

В.А. Сминтина², В.М. Скобеєва¹, М.В. Малущин¹

Вплив границі розділу на оптичні та люмінесцентні властивості квантових точок сульфід кадмію у полімері

¹Науково-дослідний інститут фізики Одеського національного університету імені І.І. Мечникова

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
65082, Україна, Одеса, вул. Дворянська, 2, e-mail: v_skobeeva@ukr.net

Досліджено вплив опромінювання на люмінесценцію квантових точок (КТ) сульфід кадмію, що синтезовані хімічним методом у желатиновому розчині. Встановлено, що при опроміненні світлом з енергією більш ніж ширина забороненої зони КТ CdS, спостерігається ефект фотоактивації довгохвильової смуги люмінесценції. Показано, що кінетика процесу збільшення інтенсивності світіння прискорюється при наявності у матриці молекул води.

Запропонований механізм фотоактивації, який пов'язаний з адсорбцією гідроксильних груп на поверхні сульфід кадмію з утворенням пасивуючої неорганічної оболонки Cd(OH)₂. В результаті пасивації зменшується концентрація поверхневих станів і збільшується ефективність випромінювальної рекомбінації.

Ключові слова: квантові точки сульфід кадмію, фотоактиваційна люмінесценція, поверхневі стани, пасивація, адсорбція.

Стаття постуила до редакції 09.11.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Однією з особливостей кристалів, що мають нанорозмірний діапазон і ізольовані в полімерній матриці, є суттєва хімічна активність їх поверхні. Цей факт може бути використаний, в прикладному плані, для створення різного типу сенсорів, каталізаторів хімічних реакцій і, в науковому аспекті, для вивчення фізики поверхневих станів на границі розділу двох фаз. Теоретичні уявлення про електронні процеси, що відбуваються на межі нанокристалічний об'єкт – оточуюче середовище ще не досить розроблені. Проте інтенсивно проводяться експериментальні дослідження наносистем, які мають міжфазні границі різної природи. Тут, особливого значення набувають питання про можливість керованої модифікації поверхні нанокристалів, що, в свою чергу, залежить від результатів досліджень впливу різних факторів на фундаментальні властивості (розмір, енергію оптичних переходів, квантовий вихід люмінесценції) нанокристалів.

До факторів, що впливають на адсорбційні процеси, які відбуваються на міжфазній границі при взаємодії оточуючого середовища (матриці) з поверхнею нанокристалу, відносяться хімічний склад речовини матриці, радіаційні та температурні обробки наноструктур, тощо. В даній роботі приведені результати досліджень щодо впливу

опромінювання на люмінесценцію квантових точок сульфід кадмію (КТ CdS), які дисперговані у полімерній матриці-желатині.

I. Синтез квантових точок сульфід кадмію та методика експерименту

КТ CdS були синтезовані методом колоїдної хімії. У водний розчин желатини (5%), одночасно, с однаковою швидкістю і однакової концентрації, вводились водні розчини солей кадмію - Cd(NO₃)₂ і сірки - Na₂S. Синтез сульфід кадмію відбувався в результаті обмінної хімічної реакції проміж Cd(NO₃)₂ і Na₂S. Процес проводився при температурі 40°C. Середній радіус наночастинок був оцінений з спектрів оптичного поглинання і дорівнював 2 – 3 нм. Колоїдний розчин продуктів реакції був нанесений на скляні підкладки і полімеризувався при висушванні на повітрі при температурі 35 °C. Виготовлені зразки уявляли собою плівки товщини 5-10 мкм з наночастинами сульфід кадмію, що диспергировані у желатиновій матриці. Товщина плівки залежала від кількості нанесеного матеріалу і поверхневого натягу розчину.

Люмінесценцію нанокристалів збуджували He-Cd лазером неперервної дії з довжиною хвилі 441,6 нм і міцністю 25 мВт. Для реєстрації люмінесценції використовували фотоприймач ФЭУ-

106, який мав область спектральної чутливості 170 ÷ 830 нм з максимальною спектральною чутливістю на довжинах хвиль 400 – 440 нм.

Стационарні та кінетичні характеристики люмінесценції реєстрували як у повітрі, так і в вакуумі. В останньому разі для видалення вологи зразки поміщали у вакуумну камеру під тиском 10^{-2} мм рт.ст.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Спектр люмінесценції КТ CdS, що були отримані за вищевказаною технологією складався з двох смуг світіння, максимуми яких були локалізовані при $\lambda_1 = 530 - 540$ нм і $\lambda_2 = 650 - 670$ нм. Дослідження люмінесцентних властивостей синтезованих наночастинок представлені у роботах [1, 2]. Характерною властивістю люмінесценції був той факт, що її довгохвильова смуга була чутливою до дії вологості повітря, тобто інтенсивність смуги залежала від стану поверхні нанокристалу [3, 4]. Виходячи з цього слід було очікувати дію і інших зовнішніх факторів на властивості люмінесценції з $\lambda_{\text{макс}} = 650 - 670$ нм. Дійсно, при опромінюванні наноструктури (наночастинки CdS в желатині) світлом з довжиною хвилі 441,6 нм спостерігався ефект фотоактивації люмінесценції.

В спектрі люмінесценції КТ CdS, що показаний на рис. 1, інтенсивності обох смуг світіння до опромінювання (крива 1) майже однакові, а після опромінювання (крива 2) інтенсивність довгохвильової смуги суттєво збільшилась. Кінетика наростання інтенсивності в максимумі довгохвильової смуги люмінесценції показана на рис. 2. Як видно, приблизно за дві години безперервного опромінення, інтенсивність люмінесценції зростає більш ніж у 100 разів і досягла максимального значення.

Зазначимо, що після наступного перебування зразка на повітрі на протязі 96 годин інтенсивність люмінесценції практично не змінилася (крива 3, рис. 1), з чого можна зробити висновок про необоротність даного процесу. Крім того, контур і положення максимуму смуги люмінесценції в наноструктурах після опромінення залишилися незмінними. Це свідчить про те, що в результаті опромінювання в сульфіді кадмію не утворюються нові центри світіння, а відбувається перерозподіл каналів рекомбінації між випромінювальними і безвипромінювальними. Очевидно, що за безвипромінювальну рекомбінацію відповідає рекомбінація нерівноважних носіїв заряду на поверхні наночастинок CdS. Як вже згадувалось, нами було виявлено, що молекули води впливають на стан поверхні сульфід кадмію, тому цікавим було виявити, чи діє волога повітря на ефект фотоактивації люмінесценції. Для цього був проведений експеримент по опромінюванню наноструктур, що знаходилися у вакуумній камері, з

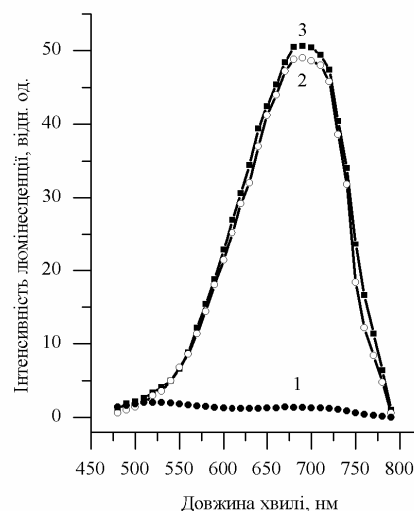


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції КТ CdS: до опромінення (1); після опромінення на протязі двох годин (2) і після подальшого зберігання на повітрі на протязі 96 годин (3).

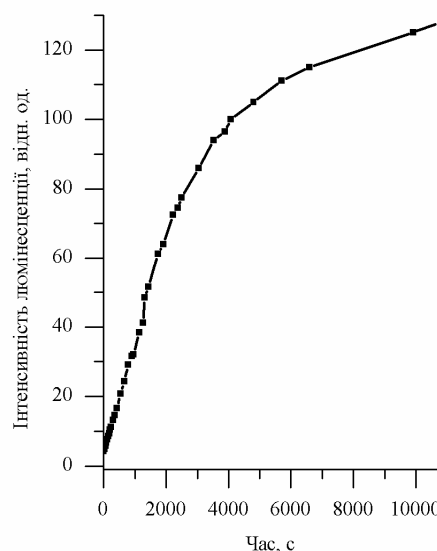


Рис. 2. Залежність інтенсивності люмінесценції КТ CdS від часу опромінення світлом з довжиною хвилі $\lambda = 441,6$ нм.

якої відкачали повітря. Кінетика даного процесу представлена на рис. 3. Характерно, що швидкості зростання інтенсивності люмінесценції свіжовирощених наноструктур, що знаходилися, як у повітрі, так і в вакуумі, відповідно, криві 1 і 2 - однакові. У той же час люмінесценція зволоженої наноструктури набагато швидше досягає максимальної інтенсивності, ніж незволоженої (крива 3, рис. 3), тобто наявність молекул води у наноструктурі прискорює процес фотоактивації.

Результати експерименту показують, що в явищі – збільшенні інтенсивності люмінесценції наноструктур опромінення світлом – роль відіграють два чинники. До них відносяться - дія світлом і наявність в матриці молекул води.

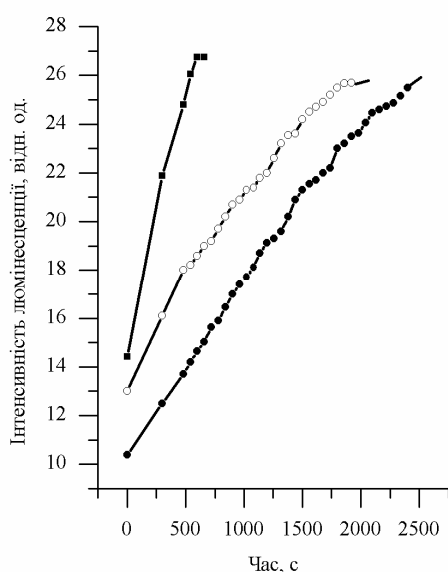


Рис. 3. Залежність інтенсивності люмінесценції від часу опромінення світлом з довжиною хвилі $\lambda = 441,6$ нм КТ CdS, що знаходились: на повітрі (1); у вакуумі (2); на повітрі, але були попередньо зволожені (3).

Механізм, об'єднуючий ці чинники, може бути наступним. Як відомо [5], желатин, володіє здатністю поглинати вологу. Молекули води, дисоціюючи на H^+ і OH^- іони, вбудовуються в структуру молекул желатину, утворюючи в ній водневі – H^+ і гідроксильні - OH^- - міжланцюгові зв'язки.

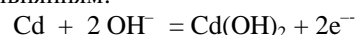
Поверхня напівпровідникових КТ є надзвичайно активною відносно адсорбції чужорідних молекул. Виходячи з цього, можна передбачити, що молекули води беруть участь в пасивації поверхні.

зовнішньої дії (наприклад, в нашому випадку - опроміненні) найменш міцні зв'язки в молекулі желатину можуть руйнуватися [5], чого, звільняються негативно заряджені гідроксильні групи.

З іншого боку, при опроміненні світлом з енергією, рівної або більшої ширини забороненої зони КТ CdS певного розміру, може відбуватися фотоіонізація КТ, в результаті якої збуджений електрон переходить в оточуюче середовище, а сам кристал виявляється позитивно зарядженим. Факт зарядження поверхні НК спостерігався авторами роботи [6] і результати їх досліджень показали, що в процесі опромінення світлом з області власного поглинання нанокристали сполук A_2B_6 (CdS, CdSe) набувають позитивного заряду. Зарядження поверхні КТ позитивним зарядом буде сприяти адсорбції OH^- груп. До того ж, оскільки поверхня КТ містить

нескомпенсовану кількість атомів Cd і S, то найбільш вірогідним буде утворення зв'язків негативно заряджених груп OH^- з позитивно зарядженими іонами Cd^{+2} з подальшим утворенням з'єднання $Cd(OH)_2$. Дані про стійкість тих чи інших станів в системі кадмій – вода і можливості протікання відповідних реакцій, що наведені в [7], показують, що область стійкості стану системи залежить від значень електродного потенціалу кадмію і рН розчину у відповідних електронних процесах. Встановлено, що в інтервалах значень електродного потенціалу кадмію ($-0,82 \div +0,85$ В) і рН ($6,9 \div 13$) у розчині буде утворюватись $Cd(OH)_2$.

Стандартний електродний потенціал кадмію, згідно з даними [7] у електронному процесі, що описується рівнянням:



рівний 0,81 В, а рН розчину, за нашими вимірюваннями дорівнює 7,5. Це означає, що дійсно при синтезі НК сульфід кадмію може проходити зазначена реакція з утворенням стійкого з'єднання $Cd(OH)_2$.

Гідроокис кадмію гратиме тепер роль оболонки для CdS ядра, внаслідок чого густина поверхневих станів, що беруть участь в безвипромінювальній рекомбінації зменшиться, а ефективність випромінювальної рекомбінації, відповідно, збільшиться, що і спостерігалось в нашому експерименті.

Висновки

Отримані експериментальні результати свідчать про взаємний зв'язок випромінювальних властивостей КТ CdS і фізико-хімічних властивостей оточуючого середовища. Показано, що адсорбція молекул води підсилює інтенсивність довгохвильової люмінесценції. Вплив молекул води і опромінювання на інтенсивність люмінесценції CdS пояснюються протіканням наступних процесів: фотоіонізації сульфід кадмію при опромінюванні світлом із області власного поглинання, що супроводжується позитивним зарядженням поверхні, адсорбції гідроксильних груп на поверхні CdS з утворенням пасивуючої неорганічної оболонки $Cd(OH)_2$, в результаті чого зменшується концентрація поверхневих дефектів і збільшується ефективність випромінювальної рекомбінації.

Скобеєва В.М. – зав. лабораторією, к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;

Сминтина В.А. - доктор фіз.-мат. наук, професор, зав. кафедрою;

Малушин М.В. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник.

[1] V.A.Smyntyna, V.M.Skobeeva, N.V.Malushin. The nature of emission centers in CdS nanocrystals // *Journal of Radiation Measurements*, **42**, pp. 693-696 (2007).

- [2] В.М.Скобеєва, В.А.Смынтына, О.И. Свиридова, Д.А. Струц, А.В.Тюрин . Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине // *ЖПС*, **75**(4), сс. 556-562 (2008).
- [3] V.A.Smyntyna, V.M.Skobeeva, N.V.Malushin, A.D.Pomogailo. Influence of humidity on the luminescence properties of CdS nanocrystals. // *Book of abstracts 2nd International Scientific and Technical Conference «Sensors electronics and microsystems technology»*. Ukraine, Odessa, June 26-30, pp.41-42 (2006).
- [4] В.М. Скобеєва, В.А.Сминтина, А.В.Тюрин, М.В.Малущин. Вплив процесів синтезу в зовнішніх обробок на поглинання та люмінесценцію нанокристалів CdS. // *Матеріали XI Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем»*. Україна, Івано-Франківськ, 7-12 травня. с.247-248 (2007).
- [5] Т. Джеймс . *Теория фотографического процесса*. Химия, Л. 672 с. (1980).
- [6] Oleksandr L. Stroyuk, Volodymer M. Dzhugan, Vitaliy V. Shvalugin, Stepan Yu. Kuchmiy. Size-Dependent Optical Properties of Colloidal ZnO Nanoparticles Charged by Photoexcitation // *J.Phys. Chem. C*, **114**, pp. 220-225 (2010).
- [7] Д.П. Щербов, М.А. Матвеец. *Серия: «Аналитическая химия элементов»*. Аналитическая химия кадмия. Наука, М. 24 с. (1973).

V.A.Smyntyna², V.M.Skobeeva¹, N.V.Malushin¹

Influence of Interface on Optical and Luminescence Properties Cadmium Sulfide Quantum Dot in the Polymer

¹*Physics Research Institute, I.I. Mechnikov Odessa National University, 27 Pastera Str., 65026, Odessa, Ukraine;*

²*I.I. Mechnikov Odessa National University, 2 Dvorjanska Str., 65026, Odessa, Ukraine. e-mail: v_skobeeva@ukr.net;*

Influence of illumination QD CdS obtained by chemical method in water solution of gelatine investigated.

It was determined, that on the illumination with above band edge light QD CdS photo-activation effect of long-wave band observed.

It is shown, that kinetics of luminescence intensity growth in the presence of water molecules in matrix accelerates.

It is proposed the mechanism of photo-activation, which connected with adsorption hydroxyl groups on the surface CdS and produced passivating inorganic shell Cd(OH)₂ around QD CdS, which surface state passivate and in the result effectively of illumination recombination increases.

Key words: cadmium sulfide quantum dots, photo-activated luminescence, surface-state, passivation, adsorption.