

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL, OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 535.231.22

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ МАРГАНЦА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS

В.А. Смынтына¹, В.М. Скобеева^{2}, Н.В. Малушин², Д.А. Струц¹*

¹ *Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65026.*

² *Научно-исследовательский институт физики Одесского национального университета имени И. И. Мечникова, Пастера 27, Одесса, Украина, 65026.*

**Тел. +38 048 7230329, e-mail: v_skobeeva@ukr.net*

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ МАРГАНЦА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS

В.А. Смынтына, В.М. Скобеева, Н.В. Малушин, Д.А. Струц

Аннотация. В статье представлены результаты исследования люминесцентных свойств нанокристаллов CdS, легированных ионами Mn^{2+} . Образцы получены в желатиновой матрице, средний размер нанокристаллов составлял 4 - 5 нм. На основании проведенных исследований предложена возможная схема оптических переходов в нанокристаллах $CdS:Mn^{2+}$, согласно которой механизмом возбуждения ионов Mn^{2+} является резонансная передача энергии между поверхностными уровнями CdS и возбужденным уровнем 4T_1 в марганце.

Ключевые слова: люминесценция, нанокристаллы сульфида кадмия, примесное легирование

ВПЛИВ ДОМІШКИ МАРГАНЦЮ НА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ НАНОКРИСТАЛІВ CdS

В.А. Смынтына, В.М. Скобеева, Н.В. Малушин, Д.А. Струц

Анотация. У статті представлені результати дослідження люмінесцентних властивостей нанокристалів CdS, легованих іонами Mn^{2+} . Зразки отримані в желатиновій матриці, середній розмір нанокристалів складав 4-5 нм. На підставі проведених досліджень запропонована можлива схема оптичних переходів в нанокристалах $CdS:Mn^{2+}$, згідно з якою механізмом збудження іонів Mn^{2+} є резонансна передача енергії між поверхневими рівнями CdS і збудженим рівнем 4T_1 в марганці.

Ключові слова: Люмінесценція, нанокристали сульфиду кадмію, домішкове легування

INFLUENCE OF THE IMPURITY OF MANGANESE ON LUMINESCENCE CADMIUM SULFIDE NANOCRYSTALS

V.A.Smyntyna, V.M.Skobeeva, N.V.Malushin, D.A. Struc

Abstract. The results of researches of luminescent properties of Mn^{2+} -doped CdS nanocrystals are presented in the article. Samples were prepared in a gelatinous matrix, the middle size of nanocrystals - 4-5 нм. On the basis of the researches the possible scheme of optical transitions in CdS: Mn^{2+} nanocrystals is offered, excitation mechanisms of Mn^{2+} ions is a resonance transmission of energy between the surface levels of CdS and excited level 4T_1 in a manganese.

Keywords: Luminescence, cadmium sulfide nanocrystals, impurity doping

Вступление

Люминофоры на основе полупроводниковых нанокристаллов являются перспективными для использования их в качестве флуоресцентных маркеров для биохимического и биомедицинского применения. По сравнению с традиционными органическими люминофорами нанокристаллы имеют более высокий коэффициент поглощения, большую яркость излучения и высокую фотостабильность. В этом смысле легирование нанокристаллов является одним из способов контролируемого формирования спектра свечения в нужном спектральном диапазоне.

В последнее время активно исследуются полупроводниковые наночастицы легированные атомами переходных металлов. Одной их наиболее изученных примесей как в объемных, так и в нанокристаллах соединений A_2B_6 является марганец [1-4]. К отличительным свойствам люминесценции, обусловленной этой примесью, является высокая эффективность, узость полосы излучения, независимость положения максимума от материала полупроводника.

Было обнаружено, что легирование марганцем приводит к появлению в спектре люминесценции нанокристаллов CdS, ZnS, ZnSe полосы связанной с внутрицентральной люминесценцией марганца, максимум которой наблюдался в области $\lambda_{\text{макс}} = 585$ нм, что совпадает марганцевой полосой свечения в объемных кристаллах A^2B^6 [3,5].

Установлено, что ответственным за механизм излучательной рекомбинации является переход между уровнями марганца ${}^4T_1 - {}^6A_1$ [1,6,7]. В то же время интенсивность свечения зависела от технологических методов получения наночастиц и способов обработки поверхности [8,9]. Было замечено, что в полупроводниковых нанокристаллах свечение марганцевых центров является более эффективным, чем в объемных [10]. В работе

этих авторов наночастицы CdS, легированные марганцем, были получены из водных растворов соответствующих компонентов и с использованием меркаптоацетата в качестве покрывающего реагента. Отмечено, что легирование ионами Mn^{2+} приводит к изменению каналов рекомбинации, а именно, наличие поверхностных состояний способствует люминесценции, связанной с марганцем.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что актуальными остаются вопросы как об условиях дефектообразования в процессе коллоидно-химического синтеза нанокристаллов, так и о механизме возбуждения марганцевых центров свечения. Не до конца выясненной остается и роль поверхности в излучательном процессе, связанном с примесью марганца.

Естественно предположить, что процесс легирования начинается с адсорбции примеси на поверхности наночастиц. В этом случае адсорбционные процессы могут зависеть от параметров синтеза наночастиц и, в частности, от влияния среды, в которой диспергированы нанокристаллы.

В настоящее время перспективными направлениями развития технологии получения НЧ являются технологии, в которых используются нетоксичные материалы. В данной работе для получения НЧ CdS в качестве стабилизирующей среды используется желатина – хорошо известный нетоксичный природный полимер. Представляет интерес изучение оптических и люминесцентных свойств НК CdS легированных Mn^{2+} , выращенных в желатиновой матрице, что и явилось целью данной работы.

Эксперимент и обсуждение

Нанокристаллы сульфида кадмия были получены коллоидно-химическим методом из

водных растворов солей $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S (0,5 М) и MnCl_2 (10⁻² вес.%) в 5% водном растворе желатины. Подробное описание синтеза нанокристаллов сульфида кадмия в желатине описано в предыдущих наших работах [11, 12].

На рисунке 1 представлен спектр оптического поглощения. Видно, что длинноволновый край полосы поглощения легированных образцов (кривая 2) не смещен относительно не легированных НК (кривая 1). Это свидетельствует о том, что ионы примеси Mn не влияют на ширину запрещенной зоны нанокристаллов. Размер нанокристаллов определялся по энергии первого оптического перехода на основании теории межзонного поглощения [13] и составил 4-5 нм.

Спектр ФЛ НК содержит широкую полосу с $h\nu_{\text{max}} = 1,85 - 1,88$ эВ (рис.2, кривая 1). При введении примеси полоса люминесценции сместилась в сторону больших энергий с максимумом, локализованным у $h\nu_{\text{max}} = 2,1$ В. Очевидно, что наблюдаемая люминесценция $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$ состоит из нескольких полос. а именно: собственной лю-

минесценции CdS, и люминесценции ионов Mn^{2+} , которая по литературным данным локализована в области 2,1 эВ ($\lambda_{\text{max}} = 585$ нм).

Анализ сложной полосы ФЛ осуществлялся с помощью разложения полосы на элементарные. В нашем случае аппроксимировали наблюдаемую полосу тремя полосами Гауссовской формы (рис.2, кривая 2, 3, 4). Следует заметить, что широкая полоса люминесценции не легированных НК CdS является также сложной и состоит из двух полос свечения $\lambda_1 = 520$ нм и $\lambda_2 = 685$ нм ($h\nu_{\text{max}} = 2,38$ и 1,81, соответственно) и соотношение интенсивностей этих полос, как показано нами ранее [14] зависит от соотношения концентраций Cd и S. В данной работе концентрации Cd и S эквивалентны, поэтому полосы не разрешаются. Данные о положении максимума $h\nu_{\text{max}}$ и полуширины ΔH марганцевой полосы излучения были взяты из литературы [6], а именно, $h\nu_{\text{max}} = 2,1$ эВ, $\Delta H = 2,3$ эВ. В соответствии с вышесказанным, возможные излучательные переходы соответствующие указанным полосам показаны на рисунке 3.

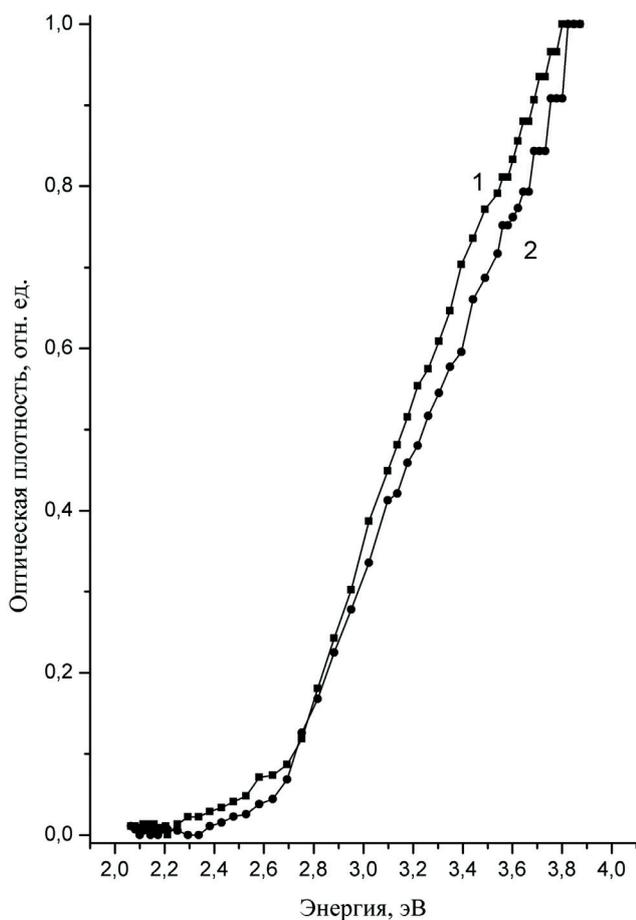


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения нанокристаллов CdS до легирования (1), после легирования марганцем (2).

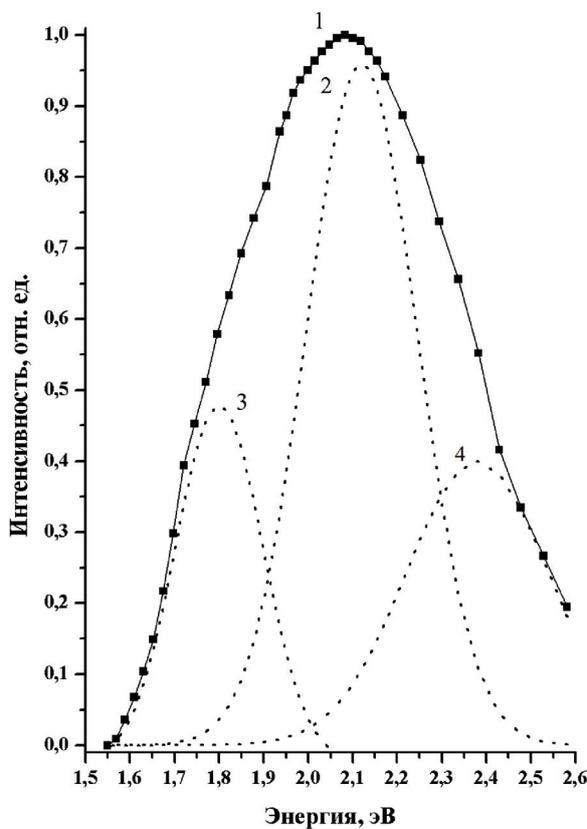


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции нанокристаллов $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$.

Экспериментально получено, что наблюдаемая ФЛ не зависит от температуры и длины возбуждающего света. Это можно объяснить тем, что изменение температуры не влияет на энергию излучения при внутрицентровых переходах, а энергия активации наблюдаемых полос одинакова.

Возможный механизм возбуждения и люминесценции представлен следующей схемой (рисунок 3). Переход 1 соответствует возбуждению длиной волны из области собственного поглощения CdS. Свободные носители захватываются как на поверхностные уровни сульфида кадмия, переходы 2 и 4, так и на возбужденный уровень иона марганца, переход 7. Переходами 3 и 6 показана излучательная рекомбинация на поверхностных уровнях CdS, а переход 8 соответствует внутрицентровому переходу между уровнями ${}^4T_1 - {}^6A_1$ в ионе Mn^{2+} . В связи с тем, что концентрация поверхностных уровней больше по сравнению с уровнями марганца, то захват на уровни поверхностных состояний превалирует. Так как энергия некоторых поверхностных уровней близка к энергии возбужденного уровня марганца, то возможен механизм резонансной передачи энергии (переход 5).

Установлено, что марганцевые центры, ответственные за полосу люминесценции $\lambda_{\max} = 585$ нм возбуждаются за счет резонансного механизма передачи энергии от центров, локализованных на поверхности нелегированных нанокристаллов CdS. Этот вывод подтверждается следующими фактами: 1) температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции полосы $\lambda_{\max} = 580$ и 650 нм имеют одинаковую энергию активации; 2) размер синтезированных нанокристаллов равен 4-5 нм, что обеспечивает выполнение необходимого условия для резонансного взаимодействия центров, а именно, малого расстояния между ними; 3) с увеличением интенсивности марганцевой полосы $\lambda_{\max} = 580$ нм интенсивность полосы $\lambda_{\max} = 650$ нм уменьшается, что является доказательством участия в рекомбинационных процессах донорных центров одинаковой природы, а именно, поверхностных состояний.

Выводы

Показано, что метод коллоидной химии позволяет осуществлять легирование нанокристаллов CdS в желатине непосредственно в процессе роста. Легирование Mn приводит к появлению в спектре люминесценции внутрицентровой

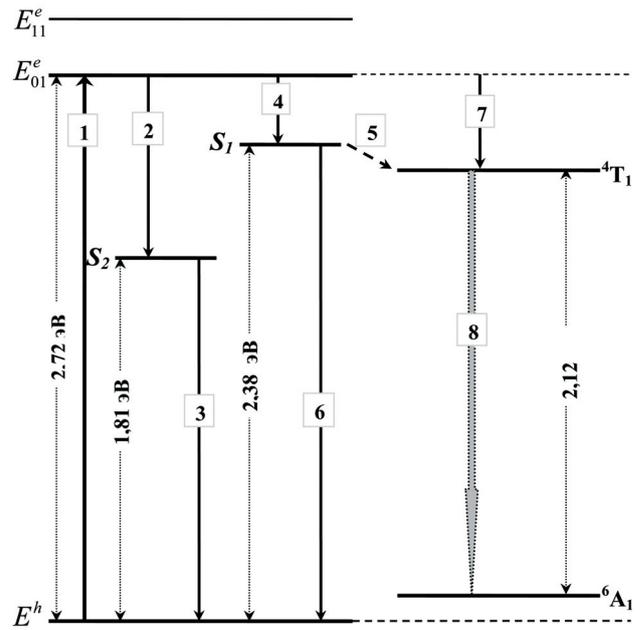


Рис. 3. Схема оптических переходов в нанокристаллах $CdS:Mn^{2+}$.

полосы Mn, характерной для перехода ${}^4T_1 - {}^6A_1$. Спектр является неэлементарным, содержит три полосы свечения: наряду с марганцевой полосой (2,1 эВ), присутствуют 2 полосы собственного свечения CdS с энергией 1,81 и 2,38 эВ - (685 и 520 нм соответственно), интенсивность которых уменьшается при увеличении концентрации ионов Mn^{2+} .

Поверхностные состояния принимают участие в механизме возбуждения ФЛ НК $CdS:Mn^{2+}$, а именно неравновесные носители захватываются из зоны проводимости на поверхностные состояния с последующей резонансной передачей энергии на возбужденный уровень Mn^{2+} .

Литература

1. В. Ф. Агекян Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа II-VI // Физика твердого тела. – 2002. – Т.44, №11 – 1921-1939.
2. Chunming Jin, Jiaqi Yu, Lingdong Sun, Kai Dou, Shangong Hou, Jialong Zhao, Yimin Chen, Shihua Huang Luminescence of $ZnS:Mn^{2+}$ nanocrystals // Journal of Luminescence. - 1996. – V. 66-67. – p.315-318
3. Vaksman Yu. F., Nitsuk Yu. A., Yatsun V. V., Purtoev Yu. N., Nasibov A. S., Shapkin P. V. Optical Properties of $ZnSe:Mn$ Crystals // Photoelectronics. – 2009. - V.18 – P. 61-64.
4. Ageeth A. Bol, Rickvan Beek, Joke Ferwerda, Andries Meijerink Temperature dependence of

- the luminescence of nanocrystalline CdS/Mn²⁺ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2003. – V. 64. – P. 247-252.
5. Медведев С. А. Физика и химия соединений A^{II} - B^{VI}. Изд-во «Мир», М. 1970, с. 365.
 6. Shu-Man Liu, Feng-Qi Liu, Hai-Qing Guo, Zhi-Hua Zhang, Zhan-Guo Wang. Surface States induced photoluminescence from Mn²⁺ doped CdS nanoparticles // *Solid State Communications*. – 2000. – 115. – P. 615-618.
 7. Brieler F.J., Grundmann P., Fr ba M., Chen L., Klar P.J., Heimbrodt W., Krug von Nidda H.-A., Kurz T., Loidl A. Comparison of the magnetic and optical properties of wide-gap (II,Mn)VI nanostructures confined in mesoporous silica // *Eur. J. Inorg. Chem.*- 2005. - Iss 18. – P. 3597-3611.
 8. Bhattacharjee B., Ganguli D., Iakoubovskii K., Stesmans A., Haudhuri S Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS : Mn²⁺ nanocrystallites embedded in a silica matrix // *Bull. Mater. Sci.* – 2002. - Vol. 25, No. 3. - P. 175–180.
 9. Benedikt Steitz, Yvonne Axmann, Heinrich Hofmann, Alke Petri-Fink Optical properties of annealed Mn –doped ZnS nanoparticles // *Journal of Luminescence*. – 2008. – V.128. – P. 92-98.
 10. Liu S.M., LiuF.Q., Guo H.Q., Zhang Z.H., Wang Z.G. Surface states inducted photoluminescence from Mn²⁺ doped CdS nanoparticles // *Solid State Communications*. – 2000. - V.115. No.11. - P. 615-618.
 11. Н.В. Малущин, В.А. Смынтына, В.М. Скобеева, Д.А. Струц, Т.Ф.Завезион Люминесценция нанокристаллов CdS:Mn²⁺ // 4^a Міжнародна науково-технічна конференція “ Сенсорна електроніка і мікросистемні технології”, Україна, Одеса, 28 червня – 2 липня 2010 р, с. 243.
 12. Скобеева В.М., Смынтына В.А., Свиридова О.И., Струц Д.А., Тюрин А.В. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине // *Журнал прикл. спектроскопии*. – 2008. – Т.75. №4. – С. 590–597.
 13. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // *Физ. и техн. полупроводников*. – 1982. – Т.16. В.7. – С. 1209–1214.
 14. Smyntyna V.A., Skobeeva V.M., Malushin N.V. The nature of emission centers in CdS nanocrystals // *Journal of Radiation Measurements*. – 2007. - V.42. - P. 693-696.