2224-087X. Електроніка та інформаційні технології. 2012. Випуск 2. С. 51–56
Electronics and information technologies. 2012. Issue 2. P. 51–56

УДК 621.026.61; 538.975; 535.343; 535.37

ВПЛИВ МІЖФАЗНИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ CdS В ЖЕЛАТИНІ

В. Сминтина, В. Бошерніцан, В. Скобєєва, М. Малушин

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026 Одеса, Україна
e-mail: vallerchic@mail.ru тел.: +380938484016

Отримано НК сульфіду кадмію за допомогою золь-гель технології в желатиновій матриці. Об'єктом дослідження були колоїдні розчини наночастинок CdS. Середній розмір нанокристалів становив від 3 до 11 нм. На підставі аналізу даних оптичного поглинання досліджено вплив концентрації желатини та часу зберігання на оптичні властивості досліджуваних НК CdS. Визначено кореляцію отриманих результатів з даними люмінесцентних досліджень.

Ключові слова: наночастинки, колоїдний розчин, оптичне поглинання, люмінесценція, сульфід кадмію.

Напівпровідникові нанокристали є перспективними матеріалами для розвитку інформаційних технологій, фізики сонячних елементів, наноелектроніки й оптики. Однією з особливостей нанокристалів, ізольованих у полімерній матриці, є висока хімічна активність їхньої поверхні і пов'язана з цим необхідність урахування міжфазних електронних та фізико-хімічних процесів на межі поділу нанокристал–матриця, які розвиваються та впливають на оптичні й люмінесцентні властивості квантових точок під дією різних зовнішніх чинників.

Наша мета – з'ясувати вплив концентрації стабілізатора та часу зберігання на властивості нанокристалів CdS, отриманих у желатиновій матриці.

Для досягнення цієї мети вивчено можливість застосування золь-гель технології [1] в процесі отримання нанокристалів CdS у желатині та досліджено спектри оптичного поглинання і люмінесценції нанокристалів сульфіду кадмію залежно від концентрації желатини та часу зберігання нанокристалів.

Спектри оптичного поглинання вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 в інтервалі довжин хвиль від 320 до 600 нм. Для зменшення похибки, пов'язаної з впливом розсіювання світла, у короткохвильовій ділянці (320–360 нм) використовували світлофільтр УСФ-2, що відсікав видиму ділянку спектра. Похибка вимірювання не перевищувала ± 1 %. Люмінесценцію збуджували імпульсним лазером LCS-DTL-374QT з довжиною хвилі збуджувального світла 355 нм. Максимальна потужність лазера – 35 мВт. Енергія імпульсу випромінювання – > 20 мкДж.

Об'єктом дослідження були нанокристали сульфіду кадмію, отримані за допомогою золь-гель технології з розчинів солей кадмію (нітрат кадмію) і сірки (сульфід сірки)

© Сминтина В., Бошерніцан В., Скобєєва В. та ін., 2012.

в колоїдному розчині желатини. Частинки CdS утворювалися внаслідок обмінних реакцій:

$$Cd(NO_3)_2 + Na_2S = CdS + 2NaNO_3 \quad (1)$$

Після закінчення процесу синтезу колоїдні розчини НК розводили дистильованою водою у співвідношені 1:1 та 1:3. Для нерозведених розчинів концентрація желатини становила 5 %, для розведених у співвідношені 1:1 та 1:3 – 2,5 та 1,7 %, відповідно.

Досліджено спектри оптичного поглинання колоїдних розчинів. На рис. 1 показано нормовані спектри поглинання нанокристалів CdS за різної концентрації желатини, %: 5 (крива *1*), 2.5 (*2*), 1.7 (*3*). Як бачимо, зі зменшенням концентрації желатини розмір часток зменшується. Про це свідчить зсув краю поглинання в бік більших енергій зі зменшенням концентрації желатини в колоїдному розчині.

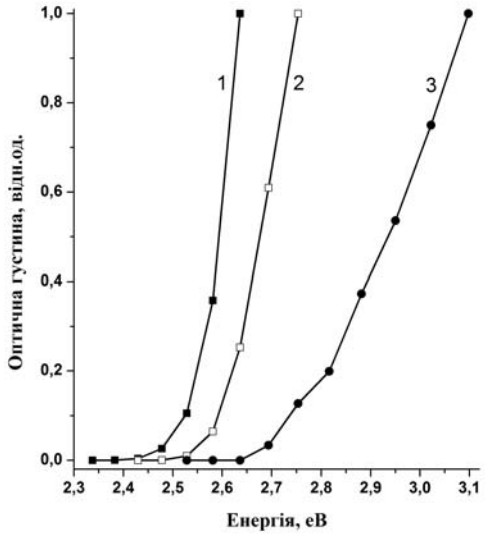

Рис. 1. Нормовані спектри поглинання нанокристалів CdS за різної концентрації желатини, %: 5 (*1*), 2.5 (*2*), 1.7 (*3*).

Зафіксовано, що край поглинання всіх показаних спектрів розташований в інтервалі енергій, більших, ніж ширина забороненої зони об'ємного монокристала сульфіду кадмію (E_g = 2,5 еВ), що є одним з проявів квантово-розмірних ефектів у синтезованих нанокристалах.

Виявлено ефект зменшення середнього розміру нанокристалів зі зменшенням концентрації желатини в колоїдному розчині, який є результатом розчинення нанокристалів через зниження стабілізувальних властивостей желатини (див. таблицю).

Вплив концентрації водного розчину желатини на розмір НК CdS

Концентрація желатини, %	E_g*, еВ	r, нм
5	2,52	11
2,5	2,58	5,5
1,7	2,71	3,4

Середні радіуси отриманих нанокристалів сульфіду кадмію *r* оцінювали зі спектрів оптичного поглинання за допомогою виразів для порогового значення енергії міжзонного поглинання, що має сенс "ефективної" ширини забороненої зони нанокристала E_g^* та енергії розмірного квантування електронів і дірок у валентній зоні і зоні провідності [2].

Згідно з теорією міжзонного поглинання, ефективна ширина забороненої зони нанокристала (енергія переходу між верхнім дірковим і нижнім електронним рівнями) збільшується зі зменшенням радіуса частинки за законом

$$\hbar\omega = E_g^* + E_{ln}^{e,h} \tag{2}$$

де E_g^* – оптична ширина забороненої зони об'ємного кристала; $E_{l,n}{}^{e,h}$ – енергія розмірного квантування, обернено пропорційна до квадрата радіуса наночастинки; *l* та *n* – орбітальне та головне квантові числа. Енергія розмірного квантування визначена як різниця між ефективною шириною забороненої зони нанокристала та монокристала [3]. Її можна обчислити за формулою

$$E_{ln}^{e,h} = \frac{h^2 \varphi_{ln}^2}{2 m_{e,h} r^2} \tag{3}$$

де $m_{e,h}$ – ефективні маси електрона та дірки; $\varphi_{l,n}$ – корені функції Бесселя (для квантових чисел $l = 0$ і $n = 1$, $\varphi_{01} = 3.142$).

Виявлено, що з часом змінюються фізико-хімічні властивості колоїдних розчинів нанокристалів CdS. На рис. 2 показано залежність від часу зберігання спектрів оптичного поглинання колоїдних розчинів нанокристалів CdS, отриманих за різної концентрації желатини. У спектрах поглинання простежується збільшення поглинальної здатності нанокристалів у разі їхнього зберігання протягом одного місяця (криві *1–3* та *4*, *5*).

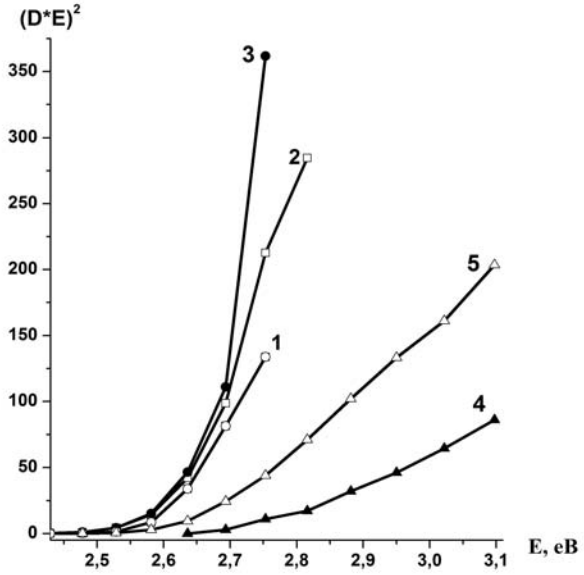

Рис. 2. Залежність від часу зберігання спектрів оптичного поглинання колоїдних розчинів нанокристалів CdS, отриманих за різної концентрації желатини, %: 2,5 (вихідні НК – крива *1*; через 30, 45 діб – криві *2*, *3*), 1,7 (вихідні НК – крива *4*; через 30 діб – крива *5*).

У спектрі поглинання колоїдних розчинів нанокристалів CdS меншій концентрації желатини (1,7 %) відповідає більший нахил кривих, ніж у разі концентрації желатини 2,5 %. Збільшення нахилу кривих *2*, *3* щодо нахилу кривої *1* свідчить про зменшення дисперсії розмірів наночастинок, тобто відбувається "фокусування розмірів". На кривих *4* і *5* простежується мале поглинання, тому що концентрація желатини мала.

Отже, у досліджуваних колоїдних розчинах нанокристалів CdS у разі тривалого зберігання відбувається "фокусування їхніх розмірів". Це явище спостерігають для всіх колоїдних розчинів НК CdS, отриманих желатини.

Спостерігали кореляцію отриманих результатів з даними люмінесцентних досліджень. Спектри люмінесценції нанокристалів CdS, отриманих за різних концентрацій желатини, показані на рис. 3. Концентрація желатини в колоїдних розчинах становила 5 (крива *1*), 2,5 (крива *2*) та 1,7 % (крива *3*). У всіх зразках переважає довгохвильова смуга люмінесценції з λ_{max} = 610 нм. Півширина смуги світіння зменшується зі збільшенням концентрації желатини. Така поведінка свідчить про зменшення розподілу за розмірами, тобто теж відбувається "фокусування розмірів".

Інтенсивність максимуму смуги люмінесценції зростає зі збільшенням об'ємної щільності наночасток у зразках, що засвідчує збільшення кількості частинок у розчині і, зокрема, часток з середнім розміром (їхній внесок у люмінесценцію найбільший).

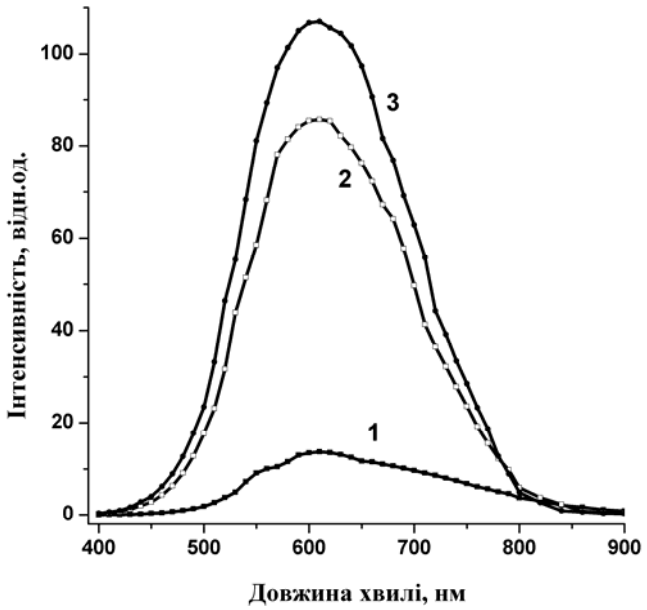

Рис. 3. Спектри фотолюмінесцеції нанокристалів CdS за різної концентрації желатини, %: 5 (*1*), 2,5 (*2*), 1,7 (*3*).

Залежність від часу зберігання спектрів люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів CdS, отриманих за різної концентрації желатини, показана на рис. 4. З часом максимум довгохвильової смуги люмінесценції з довжиною хвилі λ_{max} = 610 нм змістився в бік більших довжин хвиль. Через 15 діб зберігання колоїдних розчинів нанокристалів CdS максимум смуги люмінесценції для всіх зразків λ_{max} = 640 нм. Зсув максимуму

смуги люмінесценції з часом на 30 нм у напрямі більших довжин хвиль може свідчити про неелементарність смуги світіння.

Інтенсивність максимуму смуги люмінесценції зростає з часом, що свідчить про збільшення кількості частинок у розчині з середнім розміром НК. Найбільше зріс максимум смуги люмінесценції для колоїдних розчинів НК CdS з концентрацією желатини 5 % (вихідні НК – крива *1*; через 15 діб – крива *4* на рис. 4). За 15 діб зберігання колоїдних розчинів відбулося зростання максимуму люмінесценції приблизно в 30 разів порівняно з початковими вимірюваннями.

Півширина смуги світіння збільшується з часом: від 0,57 еВ для вихідних НК (криві *1–3*) до 0,74 еВ для нанокристалів, що зберігалися протягом 15 діб (криві *4–6*). Така поведінка свідчить, можливо, про зменшення розподілу за розмірами. Тобто і цей факт засвідчує, що під час зберігання колоїдних розчинів НК CdS відбувається "фокусування їхніх розмірів".

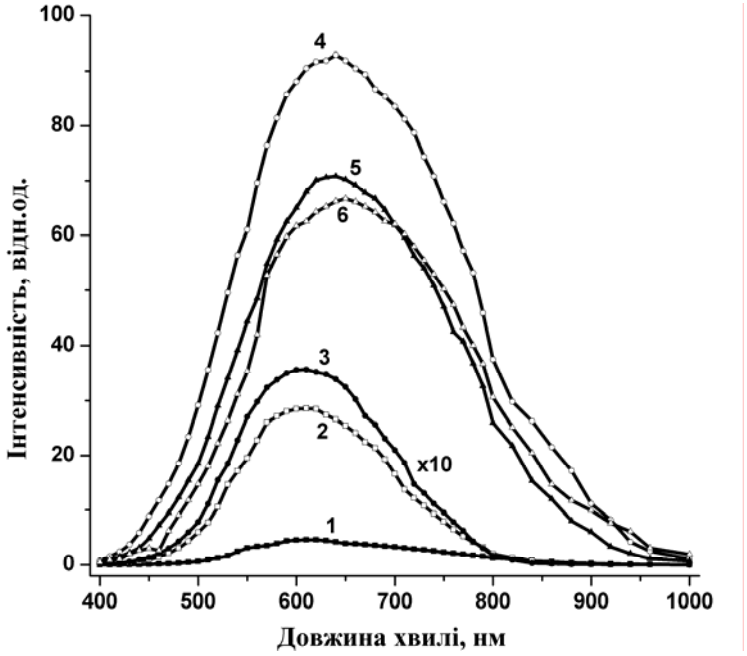

Рис. 4. Залежність від часу зберігання спектрів люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів CdS, отриманих за різної концентрації желатини, %: 5 (вихідні НК – крива *1*; через 15 діб – крива *4*), 2,5 (вихідні НК – крива *2*; через 15 діб – крива *5*), 1,7 (вихідні НК – крива *3*; через 15 діб – крива *6*).

Отже, отримані результати досліджень дають зробити такі висновки:

методом колоїдної хімії у водному розчині желатини отримано нанокристали CdS, у яких виявляються квантово-розмірні ефекти;

формування розміру частинок залежить від властивостей стабілізатора (желатинової матриці): зі зменшенням концентрації стабілізатора розмір часток зменшується;

у разі тривалого зберігання колоїдних розчинів нанокристалів CdS відбувається "фокусування розмірів", простежується збільшення поглинальної здатності нанокристалів та зростає інтенсивність люмінесценції.

1. *Сминтина В. А., Скобєєва В. М., Малушин М. В*. Спосіб одержання наночастинок сульфіду кадмію / Патент № 29893. Бюл. № 2, 25.01.2008. Україна.
2. *Кунець В. П., Куліш М. Р., Лисиця М. П., Малиш М. І*. Особливості крайового поглинання квазінульвимірних напівпровідникових структур з нанокристалами A_2B_6 вюрцитної модифікації // Доп. НАН України. – 2000. – № 9. – С. 86–91.
3. *Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л*. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // Физика и техника полупроводников. − 1982. − Т. 16. – Вып. 7. − С. 1209−1214.

THE INFLUENCE OF INTER-PHASE PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES ON THE OPTICAL PROPERTIES OF CdS NANOCRYSTALS IN GELATIN

V. Smyntyna, V. Boshernitsan, V. Skobeeva, N. Malushin

I.I. Mechnikov National University of Odessa
2 Dvoryanskaya St., UA–65026 Odessa, Ukraine
e-mail: vallerchic@mail.ru tel.: +380938484016

Nanocrystals of cadmium sulfide were synthesized using a sol-gel technoiogy in a gelatin matrix. The objects of our investigation were colloidal solutions of CdS nanoparticles. The average size of nanocrystals varied from 3 to 11 nm. The influence of the gelatin concentration and the storage time on the optical properties of our nanocrystals was investigated, basing on the data analysis for the optical absorption of CdS nanocrystals. A correlation of those results with the luminescence data was revealed.

Key words: nanoparticles, colloidal solution, optical absorption, luminescence, cadmium sulfide.

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS В ЖЕЛАТИНЕ

В. Смынтына, В. Бошерницан, В. Скобеева, Н. Малушин

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026 Одесса, Украина
vallerchic@mail.ru тел.: +380938484016

Получен нанокристаллический сульфида кадмия с помощью золь-гель технологии в желатиновой матрице. Объектом исследования были коллоидные растворы наночастиц CdS. Средний размер нанокристаллов составлял от 3 до 11 нм. На основе анализа данных оптического поглощения исследовано влияние концентрации желатины и времени хранения на оптические свойства исследуемых нанокристаллов CdS. Установлена корреляция полученных результатов с данными люминесцентных исследований.

Ключевые слова: наночастицы, коллоидный раствор, оптическое поглощение, люминесценция, сульфид кадмия.

Стаття надійшла до редколегії 16.04.2012
Прийнята до друку 15.05.2012