

УДК:535.37, 621.315.592

## ВПЛИВ ПОВЕРХНІ НАНОКРИСТАЛІВ CdS НА ЇХНІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ

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

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, 65026 Одеса, Україна  
e-mail: semenkobogdan@rambler.ru*

Однією з особливостей кристалів, що мають нанорозмірний розмір та ізольовані в полімерній матриці, є суттєва хімічна активність їхньої поверхні. Цей факт можна використати для створення різного типу сенсорів, каталізаторів хімічних реакцій, а також для вивчення фізики поверхневих станів на межі поділу двох фаз.

*Ключові слова:* нанокристали, люмінесценція, розмірний ефект.

Дані багатьох досліджень властивостей нанокристалів (НК) свідчать, що внаслідок малості їхнього розміру треба очікувати впливу поверхневих дефектів на рекомбінаційні процеси, які відбуваються за їхньою участю. Особливо це виявлятиметься в люмінесцентних характеристиках нанокристалів [1–7].

Наша мета – з'ясування залежності оптичних і люмінесцентних властивостей нанокристалів сульфід кадмію від їхніх розмірів, за яких спостерігають квантоворозмірний ефект. Оптичні дослідження проводили на спектрофотометрі СФ-26. Люмінесценцію збуджували імпульсним лазером (максимальна середня потужність – 35 мВт, тривалість імпульсів на 1 кГц ~ 1 нс, енергія імпульсу випромінювання на 1 кГц ~ 20 мкДж, довжина хвилі – 355 нм).

Технологія, яку ми застосовували для отримання НК CdS (метод хімічного синтезу з розчинів солей кадмію і сірки у водному розчині желатини), дає змогу вирощувати нанокристали з середнім радіусом в інтервалі від 1,5 до 5–6 нм. У таких кристалах відношення площі поверхні нанокристалу до його об'єму суттєво змінюється з розміром, а це означає, що кількість некомпенсованих валентностей атомів, які виходять на поверхню нанокристалів, суттєво відрізняється. Крім того, у малих нанокристалах, порівняно з нанокристалом більших розмірів, дефектність поверхні може збільшуватися ще й через вплив навколишнього середовища, наприклад, через взаємодію з молекулами желатини.

Як об'єкти дослідження обрано нанокристали двох різних розмірів, позначені як зразки 2 і 4. Для оцінки середніх радіусів наночастинок сульфід кадмію використано їхні оптичні характеристики, а саме – спектри оптичного поглинання колоїдних розчинів цих наночастинок, що показані на рис. 1.

Крива 1 рис. 1 відповідає поглинанню водного розчину желатини. Як бачимо, у досліджуваній ділянці спектра желатина практично прозора і її спектр поглинання не впливає на поглинання нанокристалів CdS.

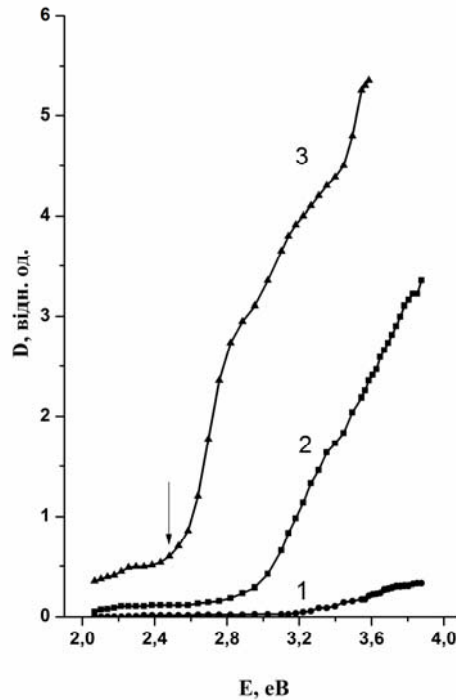


Рис. 1. Спектр поглинання желатинового розчину (1), НК сульфїду кадмію (2), зразок 2 (2) і 14 (3). Стрілкою позначено положення краю спектра поглинання об'ємного кристала сульфїду кадмію.

Помітно, що ділянки прозорості обох зразків нанокристалів розрізняються і не відповідають спектру поглинання об'ємного кристала сульфїду кадмію, ширина забороненої зони якого дорівнює 2,5 еВ. Для обох зразків початок поглинання зміщений у короткохвильову ділянку. Згідно з теоретичними уявленнями, з міжзонного поглинання світла в нанорозмірних об'єктах сферичної форми така поведінка відповідає наявності квантово-розмірного ефекту. Значення короткохвильового зсуву залежить від розміру наночастинки.

Порогом поглинання є величина

$$\hbar\omega_{01} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}, \quad (1.1)$$

де  $E_g$  – ширина забороненої зони об'ємного кристала;  $a$  – середній радіус наночастинки;  $\hbar$  – стала Планка;  $\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$  зведена маса. Звідси впливає закон, за яким енергія першого оптичного переходу (ефективна ширина забороненої зони нанокристала) збільшується зі зменшенням радіуса кулі. За нашими оцінками, з формули (1.1) зразок 2 має середній радіус КТ  $1,8 \pm 0,1$  нм, а зразок 14 –  $3,5 \pm 0,1$  нм.

Експеримент засвідчив, що люмінесценція зразків нанокристалів, які мають різний розмір, також мають відмінні характеристики. На рис. 2 показані спектри люмінесценції

НК сульфїду кадмію (зразок 2) за різних потужностей збуджувального світла  $P$ , мВт: 26,6 (1); 19,5 (2); 45,0 (3). Як бачимо, інтенсивність випромінювання збільшується зі збільшенням потужності, проте незалежно від її значення нанокристали мають одну широку смугу з максимумом  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм. Природа цієї смуги пов'язана з глибокими центрами випромінювання і виявляється у нанокристалах з великою концентрацією дефектів, у тому числі й поверхневих.

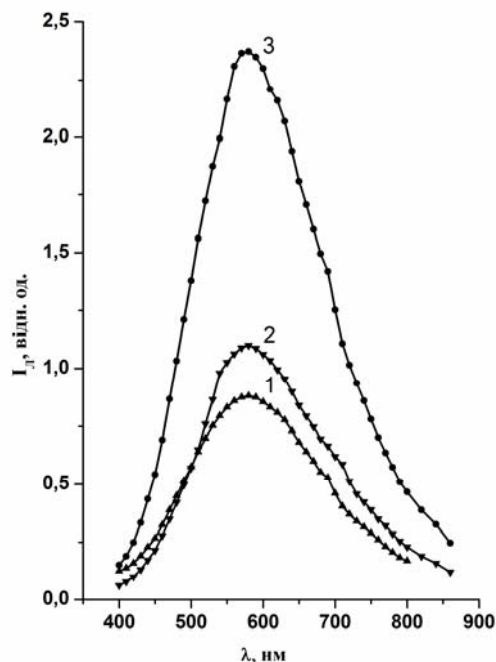


Рис. 2. Спектри люмінесценції НК сульфїду кадмію (зразок 2) за різних потужностей збуджувального світла  $P$ , мВт: 26,6 (1); 19,5 (2); 45,0 (3).

Таку люмінесценцію називають “дефектною” – термін, який широко використовують у міжнародних працях з люмінесцентних досліджень нанокристалів у разі індифікації природи смуг випромінювання в нанокристалах. Зазначимо, що локалізація максимумів смуг люмінесценції на глибоких центрах залежить від природи дефектів, тобто від енергії їхньої іонізації. Згідно з нашими спостереженнями, з аналізу літературних джерел у довгохвильовій ділянці спектра на нанокристалах сульфїду кадмію виявляються три смуги люмінесценції, які локалізовані у  $\lambda_{\text{max}} = 580, 670$  і  $750$  нм і поява яких залежить від різних чинників (технології, умов експерименту, тощо), а контур інтегральної смуги світіння нанокристалу формується з сумарного їх внеску.

Характерно, що в зразках 2 не спостерігають зона-зонної, або екситонної, люмінесценції, що є ознакою панівної ролі поверхневої дефектної люмінесценції, а не об'ємної. Натомість у спектрах зразка 14 поряд з довгохвильовим випромінюванням простежується короткохвильова інтенсивна вузька смуга люмінесценції з  $\lambda_{\text{max}} = 480$  нм, природа якої зумовлена зона-зонною, або екситонною, люмінесценцією (рис. 3). Наявність такої смуги свідчить про конкурентну перевагу каналу рекомбінації, що пов'язаний з рекомбінацією в об'ємі нанокристалів сульфїду кадмію над поверхневою

рекомбінацією. Привертає увагу залежність інтенсивності й контуру дефектної люмінесценції від потужності випромінювання. По-перше, інтенсивність світіння всіх смуг спочатку зростає зі збільшенням потужності збудження люмінесценції від 19,5 до 42 мВт, по-друге, співвідношення смуг, що формують сумарний контур дефектної люмінесценції, змінюється зі зміною потужності. Внаслідок цього факту є можливість спостереження трьох смуг світіння у довгохвильовій ділянці інтегрального спектра з максимумами:  $\lambda_{\text{max}} = 580, 670$  і  $750$  нм.

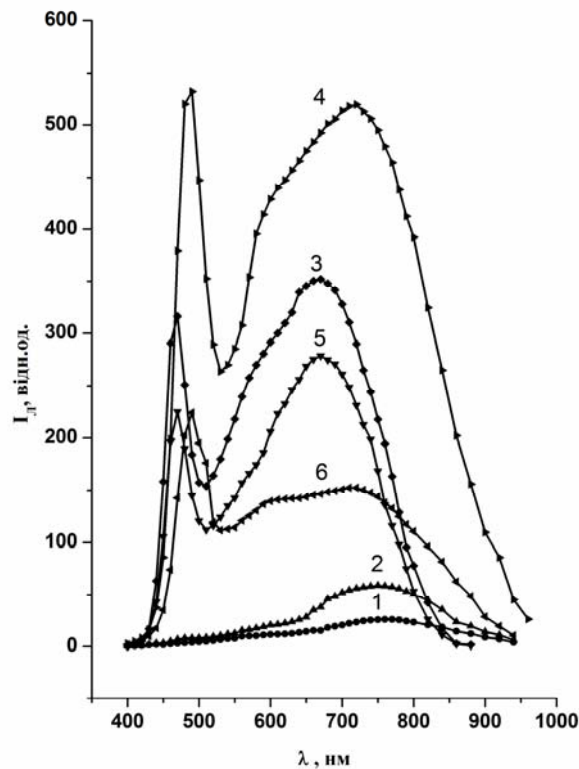


Рис. 3. Спектри люмінесценції НК сульфїду кадмію (зразок 14) за різних потужностей збуджувального світла  $P$ , мВт: 19,5 (1); 26,0 (2); 32,0 (3); 42,0 (4); 45,0 (5); 26,6 (6).

Сам факт залежності контуру від потужності збудження випромінювання пояснюють різними параметрами центрів світіння, він може бути предметом подальших досліджень, як і природа окремих складових смуг світіння.

Отже, виконані дослідження засвідчили, що зміна середнього радіуса нанокристалів сульфїду кадмію від 1,8 до 3,5 нм суттєво впливає на спектр їхнього випромінювання, а саме – унаслідок більшого відношення поверхні до об'єму у нанокристалах, що мають менший розмір, не спостерігають зона-зонної, або екситонної, люмінесценції. В нанокристалах більшого розміру внесок поверхневої рекомбінації зменшується і наявність короткохвильової смуги свідчить про конкурентну перевагу каналу рекомбінації, що

пов'язаний з рекомбінацією в об'ємі нанокристалів сульфїду кадмію над поверхневою рекомбінацією.

На підставі експериментальних досліджень щодо залежності інтенсивності і контуру дефектної люмінесценції від потужності збудження випромінювання виявлено три смуги світіння в довгохвильовій ділянці інтегрального спектра люмінесценції нанокристалів сульфїду кадмію з максимумами:  $\lambda_{\max} = 580, 670$  і  $750$  нм.

1. Скобеєва В. М., Сминтина В. А., Малушин М. В. Вплив технологічних факторів на оптичні властивості нанокристалів сульфїду кадмію // Тези доп. Всеукр. з'їзду "Фізика в Україні". – Одеса, 2005. – С. 179.
2. Смынтна В. А., Скобеєва В. М., Нагуляк И. П. Влияние внешних факторов на стабильность оптических свойств нанокристаллов CdS // Тези доп. 3-ї Міжнар. наук.-техн. конф. "Сенсорна електроніка і мікросистемні технології". – Одеса, 2008.
3. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M., Malushin N. V., Pomogailo A. D. Influence of matrix on photo luminescence of CdS nanocrystals // Photoelectronics. Inter-universities scientific articles. – 2006. N 15. – P. 38–42.
4. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M., Malushin N. V., Pomogailo A. D. Influence of humidity on the luminescence properties of CdS nanocrystals // Book of abstracts 2nd International Scientific and Technical Conference "Sensors electronics and microsystems technology". – Odessa, 2006. – P. 41–42.
5. Jang E., Jun S., Chung Y., Pu L. Surface Treatment to Enhance the Quantum Efficiency of Semiconductor Nanocrystals // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 4597–4600.
6. Nanda K. K., Sahu S. N. Photoluminescence of CdS Nanocrystals: effect of ageing // Solid State Communications. – 1999. – Vol. 111. – P. 671–674.
7. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M., Malushin N. V. The nature of emission centers in CdS nanocrystals // J. of Radiation Measurements. – 2007. – Vol. 42. – P. 693–696.

## EFFECT OF SURFACE ON THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF CdS NANOCRYSTALS

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*

One of the features of crystals with nano-scale size, which are isolated in a polymer matrix, is essential chemical activity of their surface. This fact can be used in many applications (e.g., while creating different types of sensors and catalysts of chemical reactions) and, in the scientific aspect, in order to study the physics of surface states at the interfaces between two different phases.

*Key words:* nanocrystals, luminescence, the size effect.

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS  
НА ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА****В. Смынтына, Б. Семененко, В. Скобеева, Н. Малущин***Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
ул. Дворянская, 2, 65026 Одесса, Украина  
semenenkobogdan@rambler.ru*

Одной из особенностей кристаллов, имеющих наноразмерный размер и изолированных в полимерной матрице, является существенная химическая активность их поверхности. В прикладном плане этот факт можно использовать для создания различного типа сенсоров и катализаторов химических реакций, а в научном аспекте – для изучения физики поверхностных состояний на границе раздела двух фаз.

*Ключевые слова:* нанокристаллы, люминесценция, размерный эффект.

Стаття надійшла до редколегії 30.03.2012

Прийнята до друку 17.04.2012