $CdS$  було виміряно квантовий вихід фотолюмінесценції, який збільшується в  $3,5 \div 4$  рази з ростом товщини нанопокриття  $CdS$ -поліетиленімін від 8 нм до 25 нм і досягає 28% в умовах неповного поглинання падаючого світла (Рисунок 11).

Дані рисунку 11 (Рисунок 11) свідчать про істотне зниження безвиpromінювальної рекомбінації на границі з оксидом з ростом товщини нанопокриття  $CdS$ -поліетиленімін з 8 нм до 25 нм (Карачевцева та ін., 2014; Karachentseva et al., 2015b; Karachentseva et al., 2016b). При цьому квантова ефективність зростає з ростом відношення амплітуди осциляцій поглинання до поглинання, що відповідає росту часу розсіяння електронів поверхневими рівнями, тобто, часу перебування електронів на границі  $Si-SiO_2$ .

Так, для очищених окисненням та ультразвуковою обробкою структур макропористого кремнію з нанопокриттям  $CdS$  інтенсивність максимумів спектрів фотолюмінесценції через 7 днів збільшується у 4-6 разів, що свідчить про зменшення швидкості безвиpromінювальної рекомбінації на границі «нанопокриття  $CdS$  – оксид» в результаті зменшення концентрації центрів рекомбінації в цій області структур. Для досліджених структур спектр фотолюмінесценції визначається не тільки існуванням розподілу поверхневих станів за енергією, але й суттєво залежить від відстані між наночастинками  $CdS$  та їх взаємодії з оточенням полімеру та границею « $CdS-SiO_2/Si$ ». В цілому, максимальна інтенсивність фотолюмінесценції була одержана в умовах:

- максимальної напруженості електричного поля на границі  $Si-SiO_2$  (Рисунок 10; Таблиця 1);
- збільшення потоку електронів з кремнієвої матриці у напрямку до нанокристалів  $CdS$  (Рисунок 7a);
- росту часу перебування електронів на границі  $Si-SiO_2$ , що суттєво знижує швидкість безвиpromінювальної рекомбінації на границі « $CdS-SiO_2$ » (Рисунок 11).

Технологія виготовлення світловипромінюючих нанокристалів на поверхні окисненого макропористого кремнію дозволяє одночасно збільшити квантовий вихід фотолюмінесценції; підвищити міцність структур (а саме, використання шару  $SiO_2$  не тільки знижує безвиpromінювальну рекомбінацію, але й зміцнює структуру); захистити від деградації поверхню (тобто, використання нанопокриття поліетиленіміну з нанокристалом  $CdS$  зберігає поверхню повітряних циліндрів від деградації) (Карачевцева та ін., 2014; Karachentseva et al., 2015b; Karachentseva et al., 2016b).

Квантовий вихід фотолюмінесценції наночастинок  $CdS$  на поверхні окисненого макропористого кремнію з оптимальною товщиною шару  $SiO_2$  збільшується протягом перших 2-х тижнів у 3-4 рази завдяки випаровуванню молекул води з шару наночастинок в полімері та досягає 28% (Рисунок 11). При подальшому зберіганні зразків спектр та квантовий вихід фотолюмінесценції майже не змінюються (Карачевцева та ін., 2014).

## Висновки

Виготовлено світловипромінюючі структури на основі окисненого макропористого кремнію з товщиною нанопокриття  $SiO_2$  5÷30 нм та шаром наночастинок  $CdS$  товщиною 8÷25 нм. Визначено вплив очистки поверхні структур макропористого кремнію на зниження концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації. Встановлено, що максимальна напруженість електричного поля на границі  $Si-SiO_2$  відповідає максимальній інтенсивності фотолюмінесценції. Квантова ефективність зростає з ростом відношення амплітуди осциляцій поглинання до поглинання, що відповідає росту часу розсіяння електронів поверхневими рівнями, тобто, часу перебування електронів на границі  $Si-SiO_2$ .

Квантовий вихід фотолюмінесценції наночастинок  $CdS$  на поверхні окисненого макропористого кремнію з оптимальною товщиною шару  $SiO_2$  збільшується протягом перших 2-х тижнів у 3-4 рази завдяки випаровуванню молекул води з шару наночастинок в полімері та досягає 28%. При подальшому зберіганні зразків спектр та квантовий вихід фотолюмінесценції майже не змінюються.

Було виявлено, що для макропористого кремнію з шаром  $SiO_2$  резонансне розсіяння електронів з  $\tau_1 \sim E$  перетворюється на звичайне розсіювання електронів на іонізованих домішках з  $\tau_2 \sim E^{3/2}$ . Перехід від  $\tau_1 \sim E$  до  $\tau_2 \sim E^{3/2}$  свідчить про те, що електрони відхиляються від розсіяння під прямим кутом у випадку розсіяння електронів на іонізованих домішках в умовах формування поверхневих багатофонових поляритонів, що збільшує потік електронів з кремнієвої матриці у напрямку шару нанокристалів  $CdS$  в поліетиленіміні, що зменшує безвипромінювальну рекомбінацію електронів на границі нанокристалів  $CdS$  в поліетиленіміні з шаром  $SiO_2$  і збільшує квантовий вихід фотолюмінесценції світловипромінюючої структури.

Визначено напруженість локального електричного поля на границі « $Si-SiO_2$  – нанопокриття  $CdS$ » по осциляціях ІЧ-поглинання (ширині сходинок Ваньє-Штарка). Залежності спектрального положення максимумів осциляцій від їх номеру для окиснених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок  $CdS$  є лінійними; напруженість електричного поля  $F = \frac{\Delta E}{a}$  збільшується від  $4,5 \cdot 10^4$  В/см до  $6,8 \cdot 10^4$  В/см з товщиною нанопокриття наночастинок  $CdS$ .

Для окиснених структур макропористого кремнію з нанопокриттям  $CdS$ -поліетиленімін фотолюмінесценція визначається не тільки існуванням розподілу поверхневих станів за енергією, але й суттєво залежить від відстані між наночастинками  $CdS$  та їх взаємодії з оточенням полімеру та границею « $CdS-SiO_2/Si$ ». Максимальна інтенсивність фотолюмінесценції була одержана в умовах:

- (1) максимальної напруженості електричного поля на границі  $Si-SiO_2$ ;
- (2) збільшення потоку електронів з кремнієвої матриці у напрямку до нанокристалів  $CdS$ ;
- (3) росту часу перебування електронів на границі  $Si-SiO_2$ . Технологія виготовлення світловипромінюючих нанокристалів на поверхні окисненого макропористого кремнію дозволяє одночасно збільшити квантовий вихід фотолюмінесценції, підвищити міцність



структур та захистити від деградації поверхню.



### Список джерел інформації:

- Карачевцева, Л. А., Кучмії, С. Я., Стройук, О. Л., Раєвська, О. Є., Гродзюк, Г. Я., Литвиненко, О. О., Сапельнікова, О. Ю., Стронська, О. Й. (2014). Світловипромінююча структура. Патент України, МПК6 G02B 5/00, № а 201403948 від 14.04.2014. [Karachevtseva, L. A., Kuchmii, S. Ya., Stroyuk, O. L., Raevska, O. E., Grodzyuk, G. Ya., Lytvynenko, O. O., Sapelnikova, O. Yu., & Stronska, O. Y. (2014). Light-emitting structure. Patent of Ukraine, IPC6 G02B 5/00, No. а 201403948 dated 04/14/2014.]
- Сапельнікова, О. Ю. (2021). Фотолюмінесценція та локальні електричні поля в двовимірних структурах макропористого кремнію з нанопокриттями: дис. ... канд. фіз.-матем. наук: 01.04.18; Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України. Київ. [Sapelnikova, O.Yu. (2021). Photoluminescence and local electric fields in two-dimensional structures of macroporous silicon with nanocoatings: dys. ... kand. phys.-mathem. nauk: 01.04.18, O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv.]
- Harrick, N. J. (1967). Internal Reflection Spectroscopy. Interscience Publishers, New York London Sydney.
- Karachevtseva, L. A., Goltviansky, Yu. V., Kolesnyk, O. Yu., Lytvynenko, O. O., Stronska, O. J. (2013). Wannier–Stark Electro-Optical Effect and Photonic Modes in 2D Macroporous Silicon Structures with SiO<sub>2</sub> Nanocoatings. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 16(3), pp. 240-245. (англ.).
- Karachevtseva, L. A., Goltviansky, Yu. V., Lytvynenko, O. O., Sapelnikova, O., & Stronska, O. (2014a). Influence of electron-phonon interaction on Wannier-Stark effect in macroporous silicon structures with SiO<sub>2</sub> nanocoatings. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 5(1), pp. 3-9. (англ.).
- Karachevtseva, L., Goltviansky, Yu., Lytvynenko, O., Sapelnikova, O., Stronska, O. (2014b). Wannier-Stark effect and electron-phonon interaction in macroporous silicon structures with SiO<sub>2</sub> nanocoatings. *Opto-Electronics Review*, 22(4), pp. 201-206. (англ.).
- Karachevtseva, L., Kuchmii, S., Kolyadina, O., Lytvynenko, O., Matveeva, L., Sapelnikova, O., Smirnov, O., & Stroyuk, O. (2014c). Quantum-sized effects in oxidized silicon structures with surface II-VI nanocrystals. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 17(2), pp. 168-173. (англ.).
- Karachevtseva, L. A., Konin, K. P., Lytvynenko, O. O., Parshyn, K. A., Sapelnikova, O., & Stronska, O. J. (2015a). Electro-optical effects in 2D macroporous silicon structures with nanocoatings. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 18(4), pp. 377-384. (англ.).
- Karachevtseva, L., Kuchmii, S., Lytvynenko, O., Parshyn, K., Sapelnikova, O., Stroyuk, O., & Bo Wang. (2015b). Influence of local electric fields on the photoluminescence of CdS nanocrystals on the oxidized macroporous silicon surface. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 6(4), pp. 489-497. (англ.).
- Karachevtseva, L., Lytvynenko, O., Parshyn, K., Sapelnikova, O., & Bo Wang. (2015c). Quasi-

guided and photonic modes in 2D macroporous silicon structures with SiO<sub>2</sub> nanocoatings. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 6(4), pp. 466-473. (англ.).

Karachevtseva, L., Goltviansky, Yu., Lytvynenko, O., Stronska, O., & Sapelnikova, O., Bo Wang, Kartel, M. (2016a). Wannier–Stark electro-optical effect, quasi-guided and photonic modes in 2D macroporous silicon structures with SiO<sub>2</sub> coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 388(1), pp. 120-125. (англ.).

Karachevtseva, L., Kuchmii, S., Stroyuk, O., Lytvynenko, O., Sapelnikova, O., Stronska, O., Bo Wang, & Kartel, M. (2016b). Light-emitting structures of CdS nanocrystals in oxidized macroporous silicon. *Appl. Surf. Sci.*, 388(1), pp. 288-293. (англ.).

Tyagai, V. A., & Snitko, O. V. (1980). *Electrorefraction of light in semiconductors*. Kyiv: Naukova Dumka.

Yu, P., & Cardona, M. (1999). *Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.



### Додаток

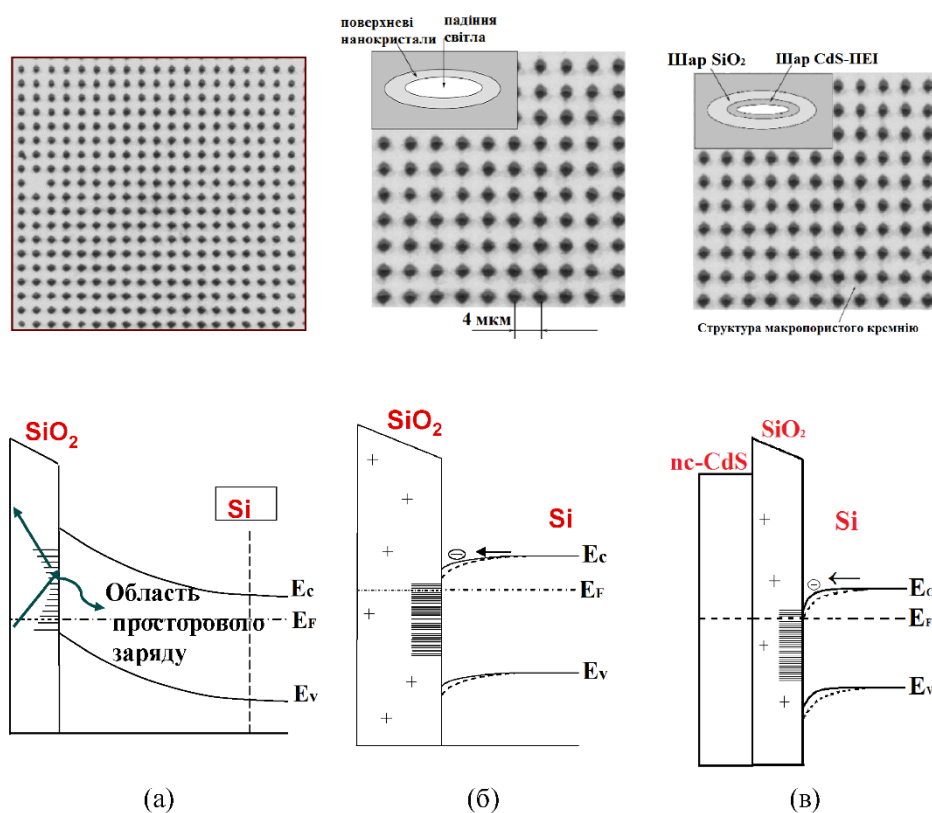


Рисунок 1. Рисунок 1. Формування локального електричного поля у приповерхневій області макропор та на границі «нанопокриття – кремнієва матриця»: (а) ефект Франца-Келдиша в спектральному діапазоні прямого зона-зонного переходу та домішковий ефект Франца-Келдиша; (б) ефект Ваньє-Штарка на окисненій структурі макропористого кремнію; (в) ефект Ваньє-Штарка на окисненій структурі макропористого кремнію з нанопокриттям нанокристалів

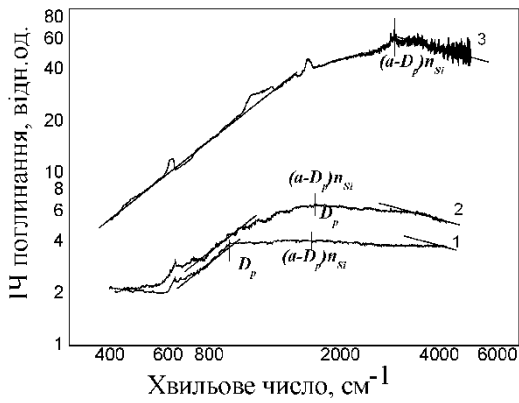


Рисунок 2. Спектри поглинання структур макропористого кремнію з різним співвідношенням параметрів: 1 –  $D_p < (a - D_p)n_{Si}$ ; 2 –  $D_p \approx (a - D_p)n_{Si}$ ; 3 –  $D_p > (a - D_p)n_{Si}$ , прямі лінії вказують на закони поглинання «3/2» та «-1/2»

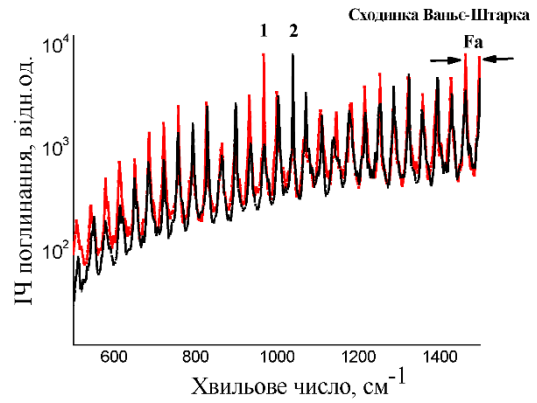


Рисунок 3. Високо когерентні осциляції у поглинанні макропористого кремнію з покриттям нанокристалів, де спектр 1 переміщено на 2 періоди сходинок Ваньє-Штарка (спектр 2)

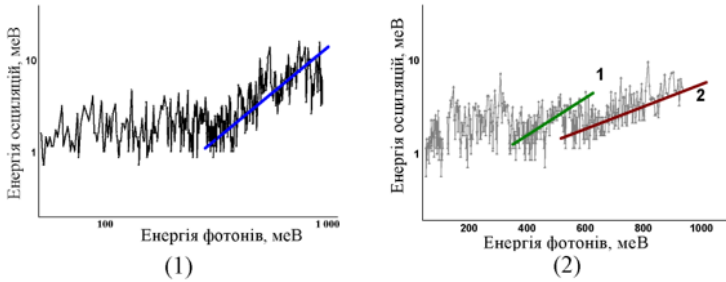


Рисунок 4а. Осциляції в спектрах ІЧ поглинання структурами макропористого кремнію з шарами  $SiO_2$  товщиною (1) 200 нм та (2) 800 нм

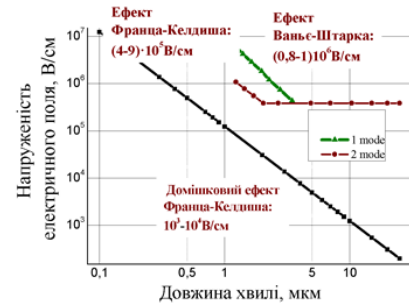
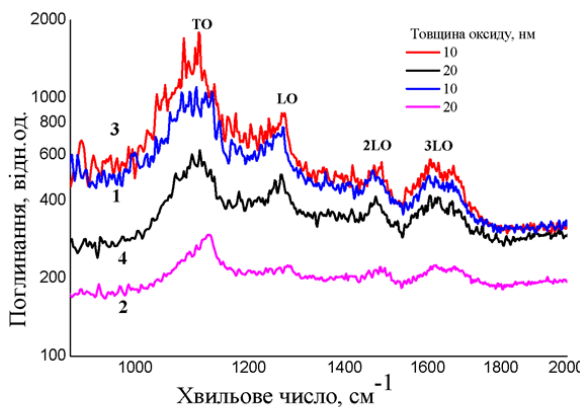
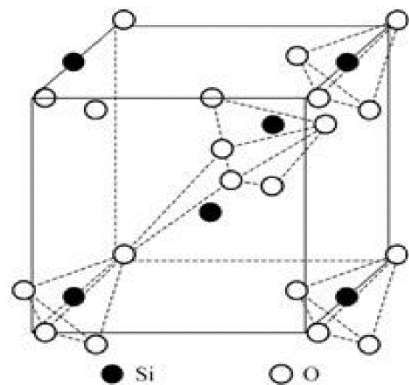


Рисунок 4б. Залежність напруженості електричного поля на поверхні макропор  $F_s$  від довжини хвилі при ковзному куті падіння світла



(а)

Рисунок 5а. Спектри ІЧ поглинання очищених структур макропористого кремнію з поверхневим оксидом товщиною 10 нм (крива 1), 20 нм (крива 2) та зразків макропористого кремнію з нанокристалом  $CdS$  (32 нм) і поверхневим оксидом товщиною 10 нм (крива 3), 20 нм (крива 4)



(б)

Рисунок 5б. Тетрагональна фаза  $SiO_2$

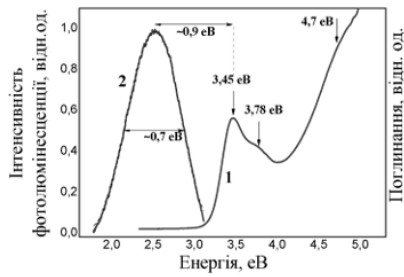


Рисунок 6. Нормовані спектри поглинання (крива 1) та фотолюмінесценції (2) водного колоїдного розчину *CdS*-поліетиленіміну. Енергія збудження фотолюмінесценції відповідає енергії екситону 3,45 eV

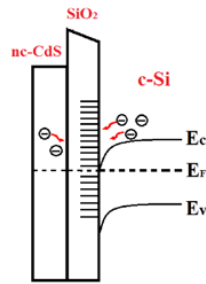


Рисунок 7а. Зонна діаграма для очищених та окиснених структур макропористого кремнію з нанопокриттями наночастинок *CdS*

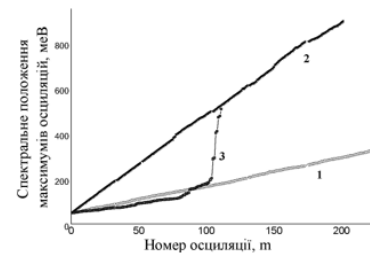


Рисунок 7б. Спектральне положення максимумів осциляцій для структур макропористого кремнію з мікропористим шаром (1), поверхневими нанокристалами *ZnO* (2) та без покриття (3) як функція номеру осциляцій

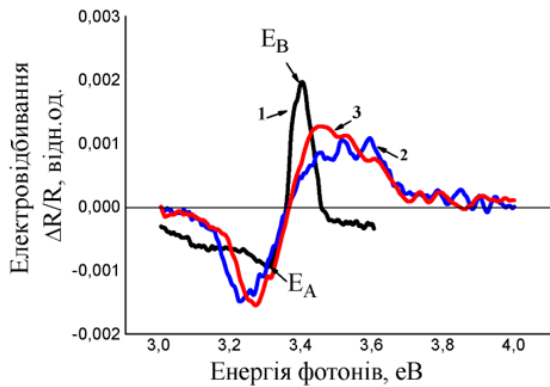


Рисунок 8. Спектри електровідбивання вихідної поверхні кремнієвої підкладки (1) та структур макропористого кремнію з нанопокриттями *CdS* (2) та *ZnO* (3) на оксиді кремнію товщиною 30 нм

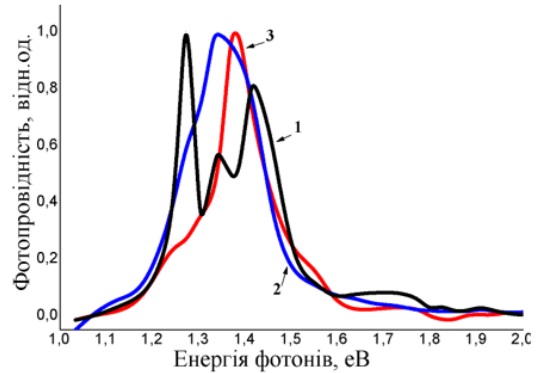


Рисунок 9. Спектри фотопровідності структур макропористого кремнію з товщиною окисного шару 30 нм (1) та кремнію з нанопокриттям оксид кремнію-нанокристали *CdS* з товщиною оксиду 15 нм (2) та 30 нм (3)

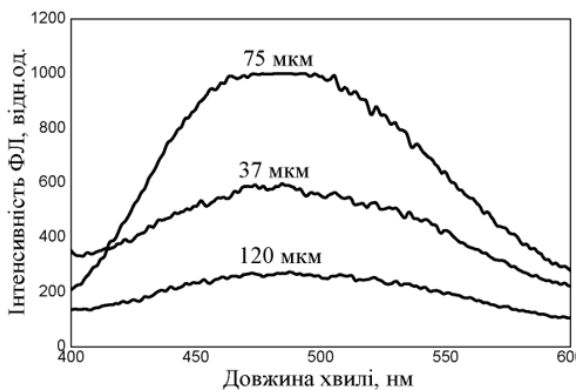


Рисунок 10. Спектральні залежності інтенсивності фотолюмінесценції структур макропористого кремнію з нанопокриттям *CdS* та товщиною оксиду 20 нм при різній глибині макропор через 1 тиждень після нанесення нанопокриття *CdS*

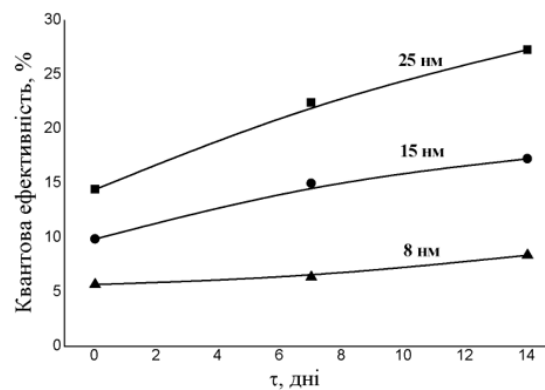


Рисунок 11. Часові залежності квантового виходу фотолюмінесценції структур макропористого кремнію з товщиною оксиду 10 нм та різною товщиною нанопокриття *CdS*

Таблиця 1. Напруженість електричного поля для очищених структур макропористого кремнію з нанопокриттям наночастинок *CdS*

$d_{CdS}$ , нм	8	16	25
$d_{окси}$ , нм	$F_s \cdot 10^{-4}$ , В/см	$F_s \cdot 10^{-4}$ , В/см	$F_s \cdot 10^{-4}$ , В/см
5	4,8	4,9	5,8
10	4,5	5,8	6,8
20	4,9	5,7	6,4

Таблиця 2. Напруженість електричного поля на границі «кремній – оксид кремнію – нанокристали *CdS, ZnO*»

$d_{SiO_2}$ , нм	Ефект Франца-Келдіша $F_s$ , $10^5$ В/см	Квантування (електровідбиття)		Квантування (фотопровідність)	
		$F_s^{0,1}$ , $10^5$ В/см	$F_s^{1,2}$ , $10^5$ В/см	$F_s^{0,1}$ , $10^5$ В/см	$F_s^{1,2}$ , $10^5$ В/см
<u>CdS</u> 15	6,65	0,762		2,07	
<u>CdS</u> 30	3,11	1,93	3,05	1,85	3,12
<u>ZnO</u> 15	7,74	2,29			
<u>ZnO</u> 30	4,35	2,02	3,05	1,85	