УДК 544.77; 544.2

© Тинкевич О.О., Мурин Ю.С., Копач О.В., Коров'янко О.О., Халавка Ю.Б., 2015 Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛОЖЕНЬ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ ДЕФЕКТНИХ СТАНІВ В ЗАБОРОНЕНІЙ ЗОНІ НК СdTe МЕТОДОМ ЦВА

Методом циклічної вольт-амперометрії охарактеризовано зонну структуру тіол-стабілізованих нанокристалів (HK)CdTe з розмірами від 2,40±0,04 до 2,90±0,04 нм у відповідності з їх оптичними параметрами (спектри поглинання, фотолюмінесценції). Вивчено вплив швидкості розгортки потенціалу на параметри циклічних вольтамперних кривих записаних для HK різного розміру. Виявлено та проаналізовано серію додаткових енергетичних ефектів відповідних катодних та анодних процесів. Розраховані параметри зонної структури HK CdTe різного розміру за допомогою ЦВА узгоджуються із отриманими на основі спектрометричних досліджень. Виявлено можливість ефективного визначення методом ЦВА розміщення дефектних енергетичних рівнів створених вакансіями Телуру над валентною зоною HK CdTe.

Ключові слова:нанокристали CdTe, циклічна вольт-амперометрія, зона провідності, валентна зона, ширина забороненої зони, пастки, дефекти.

Вступ

Нанокристали (HK) кадмій телуриду володіють цінними властивостями, шо зумовлюють їх переваги серед широкого спектру напівпровідникових халькогенідів перехідних металів. Зокрема, стабільні НК CdTе можна отримати різними методами як у розчинах, так і в органічних водних розчинниках. Додаткова термообробка розчинів на етапі зародкування дає можливість чітко варіювати розміри частинок й отримати зразки з високим ступенем монодисперсності матеріалу, отже, з а контрольованими значеннями ширини забороненої зони. [1-2]

Залежності ширини забороненої зони НК від розмірів детально вивчено оптичними методами [2-3].

Відомо, що стабілізуючі агенти такі як жирні кислоти та їх похідні здебільшого створюють ізолюючий вплив між НК [4]. Це забезпечує хорошу стабільність НК як у розчинах, так і у плівках, не перешкоджає прояву люмінесцентних властивостей матеріалу та лає можливість експериментально визначати оптичну ширину забороненої зони напівпровідникових НК. Проте, молекулярні ліганди не завжди можуть ефективно пасивувати поверхневі стани, щозахоплюють носії заряду і погіршують випромінювальні властивості НК. Одним з ефективних способівстабілізації ΗК £

формування оболонки з більш широкозонного напівпровідникового матеріалута створення НК типу ядро-оболонка. Такі НК проявляють більшу стійкість, порівняно з пасивацією молекулярними лігандами, до процесів обробки НК, необхідних при впровадження НК в робочі структури. У цьому випадку шляхи безвипромінювальної рекомбінації через поверхневі стани стають недоступними для носіїв, локалізованих в ядрі, тому стабільні НК типу ядро-оболонка виявляють більш високий квантовий вихід ФЛ [5]. Однак вивчення зонної структури матеріалів типу ускладнюється ядро-оболонка внаслідок високої ймовірності прояви неконтрольованих дефектних рівнів.

Електрохімічні методи вивчення зонної структури НК мають ряд переваг перед оптичними методами досліджень [6], оскільки окрім визначення ширини забороненої зони напівпровідникових НК дають інформацію про положення краю валентної зони (ВЗ) та провідності лна ЗОНИ (ЗП), а також дозволяють виявити додаткові енергетичні стани, що є наслідком дефектної структури НК, що проявляються внаслідок окисновідновних процесів у розчинах НК.

Зокрема, чисельні дослідження методом циклічної вольт-амперометрії (ЦВА) напівпровідникових НК [6,7,9,10] проведено з метою вивчення параметрів зонної структури. Також в ряді робіт [6,7,9,11] показано, що стабілізуючий вплив лігандів не перешкоджає дослідженням енергетичних параметрів НК електрохімічними методами. Тому, метод ЦВА в цьому аспекті є досить простим та ефективним, що дозволяє оцінити відповідні параметри зонної структури напівпровідникових ΗК положень та дефектних рівнів [6-8]. Змінюючи швидкість розгортки потенціалу, рН, концентрацію колоїдних розчинів чи товщину плівок та інші параметри вивчають можливості переходу електронів між рівнями, прогнозують зонну структуру матеріалу, роблять висновок про вплив лігандів, різного роду дефектів, розчинників та інших параметрів на трансфер електронів.

Вивчення дефектної структури напівпровідникових НК є дуже актуальним на етапі розробки оптоелектронних пристроїв на основі такого типу НК, оскільки наявність поверхневих дефектів в напівпровідникових НК призводять до рекомбінації втрати носіїв заряду і, як наслідок, до погіршення випромінювальних властивостей НК, що є проблемою для перспективи використання такого роду матеріалів в опто-електронних приладах [12].

Тому метою даної роботи було здійснити синтез серії НК СdTe різного розміру, стабілізованих тіогліколевоюкислотою (TГК), в умовах нестачі прекурсору Телуру, та дослідити їх зонну структуру за допомогою оптичного та ЦВА методів. На основі аналізу отриманих результатів зробити висновки про особливості зміни зонної структури матеріалу при зміні розмірів НК та визначити положення енергетичних рівнів дефектів.

1. Експериментальна частина

Реактиви: 3CdSO₄× 8H₂O (2,5 г) або CdBr₂ (Сфера Сім, ЧДА); тіогліколева кислота (SIGMA-OLDRICH, ЧДА); NaOH (Сфера Сім, ЧДА); дистильована вода.

1.1. Синтез наночатинок CdTe.

Для реалізації поставленого завдання синтезовано серію колоїдних водних розчинів НК СdTe згідно з відомою методикою, описаною авторами [13] шляхом взаємодії CdSO₄ та недостачі H₂Te з подальшою термообробкою на киплячій водяній бані протягом 1-6 годин. H₂Te отримували електрохімічним відновленням телуру на телуровому катоді із використанням електроліту - охолодженої 50% H₂SO₄. Синтез проводили в атмосфері аргону як носія телуроводню й агента деаерації. Шляхом відбирання щогодини аліквоти колоїдного розчину НК CdTe (100 - 200 мл) отримали серію зразків різного розміру НК CdTe (2,40 – 2,90±0,04нм).

1.2.Вимірювання спектрів ФЛ та поглинання.

Спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції (ФЛ) НК СdТе реєстрували за допомогою спектрофотометра USB650 фірми Ocean Optic і програмного забезпечення Ocean Optic Spectra Suite. Для збудження ФЛ використано твердотільний діодний лазер (λ =405 нм).

1.3.Вимірювання ЦВА.

Для реєстрації циклічних вольт-амперограм (ЦВА) використано потенціостат ПИ-50-1.1 та програматор ПР-8 3 типовою триелектродною коміркою з робочим і допоміжним платиновими електродами та хлорсрібним (Ag/AgCl/KCl) електродом порівняння. Вимірювання проводили послідовно за різних шидкостей розгортки потенціалу (10,20,50,100,200 мB/c). Оцифровані за допомогою мультиметрів фірми KEITHLEY (195 SYSTEMDMM та 192 PROGRAMMABLEDMM) значення напруги та струму аналізувалися за допомогою ПК.

2. Результати і обговорення

Оптичні дослідження серії синтезованих НК CdTe (h1-h6) показали, що всі зразки чіткими екситонними характеризуються піками поглинання (рис.1, а), які корелюють із смугами екситонної фотолюмінесценції з максимумами від 533 до 585 нм (рис.1,б). Різке спадання інтенсивності смуг поглинання та вузькі смуги ФЛ свідчать про високу монодисперсність отриманих КТ. Розміри НК оцінено за відповідністю смуг на спектрах поглинання та ФЛ згідно розмірної кривої [3] і зведено у таблиці 1. Як видно з рис. 1, для розчинів КТ у залежності від тривалості термообробки, спостерігається батохромний зсув максимумів поглинання на 50 нм при збільшенні розміру НК від 2,40±0,04нм до 2.90±0.04нм HM як наслідок ефекту розмірного квантування (рис.1, а).



Рис.1. Нормалізовані спектрипоглинання(а) та ФЛ(б) НК СdTe стабілізованих TГК.

З метою вивчення зонної структури НК CdTe було знято ряд циклічних вольтамперних кривих (ЦВАК) колоїдних розчинів НК різного розміру. На Рис. 2 наведено отримані типові ЦВАК для колоїдного водного розчину НК CdTe ($d = 2,40 \pm 0,04$ нм) записані циклічно із послідовним зростанням швидкісті розгортки потенціалу (10, 20, 50, 100, 200 мВ/с). Анодний (A3) і катодний (K2) піки, що спостерігаються на отриманих ЦВАК за відповідністю до результатів [6, 9-10] зумовлені окисно-відновними процесами за участі НК CdTe та відповідають потенціалам «стелі» валентної зони та «дна» зони провідності відповідно, а різниця між ними – ширині забороненої зони (Eg(ЦВА). ΗК Параметри зонної структури CdTe розраховано за ЦВАК, записаними за швидкості розгортки потенціалу 100 мВ/с, що характеризуються хорошою відтворюваністю, зведено в таблиці 1.

Виміри ЦВАК проводили при поступовому збільшенні швидкості розготки потенціалу з 10 до 200 мВ/с з кожним наступним циклом.



Рис.2.ЦВА криві для зразків з розміром НК CdTe d = $2,40 \pm 0,04$ нм виміряних при різних швидкостях розгортки потенціалу. Відповідні катодні (К) та анодні (А) піки позначені в порядку їх фіксування на ЦВАК.

Проаналізувавши серію отриманих ЦВАК, ми склали відповідну схему окисно-відновних процесів, що послідовно відбуваються в досліджуваному розчині НК по мірі збільшення швидкості розготки потенціалу, з урахуванням додаткових редокс процесів за участі залишкових реагентів після синтезу НК.

На ЦВАК спостерігається поява анодних (АЗ) та катодних (К2) піків, що відповідають окисно-відновнимпроцесам за участі НК, а піків окиснення також додаткових й відновлення (А1, А2; К1). Анодний пік А1, що чіткіше проявляється при швидкостях розгортки потенціалу 50 – 200 мВ/с, ймовірно є наслідком окиснення стійких аніонних радикалів (донорних частинок) типу НК- $(CdTe)^{n-}$, утворюється що частково накопичується під час відновлення НК-(CdTe)⁰ при попередніх скануваннях. Подібні ефекти спостерігались у авторів [6]. Різниця потенціалів окиснення (А1) та відновлення (K2) НК CdTe коливається в межах 50 мВ, що дозволяє говорити про квазізворотний електродний процес. Проте, варто зазначити, що за даними авторів [6,14] в ході окисновідновних перетворень за участі НК CdTe відбувається руйнування частини НК, що приймають участь у одиничному редокс процесі. Цей факт підтверджується тим, що пік окиснення НК (АЗ) для всіх циклів є більш чітким і яскраво вираженим ніж пік відновлення НК (К2), що свідчить про руйнування більшої кількості НК на стадії окиснення.

Піки А2 та К1, відповідають процесам окиснення та відновлення сполук Кадмію, що присутні в колоїдному розчині НК як залишкові реагенти після синтезу НК. Цей висновок було зроблено на основі контрольних ЦВАК, які були зняті для водного розчину $CdSO_4$ з C = 0,024 моль/л. Характерним є той факт, що піки окиснення А2 спостерігаються лише для перших циклів, що пояснюється «виснажуванням» концентрації надлишкових реагентів.

Анодний пік **A** на ЦВАК, що спостерігається при швидкості розгортки 100 мВ/с (рис. 2) для зразків одержаних після перших годин термообробки та може бути пов'язаний з окисненням стабілізатора на поверхні НК, що також узгоджується з даними отриманими з контрольних ЦВАК знятих для водного розчину ТГК з C = 0,021 моль/л.

На рис. 3 зображено зведену схему редокс перетворень за участі НК СdTe, що відбуваються в процесі сканування ЦВАК при поступовому збільшенні швидкості розгортки потенціалу для колоїдного водного розчину НК CdTe. Квадратом зазначений редокс процес за участі НК, що безпосередньо дозволяє оцінити параметри зонної структури ΗК CdTe (відповідно до потенціалів окиснення на відновлення НК). Для розуміння процесів трансферу електронів при редокс перетвореннях за участі НК розраховано коефіцієнти рівнянь залежності струмів піків анодної (АЗ) та катодної (К2) хвиль від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу (рис. 4). Як видно з рисунка 3, збільшення швидкості розгортки потенціалу супроводжується збільшенням абсолютних струмових значень піків як анодного так і катодного процесів. Наближення отриманих залежностей до лінійної, відповідно до дифузійного струму Рендлсарівняння Шевчика (R² =0,98 та 0,99), вказує, що перенесення заряду контролюється дифузією [6]. Різницю у нахилі для анодного і катодного процесів можна пояснити меншою концентрацією акцепторних частинок (CdTe)ⁿ⁺, що приймають участь у процесі відновлення внаслідок руйнування частини час ΗК під окиснення.



Рис. 3 Загальна схема редокс перетворень за участі НК СdTe, що відбуваються при скануванні ЦВАК для колоїдного водного розчину НК СdTe.



Рис.4.Залежність величини струмів анодного та катодного процесів за участі НК СdTe від кореня квадратного швидкості рзгортки потенціалу.

Для вивчення впливу розмірних ефектів на параметри зонної структури НК СdТе досліджено ряд ЦВАК для колоїдних водних розчинів НК з розмірами від 2,40±0,04 до 2,90±0,04нм.

основі комплексного порівняння Ha оптичної ширини забороненої зони Е_в(опт) HK CdTe i3 відповідними параметрами обчисленими потенціалів за різницею окиснення відновлення Eg(ЦВА) та

встановлено, що для зразків з меншим розміром НК Е_д розрахована за допомогою ЦВА на 0,1-0,2 eB менша Е_g розрахованої спектрометрично. З огляду на синтез НК в умовах нестачі іонів Те2-, цей ефект зумовлений наявністю поверхневих дефектів (пасток), що, фактично є вакансіями Телуру, що створюють додаткові енергетичні рівні, внесок яких більш суттєвий для НК меншого розміру. Узагальнені розраховані фізико-хімічні параметри зведено в таблиці 1, а ймовірні положення валентної зони та зони провідності CdTe залежності від розміру ΗК в проілюстровано на рис.5.

Згідно теоретичних уявлень про зміну B3 ЗП з ростом положень та ΗК передбачається, що окиснення менших за розміром НК СdTe повинно спостерігаєтись при більш позитивних потенціалах. а більш при відновлення _ негативних потенціалах. Проте, як це видно з Таб.1, пік окиснення АЗ характеризується незначним зсувом в область позитивних потенціалів зі збільшенням розмірів НК СdTe. Подібну тенденцію спостерігали і автори [9] для НК CdTe одержаних при тривалій термообробці близько 20 годин. В цьому випадку цей ефект можна пояснити наявністью поверхневих дефектів (т. зв. поверхневих пасток). Відомо, що в НК CdTe роль такого роду пасток відіграють поверхневі атоми Телуру [15], які здатні захоплювати носії заряду. Причиною виникнення такого роду дефектів, окрім іншого, ймовірно. є і тривалий час термообробки, що сприяє збідненню ядра НК CdTe іонами Cd²⁺ за рахунок утворення товстої оболонки CdS, що веде до утворення в верстві НК СdTе поверхневих міжвузлових атомів відіграють Телуру, що роль поверхневих пасток.

В нашому ж випадку ми синтезували НК CdTe при недостачі прекурсору Телуру, чим стимулювали отримання ΗК CdTe 3 вакансіями Телуру та надлишком електронів $(CdTe_{1-x}xV_{Te}^{2+/+} + n\bar{e})$. 3 рис. 5 А видно, що для НК у вузькому діапазоні розмірів (2,4 – 2,9 ±0,04 нм) енергія рівня «стелі» ВЗ зi збільшенням розміру НК практично не змінюється. Це можна пояснити тим, що фактично, ми детектуємо дефектний рівень, що знаходиться над валентною зоною НК. Такого роду дефекти відіграють роль електрохімічно-активних центрів. які приймають участь в процесі окиснення на електроді, та є причиною відхилення значень Ед(опт) від Ед(ЦВА) для менших частинок. Тобто синтез НК при недостачі іонів Te²⁻ приводить до утворення донорних рівнів аніонних вакансій Телуру з надлишком електронів, що приймають участь в процесі окиснення. Зa аналогією до об'ємного напівпровідника CdTe [16]. можемо стверджувати, що рівень утворений вакансією Телуру знаходиться над валентною зоною НК $E(V_{T_{2}}^{2+/+}) = E_{B3} + 0,2 \text{ eB}. 3$ ростом НК рівень ВЗ переміщується ближче до дефектного рівня і поступово поглинає його (Рис.5. Б). Тому для НК більшого розміру значення Eg(опт) та Ед(ЦВА) співпадають. Також грає роль той факт, що в умовах надлишку ТГК та іонів Cd²⁺ ріст НК, в більшій мірі, спричинений ростом оболонки з більш широкозонного напівпровідникового матеріалу CdS. що призводить до ефективнішої пасивації поверхні. Також цим пояснюється незначне зміщення ЗП в область менших енергій з ростом НК.

Таблиця 1.

	Параметри термообробки, год°С	Оптичні параметри			Параметри за ЦВА				
Шифр зразка		d,±0,04 нм	λ_{Abs} , нм	E _g (опт), eB	Пік А3 (E _{ox}),В	Пік К2 (E _{red}),В	Поло енергети в.р. ва ЗП,еВ	ження ичних зон акууму ВЗ,еВ	Eg (ЦВА) (Е _{від} /Е _{ок)} ,еВ
h1	1	2,40	507	2,44	1,37	-0,93	-3,31	-5,61	2,30
h2	2	2,50	517	2,39	1,37	-0,94	-3,3	-5,61	2,31
h3	3	2,60	522	2,37	1,35	-1,02	-3,22	-5,59	2,37
h4	4	2,70	533	2,32	1,37	-0,87	-3,37	-5,61	2,24
h5	5	2,80	551	2,25	1,39	-0,85	-3,39	-5,63	2,24
h6	6	2,90	555	2,23	1,38	-0,87	-3,37	-5,62	2,25

Параметри зонної структури КТ СdTe стабілізованих ТГК, отримані з даних УФ спектроскопії і ЦВА.



Рис.5. А Положення енергетичного рівня вакансій Телуру (E(VTe)) та зміна положення зони провідності (ЗП) в залежності від зміни розміру НК CdTe; Б: Схематичне зображення зміщення енергетичних рівнів ВЗ та ЗП відносно НК CdTe зі збільшенням розміру НК. Пунктирною лінією позначений енергетичний рівень утворений вакансіями Телуру.

Висновки

Циклічні вольт-амперні дослідження **IIBA** показали, шо метол можна ефективно використовувати для вивчення параметрів зонної структури НК СdTe, зокрема для встановлення положень дефектних рівнів утворених вакансіями Телуру. Розраховані значення ширини забороненої зони в цілому узгоджуються з відповідними оптичними параметрами.

Встановлено, що розбіжності в межах 0,1-0,2 еВ зумовлені внеском енергетичних рівнів дефектів для НК меншого розміру внаслідок тюнінгу ширини забороненої зони.

Список літератури

- М.Я.Валах. Оптичні дослідження над малих колоїдних наночастинок напівпровідників А₂В₆ та гетеро частинок на їх основі/ М.Я.Валах, В.М.Джаган,О.Є.Раєвська [та ін.]// Укр. фіз. журн. 2011. Т. 56, №10. – 1080-1091 ст.
- 2.Корбутяк Д.В. Світловипромінюючі властивості квантових точок напівпровідникових сполук А2В6 / Корбутяк Д.В., Коваленко О.В., Будзуляк С.І [та ін.]//Укр. фіз. журнал. – 2012. – Т7, №1. – 58-60 ст.
- 3.A.L. Rogach. Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTeNanocrystals: State-of-the-Art./A.L. Rogach, T. Franzl, T.A. Klaret al., J. Phys. Chem. C 111, 14628 (2007).
- 4. Stadler, P. et al. Iodide-Capped PbS

QuantumDots□:FullOpticalCharacterization of a VersatileAbsorber.Adv.Mater.(2015).doi:10.1002/adma.201404921

- 5.Reiss, Peter, MyriamProtiere, and Liang Li. "Core/shell semiconductor nanocrystals." small 5.2 (2009): 154-168.
- 6. Santosh K. Haram Quantum Confinement in CdTe Quantum Dots: Investigation through Cyclic Voltammetry Supported by Density Functional Theory (DFT). / Santosh K.H., AnjaliRshirsagar, Yogini D. Gujarathiet al. ACS Publicayions: J.Phys.Chem. – C 2011. -115.- 6243-6249.
- 7.Kucur E. et al. Determination of quantum confinement in CdSenanocrystals by cyclic voltammetry //Journal of Chemical Physics. – 2003. – T. 119. – №. 4. – C. 2333-2337.
- 8. Tobias, Andrew K., and Marcus Jones.
 "Modeling interfacial charge transport of Quantum dots using Cyclic Voltammetry." SPIE NanoScience+ Engineering. International Society for Optics and Photonics, 2011.pp. 809811-809811.
- 9. Sergey K. Poznyak. Size-Dependent Electrochemical Behavior of Thiol-Capped CdTeNanocrystals inAqueous Solution/ Sergey K. Poznyak, Nikolai P. Osipovich, Alexey Shavelet al// J. Phys. Chem. B 2005, 109, 1094-1100.
- 10. JacekJasieniak. Size DependentValenceandConductionBand – EdgeEnergiesofSemiconductorNanocryst

als./ JacekJasieniak, MarcoCalifano, andScott E. Watkins.//ACSNANO. – VOL.5. – NO.7. – 588-5902. – 2011.

- Yunchao Li. High-Yield Fabrication and Electrochemical Characterization of TetrapodalCdSe, CdTe, and CdSexTe1-x Nanocrystals./Yunchao Li, HaizhengZhong, Rui Liet al. Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1705–1716.
- 12. Boehme, Simon, etal. "TheDensityofTrapStatesandAugerMedia tedElectronTrappinginCdTe Quantum-Dot Solids." // Nanoletters, 2015, 15 (5), pp 3056–3066.
- Халавка Ю. Б. Синтез і властивості нанокристалівСdS і CdTe. /Дисертація на здобуття наукового ступеня к. х. н. за спец. 02.00.21 – хімія твердого тіла. – Чернівці, 2010. – 164 с.

- 14. Ma Xuedan, Alf Mews, and Tobias Kipp.
 "Determination of Electronic Energy Levels in Type-II CdTe-Core/CdSe-Shell and CdSe-Core/CdTe-Shell Nanocrystals by Cyclic Voltammetry and Optical Spectroscopy." TheJournalofPhysicalChemistry C 117.32 (2013): 16698-16708.
- 15. Rogach, A. L. "Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy and applications, 2008."
- 16. Д. В. Корбутяк Теллурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості // Д. В. Корбутяк, С. В. Мельничук, Е. В. Корбут та М. М. Борисюк - Київ: Іван Федоров – 2000 - С. 198.

Summary

Tynkevych O.O., Muryn Y. S., Kopach O. V., Korovyanko O.O., Khalavka Y. B.

DETERMINATION OF DEFECT STATES ENERGY LEVELS IN THE BAND GAP OF CdTe NANOCRYSTALS BY THE CYCLIC VOLTAMMETRY

Cyclic voltamperometry has been used for bandstructure characterization of thiol-caped CdTe NC (with different size $2,40-2,90,\pm0,04$ nm) in comparison of their optical properties (absorption, photoluminescence). To understand the electron transfer reactions, the effects of scan rates on peak current were studied. Several additional anodic and cathodic effects with the relevant redoxprocesses were observed and analyzed. The computed of band gap parameters and their energy separations have been found to be a good agreement with the values obtained from UV-vis spectroscopy and cyclic voltanperommetry. Furthermore, CV method was development for effective determinations of the energy levels of defects forming by the tellurium vacancies above the top of the CdTe NCs valence band level.

Keywords: CdTe nanocrystals, cyclic voltamperometry (CV), valence band, conductive band, band gap, surface defects.