

УДК: 535.37, 621.315.592

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НА СПЕКТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НК CdS

Б. Семененко, В. Сминтина, В. Скобеєва, М. Малушин

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65026 Одеса, Україна
semenenkobogdan@rambler.ru*

Досліджено вплив міжфазових поверхневих процесів на люмінесценцію. З'ясовано, що вологість повітря суттєво впливає на рекомбінаційні процеси в нанокристалах CdS. Виявлено фотостимуляцію короткохвильової смуги випромінювання з $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм. Доведено, що гідроксильні групи молекул води беруть участь у модифікації поверхні нанокристалів.

На підставі експериментальних досліджень щодо локалізації фотоіндукованої смуги відносно спектра поглинання, температурної залежності інтенсивності світіння та досліджень випромінювання в атмосфері повітря і вакуумі визначено природу і механізм рекомбінації, який зумовлює люмінесценцію з $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм.

Ключові слова: нанокристали, люмінесценція, модифікація поверхні.

Напівпровідникові нанокристали (НК) є важливим класом матеріалів з огляду на залежність їхніх оптичних і електронних властивостей від розмірів матеріалу. Завдяки розмірній залежності енергетичного спектра носіїв заряду спектр фотолюмінесценції високоякісних нанокристалів проходить від ІЧ- до УФ-ділянки спектра, що є приводом для використання цих матеріалів як фосфорів у світловипромінювальних пристроях. У цьому випадку всі кольори можна отримати з того ж самого матеріалу, контролюючи тільки розмір нанокристала, що робить такі структури універсальними.

Одна з особливостей кристалів, що мають нанорозмірний діапазон та ізольовані в полімерній матриці, – суттєва хімічна активність їхньої поверхні. Тому актуальними є експериментальні дослідження наносистем, які мають міжфазові межі нанокристал–матриця. Тут особливого значення набувають питання про можливість модифікації поверхні нанокристалів для отримання необхідних властивостей наноструктур.

До чинників, що впливають на адсорбційні процеси, які відбуваються на міжфазовій межі під час взаємодії навколишнього середовища (матриці) з поверхнею нанокристала, належать хімічний склад речовини матриці, вплив зовнішніх факторів (радіаційні та температурні обробки наноструктур) [1–4].

Нижче наведено результати досліджень люмінесценції нанокристалів сульфід кадмію, які дисперговані у полімерній матриці – желатині, і процесів, що виникають на міжфазовій межі під час опромінювання нанокристалів.

Люмінесценцію зразків збуджували твердотільним імпульсним лазером з довжиною хвилі випромінювання $\lambda = 355$ нм. Для реєстрації світіння використовували фотоприймач ФЕУ-106, що має максимальну спектральну чутливість в інтервалі 450–550 нм.

Стационарні та кінетичні характеристики люмінесценції реєстрували як у повітрі, так і у вакуумі. У другому випадку зразки поміщали у вакуумну камеру під тиском 10^{-2} мм рт. ст. Температурні дослідження проводили з використанням рідкого азоту. Зразки були розміщені на металевому стрижні та поміщені в камеру, у яку потім порціями доливали рідкий азот. Температуру вимірювали мідь-константановою термопарою.

НК CdS синтезовано методом колоїдної хімії. У водний розчин желатини (5 %) вводили водні розчини солей кадмію $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і сірки Na_2S . Синтез сульфїду кадмію відбувався внаслідок обмінної хімічної реакції між $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і Na_2S . Процес проводили за температури 40°C . Колоїдний розчин продуктів реакції наносили на скляну підкладку і полімеризували під час висушування на повітрі за температурі $35 \pm 2^\circ\text{C}$. Виготовлені зразки – це плівки товщиною 5–10 мкм з наночастинками сульфїду кадмію, що дисперговані у желатиновій матриці. Товщина плівки залежала від кількості нанесеного матеріалу і поверхневого натягу розчину.

Середній радіус наночастинок оцінений зі спектрів оптичного поглинання згідно з теорією міжзонного поглинання світла, розробленою авторами [5, 6].

Спектр оптичного поглинання досліджуваних НК показаний на рис. 1. Довгохвильовий край поглинання, що відповідає першому оптичному переходу в НК CdS, зміщений відносно значення ширини забороненої зони об'ємного кристала CdS (2,5 eV) у короткохвильову ділянку. Відсутність характерних максимумів, що відповідають окремим переходам між дискретними рівнями носіїв заряду, свідчить про дисперсію розмірів нанокристалів. Значення ефективної ширини забороненої зони НК, визначене нами з максимуму спектра першої похідної оптичної щільності (вставка на рис. 1), дорівнює 2,64 eV і відповідає НК, що мають середній радіус $4,0 \pm 0,2$ нм.

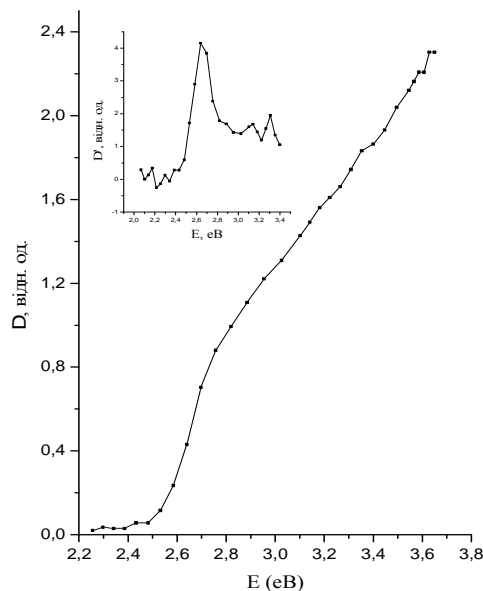


Рис. 1. Спектр поглинання НК CdS. На вставці показано першу похідну оптичної густини поглинання.

У разі збудження отриманих наночастинок лазерним світлом з енергією власного поглинання ($\lambda = 355$ нм) на повітрі у початковий момент (крива, яка відповідає позначенню “0 хвилин” на рис. 2) ми спостерігали дві смуги люмінесценції з максимумами $\lambda_{\text{max}} = 520$ і $\lambda_{\text{max}} = 720$ нм (рис. 2). За подальшого опромінення лазером відбувається зміна контуру смуги люмінесценції, а саме: інтенсивність смуги $\lambda_{\text{max}} = 720$ нм зростає, люмінесценція з $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм згасає, з’являється нова смуга з $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм (стрілкою вказано напрям зміни інтенсивності люмінесценції з часом на рис. 2, 4 і 5).

Унаслідок опромінення зразків більше години помітно, що інтенсивність довгохвильової люмінесценції вже не збільшується, тоді як інтенсивність короткохвильової смуги світіння продовжує зростати. Отже, у синтезованих нами НК простежується фотоіндукована крайова фотолюмінесценція.

Природа довгохвильової смуги 720 нм, згідно з літературними даними [7–9], пов’язана з дефектами, що утворені на поверхні нанокристалів, а короткохвильова смуга 480 нм має екситону природу або пов’язана з рекомбінацією електронів, розташованих на мілких центрах рекомбінації, з дірками у валентній зоні, тобто простежується люмінесценція, зумовлена рекомбінаційними процесами в об’ємі нанокристалів [10].

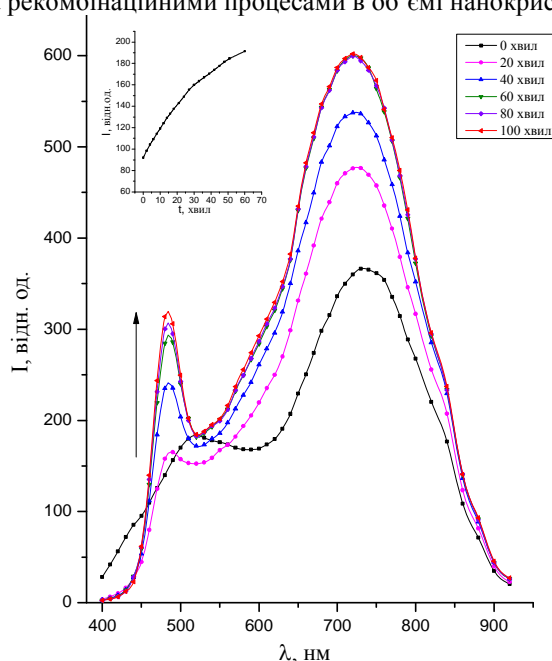


Рис. 2. Спектри люмінесценції НК CdS, виміряні на повітрі за різних термінів дії збуджувального світла. На вставці: кінетика зростання інтенсивності смуги $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм.

Привертає увагу залежність інтенсивності і контуру “дефектної” люмінесценції від потужності випромінювання (рис. 3). По-перше, інтенсивність світіння всіх смуг зростає зі збільшенням потужності збудження люмінесценції від 19,5 до 42,0 мВт, по-друге, співвідношення смуг, що формують сумарний контур дефектної люмінесценції, змінюється зі зміною потужності. Унаслідок останнього факту є можливість спостерігати три

смуги світіння у довгохвильовій ділянці інтегрального спектра з максимумами $\lambda_{\max} = 580, 670$ і 750 нм. Сам факт залежності контуру від потужності збудження випромінювання пояснюють різними параметрами центрів світіння, і це може бути предметом подальших досліджень. Характерно, що смуга короткохвильового випромінювання локалізована на краю спектра поглинання (див. рис. 3, крива 1).

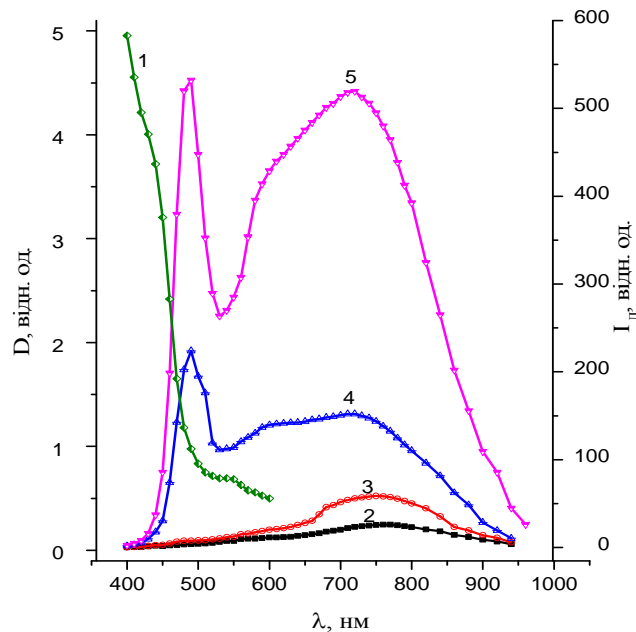


Рис. 3. Спектри поглинання (1) і люмінесценції НК CdS (2–5) за різних потужностей збуджувального світла P, мВт: 19,5 (2), 26 (3), 26,6 (4), 42 (5).

Для вивчення умов, за яких відбувається фотостимуляція смуги випромінювання з $\lambda_{\max} = 480$ нм, виконані дослідження люмінесценції зразків у вакуумі, а також залежності люмінесценції від температури.

На противагу зростанню інтенсивності світіння в разі опромінювання на повітрі, у вакуумі відбувається зворотний процес. Як показано на рис. 4, у початковий момент у вакуумі реєструють найбільш інтенсивні дві смуги – 480 і 720 нм. Виявлено, що інтенсивності як довгохвильової, так і короткохвильової смуг люмінесценції зменшуються у вакуумі і через 100 хв опромінювання в спектрі світіння простежується практично одна довгохвильова смуга. Після напускання повітря у камеру відбувається відтворення спектрів люмінесценції і знову простежується фотостимуляція короткохвильової смуги світіння (рис. 5).

Можна припустити, що визначальним чинником ефекту фотостимуляції є адсорбційні явища на поверхні нанокристалів, а саме – адсорбція молекул води. Справді, унаслідок фотодисоціації молекул води утворюються гідроксильні групи, які сприяють “заліковуванню” поверхневих станів наночастинок, що робить менш ефективним безвипромінювальний канал рекомбінації [1, 2, 7]. Водночас у разі відкачування повітря з камери вода видаляється зі зразка, і поверхнева рекомбінація знову домінує.

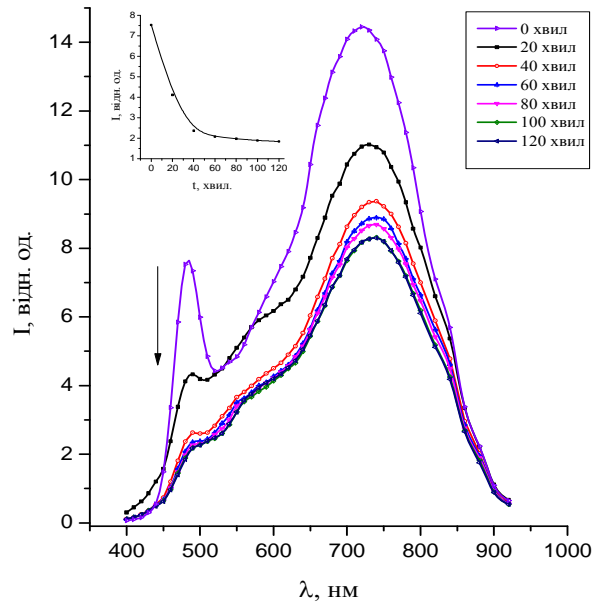


Рис. 4. Спектри люмінесценції НК CdS, виміряні у вакуумі за різних термінів дії збуджувального світла.
На вставці: кінетика спаду інтенсивності смуги $\lambda_{max} = 480$ нм.

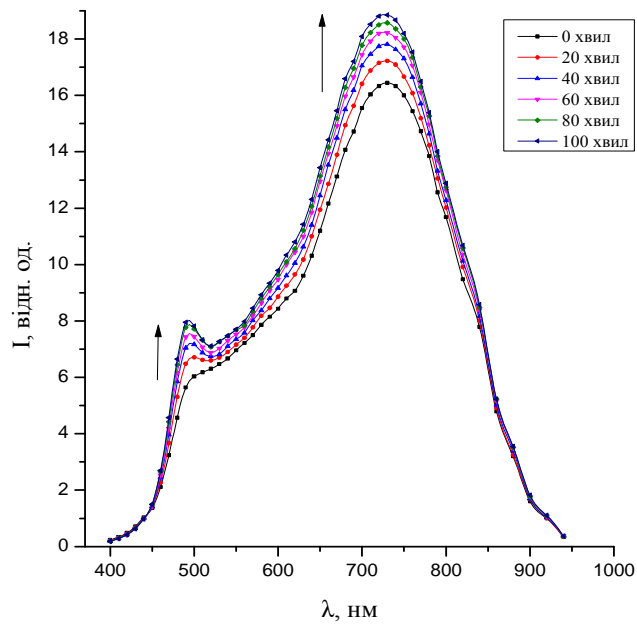


Рис. 5. Спектри люмінесценції НК CdS, виміряні на повітрі за різних термінів дії збуджувального світла.

Для з'ясування механізму випромінювання короткохвильової смуги люмінесценції ми провели температурні дослідження залежності люмінесценції цих зразків. Зазначимо, що в цьому разі для запобігання впливу атмосферного оточення температурні вимірювання проводили в парах рідкого азоту. Спочатку, до охолодження, за кімнатної температури повітрі проведено фотостимуляцію НК CdS лазерним випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 355$ нм, спектр люмінесценції описувала крива 1 на рис. 6. Зі зниженням температури простежувалося збільшення інтенсивності довгохвильових і короткохвильових смуг люмінесценції (на див. рис. 6, криві 2 і 3).

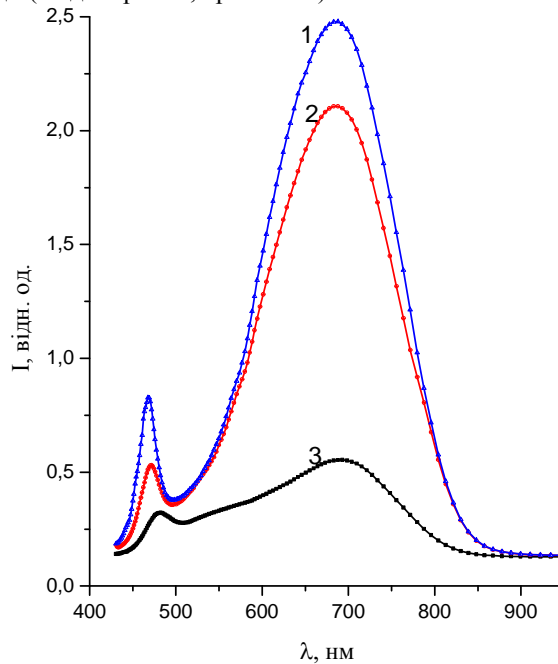


Рис. 6. Спектри люмінесценції НК CdS, виміряні за температур 300 (1), 150 (2) та 77 К (3).

Характерно, що зі зниженням температури максимум довгохвильової смуги не зміщувався, а короткохвильовий максимум зміщувався в УФ-ділянку. Це добре проілюстровано на рис. 7 і свідчить про крайову природу короткохвильової смуги люмінесценції. На вставці рис. 7 бачимо, що зі зміною температури крайова смуга фотолюмінесценції зміщується паралельно до кривої, яка описує температурну залежність ширини забороненої зони НК. Очевидно, що механізмом рекомбінації є рекомбінація електронів, захоплених на дрібні центри рекомбінації з глибиною залягання $E = 0,11$ еВ з дірками у валентній зоні.

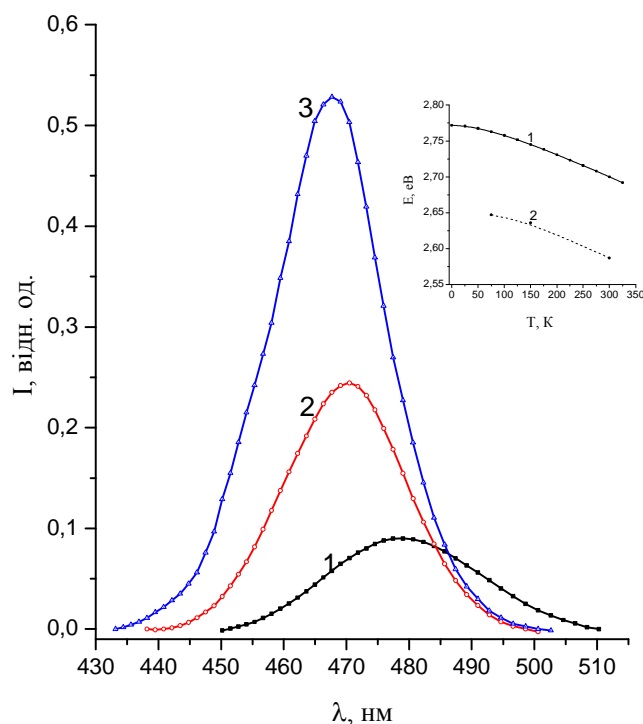


Рис. 7. Спектри крайової люмінесценції НК CdS при 300 (1), 150 (2) та 77 К (3).
На вставці: температурна залежність ширини забороненої зони НК CdS (1)
і положення максимуму крайової люмінесценції НК CdS (2).

Отже, отримані експериментальні дані свідчать про суттєвий вплив міжфазових поверхневих процесів на люмінесценцію. Вологість повітря суттєво впливає на рекомбінаційні процеси в НК CdS. У досліджуваних нанокристалах сульфїду кадмію виявлено фотостимуляцію короткохвильової смуги випромінювання з $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм. З'ясовано, що гідроксильні групи молекул води беруть участь у модифікації поверхні нанокристалів.

Визначальним чинником ефекту фотостимуляції є адсорбційні явища молекул води на поверхні нанокристалів. Гідроксильні групи молекул води беруть участь у пасивації поверхневих станів, унаслідок чого зменшується внесок безвипромінювальної рекомбінації.

Висновок щодо крайової природи смуги з $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм і механізму її рекомбінації підтримуваний локалізацією цієї смуги відносно спектра поглинання, температурною залежністю інтенсивності світіння й експериментальними дослідженнями випромінювання в атмосфері повітря та вакуумі, а саме: смуга з $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм зумовлена рекомбінацією електронів, захоплених на дрібні центри рекомбінації з глибиною залягання $E = 0,11$ еВ з дірками у валентній зоні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Скобеєва В. М.* Вплив технологічних факторів на оптичні властивості нанокристалів сульфїду кадмію / В. М. Скобеєва, В. А. Сминтина, М. В. Малущин // *Фізика в Україні : Тези доп. Всеукр. з'їзду. [3–6 жовтня 2005 р., Одеса, Україна].* – Одеса, 2005. – С. 179.
2. *Смынтѳна В. А.* Влияние внешних факторов на стабильность оптических свойств нанокристаллов CdS / В. А. Смынтѳна, В. М. Скобеєва, И. П. Нагуляк // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології : Тези доп. 3-ї Міжнар. наук.-техн. конф.* – Одеса, 2008.
3. *Smyntyna V. A.* Influence of humidity on the luminescence properties of CdS nanocrystals / V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva, N. V. Malushin, A. D. Pomogailo // *Sensors electronics and microsystems technology : Book of abstracts 2nd International Scientific and Technical Conference.* – Odessa, 2006. – P. 41–42.
4. *Nanda K. K.* Photoluminescence of CdS Nanocrystals: effect of ageing / K. K. Nanda, S. N. Sahu // *Solid State Communications.* – 1999. – Vol. 111. – P. 671–674.
5. *Эфрос Ал. Л.* Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре / Ал. Л. Эфрос, А. Л. Эфрос // *Физика и техника полупроводников.* – 1982. – Т. 16, вып. 7. – С. 1209–1214.
6. *Ekimov A. I.* Quantum size effect in semiconductor microcrystals / A. I. Ekimov, AL. L. Efros, A. A. Onushchenko // *Solid State Communication.* – 1995. – Vol. 56, N 11. – P. 921–924.
7. *Cordero S. R.* Photo-Activated Luminescence of Quantum Dot Monolayers / S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook [et al.] // *J.Phys.Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 12137–12142.
8. *Rolo A. G.* Microstructure and Photoluminescence of CdS-Doped Silica Films Grown by RF Magnetron Sputtering / A. G. Rolo, M. V. Stepikhova, S. A. Filonovich [et al.] // *Phys. stat. sol. (b).* – 2002. – Vol. 232, N 1. – P. 44–49.
9. *Smyntyna V. A.* The nature of emission centers in CdS nanocrystals / V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva, N. V. Malushin // *J. of Radiation Measurements.* – 2007. – Vol. 42. – P. 693–696.
10. *Jang Eunjoo.* Surface Treatment to Enhance the Quantum Efficiency of Semiconductor Nanocrystals / Eunjoo Jang, Shinae Jun, Youngsu Chung, Lyongsun Pu // *J. Phus. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 4597–4600.

Стаття: надійшла до редакції 23.09.2013,
доопрацьована 14.10.2013,
прийнята до друку 25.10.2013.

**EFFECT OF SURFACE MODIFICATION
ON LUMINESCENCE SPECTRA OF NC CdS**

V. Smyntyna, B. Semenenko, V. Skobyeyeva, M. Malushyn

*I.I. Mechnikov National University of Odessa
2 Dvoryanska St., UA- 65026 Odessa, Ukraine
semenenkobogdan@rambler.ru*

In this paper we have investigated the influence of interfacial surface processes on the luminescence. Found that humidity influences the recombination processes in nanocrystals (NC) CdS. We found fotostimulation shortwave band radiation $\lambda_{\max} = 480$ nm. Shown that the hydroxyl group of water molecules are involved in the surface modification of nanocrystals.

Based on the experimental studies of localization of photoinduced band relative to the absorption spectrum, the temperature dependence of luminescence intensity and emission studies in air and vacuum the nature and mechanism of recombination was detected, which causes luminescence with $\lambda_{\max} = 480$ nm.

Key words: nanocrystals, luminescence, surface modification.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ
НА СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НК CdS**

В. Смынтына, Б. Семененко, В. Скобеєва, Н. Малущин

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, 65026 Одесса, Украина
semenenkobogdan@rambler.ru*

Исследовано влияние межфазных поверхностных процессов на люминесценцию. Установлено, что влажность воздуха существенно влияет на рекомбинационные процессы в нанокристаллах CdS. Обнаружено фотостимуляцию коротковолновой полосы излучения с $\lambda_{\max} = 480$ нм. Показано, что гидроксильные группы молекул воды участвуют в модификации поверхности нанокристаллов.

На основании экспериментальных исследований по локализации фотоиндуцированной полосы относительно спектра поглощения, температурной зависимости интенсивности свечения и исследований излучения в атмосфере воздуха и вакуума установлено природу и механизм рекомбинации, который обуславливает люминесценцию с $\lambda_{\max} = 480$ нм.

Ключевые слова: нанокристаллы, люминесценция, модификация поверхности.