ISSN 1024-588X. Вiсник Львiвського унiверситету. Серiя фiзична. 2019. Випуск 56. С. 3-10
Visnyk of the Lviv University. Series Physics. 2019. Issue 56. P. 3-10

УДК 538.975; 535.343; 535.37 DOI: https://doi.org/10.30970/vph.56.2019.3
PACS 78.30.Jw; 78.67.Hc

Залежнiсть спектрiв фотолюмiнесценцiї КТ CdS вiд стехiометрiї

К.О. Вергелес[1], В.А. Сминтина[1], В.М. Скобєєва[2], М.В. Малушин[2]

[1] *Одеський нацiональний унiверситет iменi I.I. Мечникова, вул. Дворянськая, 2, Одеса 65082, Україна, klara2010@meta.ua*

[2] *НДI фiзики Одеського нацiонального унiверситету iменi I.I. Мечникова, вул. Пастера, 27, Одеса 65082, Україна*

Дослiджено процеси синтезу квантових точок (КТ) CdS колоїдно-хiмiчним методом. Показано, що спектри оптичного поглинання та люмiнесценцiї КТ CdS залежать вiд концентрацiї iонiв кадмiю та сiрки в розчинi. З'ясовано, що в КТ CdS в процесi росту створюються дефекти, якi зумовлюють широкий спектр люмiнесценцiї у видимiй областi. Контур смуги люмiнесценцiї залежить вiд спiввiдношення вихiдних компонентiв реакцiї синтезу, що проявляється у стехiометричному складi власних дефектiв поверхнi КТ. Встановлено вплив концентрацiй кадмiю i сiрки на розмiр та дисперсiю розмiру КТ CdS.

Ключовi слова: квантовi точки сульфiду кадмiю, власнi дефекти, спектри поглинання i люмiнесценцiї.

Квантовi точки напiвпровiдникiв мають низку характерних особливостей, пов'язаних з їх розмiрами. Оптичнi та електроннi властивостi таких напiвпровiдникiв iстотно вiдрiзняються вiд таких для макрокристалiчної речовини i залежать вiд розмiру частинок, це – так званий ефект розмiрного квантування. Змiнюючи розмiри таких напiвпровiдникiв можна змiнювати їх оптичнi, електричнi та структурнi властивостi.

Напiвпровiдниковi КТ CdS викликали значний iнтерес через свої унiкальнi властивостi, зумовленi нанорозмiрними ефектами, якi вiдсутнi в об'ємних напiвпровiдниках. Для цiлої низки областей науки i технiки перспективним матерiалом є колоїднi квантовi точки. Вони представляють особливий iнтерес як основа для створення бiомедичних маркерiв i сенсорiв [1]. Для практичного використання квантових точок важливою є розробка їх контрольованого синтезу. Серед параметрiв синтезу, якi впливають на люмiнесцентнi властивостi КТ сульфiду кадмiю, суттєве значення набуває спiввiдношення компонентiв реакцiї, що зрештою визначає стехiометрiю атомiв на поверхнi КТ.

Сьогодні залишається актуальним питання, про те які власні дефекти кристалічної ґратки створюють смуги люмінесценції, яка природа центрів люмінесценції, які смуги люмінесценції створюються власними та домішковими дефектами решітки [1, 2]. У сучасних наукових джерелах тільки згадується про можливість існування дефектів, але не приділяється уваги розкриттю і опису їх природи. [1–3].

У статті представлені результати щодо природи центрів люмінесценції КТ та встановлення параметрів технологічного процесу, які призводять до виникнення центрів випромінювальної рекомбінації в наночастинках CdS.

Спектри оптичного поглинання вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 в області довжини хвиль від 320 до 600 нм. Для зменшення похибки, пов'язаної з впливом розсіювання світла, в короткохвильовій області (320-360 нм) був використаний світлофільтр УСФ-2, який відтинав видиму область спектра. Похибка вимірювання не перевищувала 1 %. Люмінесценція збуджувалася імпульсним лазером LCS-DTL-374QT з довжиною хвилі світла 355 нм. Потужність лазера – 35 мВт.

Досліджувані КТ сульфіду кадмію були отримані хімічним методом з розчинів солей кадмію $Cd(NO_3)_2$ і сірки Na_2S у колоїдному розчині желатини [4, 5]. Значення pH у процесі синтезу було постійним і становило 7. У ході дослідження було створено чотири комбінації розчинів з різним співвідношенням вихідних компонентів кадмію і сірки. Співвідношення молярних концентрацій вихідних компонентів $Cd(NO_3)_2/Na_2S$ становило: 1/2, 1/4, 1/1, 2/1. У кожній з цих комбінацій було отримано по сім зразків: при постійному об'ємі $CdNO_3$, а саме – 5 мл, проте в кожному із них змінювався об'єм уведеного Na_2S: 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4 та 5 мл.

На рис. 1 представлені спектри поглинання, що відповідають описаним вище експериментам. При однаковому характері ходу кривих поглинання спостерігається різна величина зміщення краю поглинання відносно ширини забороненої зони об'ємного сульфіду кадмію. З огляду на те, що внаслідок розкиду за розміром КТ, в спектрах поглинання не спостерігаються максимуми, які відповідають оптичним переходам між дискретними рівнями, наведені експериментальні криві були продиференційовані. З аналізу останніх були визначені значення енергій першого оптичного переходу, напівширина максимумів кривих та розмір КТ. Середній радіус КТ був визначений, використовуючи дані енергій першого оптичного переходу за формулою [6]: $E_g = E_{g0} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2}$, де E_{g0} — ширина забороненої зони об'ємного кристала CdS; E_g — ширина забороненої зони КТ CdS; $\hbar$ — постійна Планка; R — радіус частинки CdS; $\mu = \frac{m_e m_h}{(m_e+m_h)}$, $m_e = 0,21m$ і $m_h = 0,8m$ - ефективні маси електронів і дірок CdS; m — маса електрона. Отримані дані наведені в табл. 1. З даних таблиці видно, що мінімальний розмір КТ був отриманий при надлишку кадмію і дорівнює приблизно 2,3 нм.

Наведені в таблиці дані яскраво ілюструють тенденцію збільшення розміру КТ при збільшенні концентрації сірки. Так при співвідношенні $CdNO_3$ /Na_2S : 1/4 спостерігається активний ріст НЧ від 2,34 до 15,6 нм при збільшенні об'єму Na_2S, що вводився від 0,25 до 5 мл. При співвідношенні $CdNO_3$ /Na_2S : 2/1 ріст КТ теж спостерігається, але вже не такий активний і при збільшенні об'єму сульфіду натрію, що вводився від 0,25 до 5 мл розмір частинок змінився лише від 2,29 до 3,1 нм. Також у разі збільшення сірки спостерігається зменшення розкиду за розміром, про що свідчить зменшення напівширини спектрів поглинання.

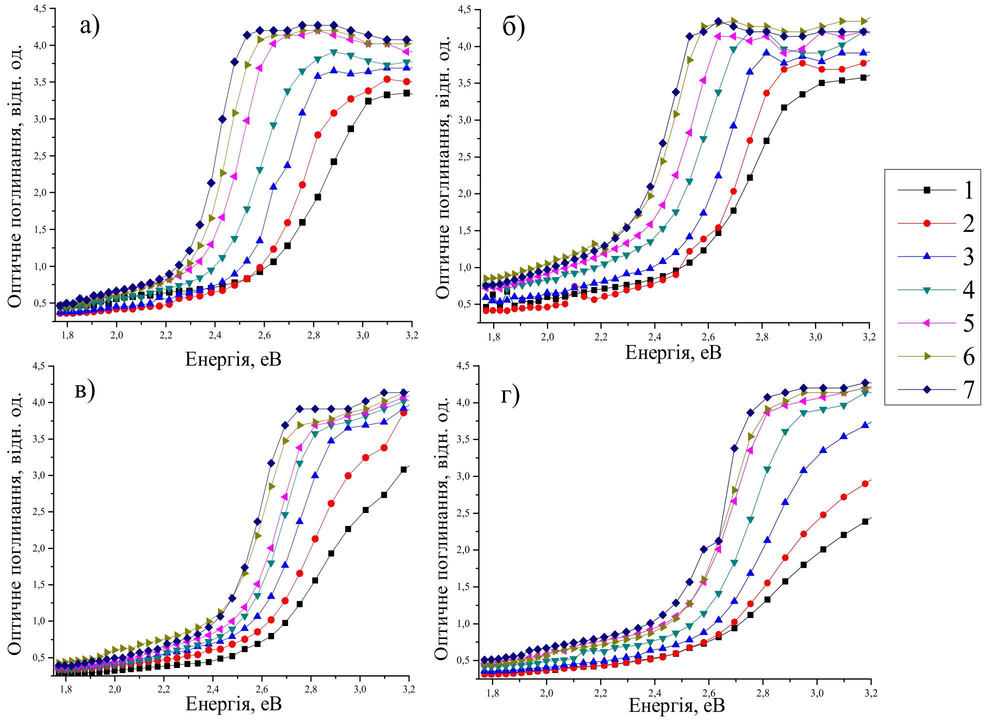

Рис. 1: Спектри поглинання зразків, отриманих при молярному співвідношенні вихідних компонент $CdNO_3/Na_2S$: 1/4 (а); 1/2 (б); 1/1 (в); 2/1 (г).

Табл. 1: Значення енергій першого оптичного переходу, напівширини максимумів диференційних кривих та розмірів КТ, отриманих при різних співвідношеннях вихідних компонентів

№ експ.	Об'єм, мл		$CdNO_3/Na_2S$ 1/4			$CdNO_3/Na_2S$ 1/2			$CdNO_3/Na_2S$ 1/1			$CdNO_3/Na_2S$ 2/1		
	$CdNO_3$	Na_2S	E max, eB	Півширина, eB	Розмір КТ, нм	E max, eB	Півширина, eB	Розмір КТ, нм	E max, eB	Півширина, eB	Розмір КТ, нм	E max, eB	Півширина, eB	Розмір КТ, нм
1	5	0,25	2,88	0,44	2,34	2,78	0,27	2,52	2,82	0,36	2,4	2,86	0,41	2,29
2	5	0,5	2,77	0,26	2,55	2,72	0,17	2,75	2,81	0,31	2,42	2,81	0,39	2,42
3	5	1	2,67	0,26	2,99	2,68	0,2	2,94	2,75	0,25	2,63	2,81	0,34	2,42
4	5	2	2,58	0,28	3,67	2,58	0,22	3,67	2,69	0,21	2,9	2,75	0,26	2,63
5	5	3	2,51	0,19	4,7	2,55	0,19	4	2,66	0,22	3,05	2,69	0,22	2,9
6	5	4	2,45	0,19	6,95	2,49	0,17	5,2	2,61	0,21	3,39	2,67	0,22	2,99
7	5	5	2,41	0,17	15,6	2,45	0,16	6,95	2,58	0,21	3,67	2,65	0,21	3,1

Всі отримані за даною технологією КТ CdS мали інтенсивну люмінесценцію, спектри якої представлені на рис.2 (а-г). Спектри люмінесценції КТ з високою концентрацією іонів кадмію, наприклад, (рис. 2 в (зразок 1), г (зразок 1,2)) різко відрізняються від спектрів КТ, отриманих з високою концентрацією сірки, а саме, у спектрах з надлишком кадмію виявляється короткохвильова смуга світіння з енергією 2,53 еВ, а в спектрах фотолюмінесценції КТ CdS, отриманих з високою концентрацією сірки, переважає довгохвильова смуга (рис.2, зразки 3-7).

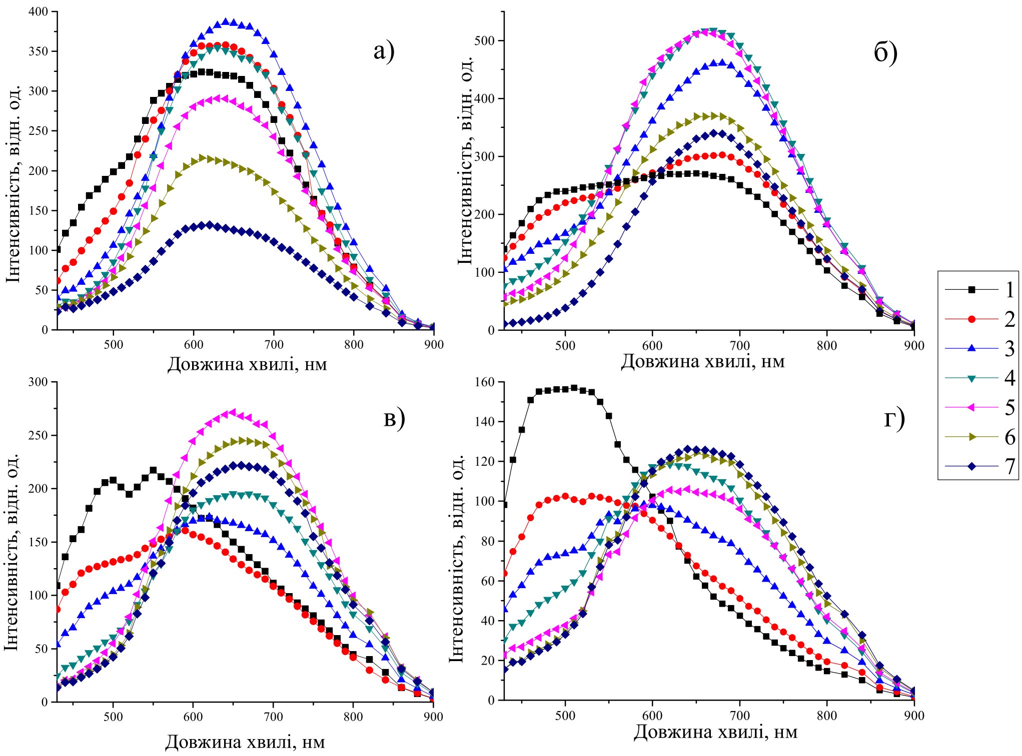

Рис. 2: Спектри люмінесценсії зразків, отриманих при молярному співвідношенні вихідних компонент $CdNO_3/Na_2S$: 1/4 (а); 1/2 (б); 1/1 (в); 2/1 (г)

Детальний аналіз спектрів свідчить, що при збільшенні іонів кадмію в розчині, де кількість введеної сірки не велика, реєструється короткохвильова смуга, особливо це помітно в зразках 1-3. Також можна помітити, що коли співвідношення молярних концентрацій $CdNO_3/Na_2S$ дорівнює 2/1, тобто, концентрація іонів кадмію перевищує концентрацію сірки, (рис. 2 (г), зразок 1), короткохвильова смуга має найбільшу інтенсивність. Видно, що криві спектрів люмінесценції складаються з кількох елементарних смуг, що мають Гаусову форму. З цього приводу було проведено апроксимацію спектрів люмінесценції кривими Гауса, в ході чого виявлено три смуги світіння в КТ CdS, отриманих при різному співідношення іонів кадмію і сірки. На рис. 3 показані найхарактерніші спектри люмінесценції для зразків 3 (рис.2, а) і 2 (рис.2, г). Зазначимо, що смуги люмінесценції, які визначені при аналізі результатів розкладання спектрів, відповідають різним типам дефектів, а не різним розмірам. Справді, для смуг, які обумовлені рекомбінацією на глибоких центрах та донорно-акцепторною рекомбінацією розмірна залежність не є характерною.

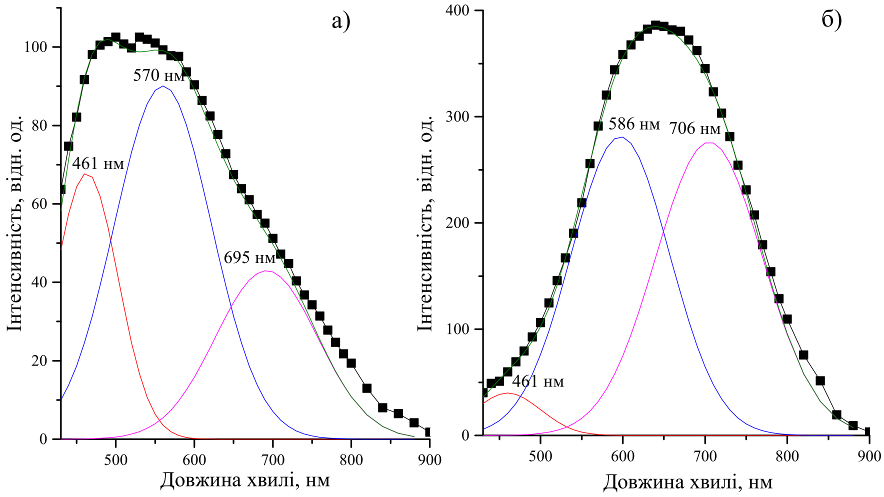

Рис. 3: Апроксимація кривими Гауса спектрів люмінесценції зразків, отриманих при молярному співвідношенні вихідних компонент $CdNO_3/Na_2S$: 2/1(зразок 2) (а); 1/4 (зразок 3) (б).

Справді, люмінесценція КТ CdS, отриманих методом колоїдної хімії, зумовлена власними дефектами, що пов'язано з впливом стехіометричного складу кадмію і сірки. Деяка розбіжність в локалізації максимумів люмінесценції окремих смуг може бути пояснено розкидом розміру КТ. Так, з'ясовано вплив концентрацій кадмію і сірки на розмір та дисперсію розмірів КТ CdS. При збільшенні концентрації іонів сірки спостерігається збільшення розміру із зменшенням розкиду за розміром. Були отримані дані щодо впливу концентрацій вихідних компонентів реакції синтезу на випромінювальні властивості КТ CdS. За результатами розкладання спектрів люмінесценції визначено, що в КТ сульфіду кадмію з надлишком кадмію реєструється короткохвильова смуга світіння (λ = 460÷470 нм), природу якої можна зв'язати з кадмієм міжвузельним, а в КТ з надлишком сірки – довгохвильова смуга, природа якої пов'язана з вакансією кадмію (λ = 651÷720 нм). У спектрах фотолюмінесценції КТ, в яких концентрації іонів кадмію і сірки майже однакові, реєструється смуга світіння в області (λ = 539÷610 нм), яка зумовлена асоціативним дефектом, пов'язаним з вакансіями кадмію і сірки. Розмір квантових точок визначається зі спектра поглинання і описується короткохвильовою смугою світіння, а довгохвильові смуги зумовлені рекомбінацією на глибоких центрах та мало залежать від розміру. Отримані результати можуть бути використані як рекомендації для синтезу КТ CdS із заданим спектром світіння.

Список використаної літератури

1. Клюев В. Г. Природа центров люминесценции в нанокристаллах CdS / В. Г. Клюев, Фам Тхи Хаи Мьен, Ю. С. Бездетко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 27.
2. Бездетко Ю. С. Особенности формирования нанокристаллов CdS при фиксированном времени синтеза / Ю. С. Бездетко, В. Г. Клюев // Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика. – 2014. – № 1. – С. 6.
3. Akeel M. Kadim. Morphological and Optical Properties of CdS Quantum Dots Synthesized with different pH values / Akeel M. Kadim, Wasan R. Saleh // Iraqi J. Sci. – 2017. – Vol. 58, No. 3A. – P. 1207. doi:10.24996/ijs.2017.58.3A.4.
4. Фам Тхи Хаи Мьен. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом / Фам Тхи Хаи Мьен, В. Г. Клюев, Нгуен Тхи Ким Чунг // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 515.
5. Boshernitsan V. I. Synthesis of CdS Nanocrystalsin the Gelatin Matrix with Different pH Values and their Optical Properties / V. I. Boshernitsan, V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva, N. V. Malushin // Phys. Chem. Solid St. – 2015. – Vol. 16, № 4. – P. 692. doi:10.15330/pcss.16.4.692-694.
6. Сминтина В. А. Вплив органічних молекул на люмінісцентні властивості композитів на основі квантових точок CdS / В. А. Сминтина, В. М. Скобєєва, К. О. Вергелес, М. В. Малушин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, №4. – С. 426. doi:10.15330/pcss.18.4.426-430.

References

1. V. G. Klyuev, Pham Thi Hai Mien and Yu. S. Bezdetko, Kond. sredy i mezhfazn. granitsy – Cond. Matter and Interphases **16** (1), 27 (2014).
2. Yu. S. Bezdetko and V. H. Klyuev, Vestnik VGU. Ser.: Fiz. Mat. – Vestn. VSU: Phys. Math. (1), 6 (2014).
3. Akeel M. Kadim and Wasan R. Saleh, Iraqi J. Sci. **58** (3A), 1207 (2017). doi:10.24996/ijs.2017.58.3A.4.
4. Pham Thi Hai Mien, V. G. Klyuev and Nguyen Thi Kim Chung, Kond. sredy i mezhfazn. granitsy – Cond. Matter and Interphases **13** (4), 515 (2011).
5. V. I. Boshernitsan, V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva and N. V. Malushin, Phys. Chem. Solid St. **16** (4), 692 (2015). doi:10.15330/pcss.16.4.692-694.
6. V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva, K. A. Verheles and N. V. Malushin, Fiz. i Him. Tverd. Tila – Phys. Chem. Solid St. **18** (4), 426 (2017). doi:10.15330/pcss.18.4.426-430.

Стаття надійшла до редакції 14.05.2019
прийнята до друку 06.06.2019

The dependence of photoluminescence spectra of CdS QDs on stoichiometry

K.A. Verheles[1], V.A. Smyntyna[1], V.M. Skobeeva[2], N.V. Malushin[2]

[1] *I.I. Mechnikov Odessa National University, Dvoryanskaya St. 2, Odessa 65026, Ukraine, klara2010@meta.ua*

[2] *Physics Research Institute Odesa I.I. Mechnikov National University, Pastera St. 27,Odessa 65026, Ukraine*

The influence of the ratio of the initial $Cd(NO_3)_2$ and Na_2S components on the luminescence spectra of the quantum dots (QD) of CdS was studied. Analysis of the absorption spectra revealed that with increasing sulfur, which was introduced into the solution, the size of nanoparticles increased. Also, with increasing sulfur, a decrease in the size variation is observed, which can be determined from the half width of the differentiated absorption spectra. It is shown that the luminescence spectrum of cadmium sulfide nanocrystals (NC) depends on the concentration of cadmium and sulfur ions in solution. The luminescence spectra were approximated by Gaussian curves, as a result of which three emission bands were detected in CdS QDs obtained at different cadmium to sulfur ratios. With an increase in cadmium ions in solution, where the amount of introduced sulfur is not large, a short-wavelength band $\lambda = 460 \div 470$ nm appears in the luminescence spectra. Also, when the $Cd(NO_3)_2$ / Na_2S molar concentration ratio is 2/1, the shortwave band has the highest intensity. A long-wavelength band appears in QD with an excess of sulfur ($\lambda = 651 \div 720$ nm) and may be associated with cadmium vacancies. In the photoluminescence spectra of nanocrystals, the luminescence band in the region ($\lambda = 539 \div 610$ nm) is also recorded; this band may be due to an associative defect associated with cadmium and sulfur vacancies. It was found that in the cadmium sulfide quantum dots during the growth process, defects are created, as is the cause of the long-wave luminescence spectrum and the ratio of the intensities of the luminescence bands depends on the stoichiometric composition of the surface. The effect of cadmium and sulfur concentrations on the size and dispersion of the size of CdS quantum dots has been established.

Key words: quantum dots of cadmium sulfide, own defects, absorption spectra and luminescence.

Зависимость спектров фотолюминесценции КТ CdSs от стехиометрии

К.А. Вергелес[1], В.А. Смынтына[1], В.М. Скобеева[2], Н.В. Малушин[2]

[1] *Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянськая, 2, Одесса 65082, Украина, klara2010@meta.ua*

[2] *НИИ физики Одесского национального университета имени И.И. Мечникова, ул. Пастера, 27, Одесса 65082, Украина*

Исследованы процессы синтеза квантовых точек (КТ) CdS коллоидно-химическим методом. Показано, что спектры оптического поглощения и люминесценции КТ CdS зависят от концентрации ионов кадмия и серы в растворе. Установлено, что в КТ CdS в процессе роста создаются дефекты, которые обусловливают широкий спектр люминесценции в видимой области. Контур полосы люминесценции зависят от соотношения исходных компонентов реакции синтеза, что проявляется в стехиометрическом составе собственных дефектов поверхности КТ. Установлено влияние концентраций кадмия и серы на размер и дисперсию размера КТ CdS.

Ключевые слова: квантовые точки сульфида кадмия, собственные дефекты, спектры поглощения и люминесценции.