

УДК 535.231.22

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ ЛИТИЯ И АЛЮМИНИЯ

В. А. Смынтына², В. М. Скобеева^{1}, Н. В. Малушин¹*

¹ Научно-исследовательский институт физики Одесского национального университета имени И. И. Мечникова, ул. Пастера, 27, 65026, Одесса, Украина

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

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

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ ЛИТИЯ И АЛЮМИНИЯ

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

Аннотация. Исследовалось получение и люминесценция нанокристаллов (НК) CdS, легированных примесью Li. Легированные НК были получены методом золь-гель технологии в желатиновом растворе. Обсуждается механизм люминесценции НК CdS (Li) с $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм и показано улучшение стабильности люминесценции при совместном легировании CdS атомами металлов Li и Al.

Ключевые слова: Люминесценция, нанокристаллы сульфида кадмия, примесное легирование

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ СУЛЬФІДУ КАДМІЮ, ЩО ЛЕГОВАНІ АТОМАМИ ЛІТІЮ І АЛЮМІНІЮ

В. А. Смынтына, В. М. Скобеева, М. В. Малушин

Анотація. Досліджувалось отримання і люмінесцентні властивості нанокристалів (НК) CdS, що легировані домішками Li. Леговані НК були отримані методом золь-гель технології в желатиновому розчині. Обговорюється механізм люмінесценції НК CdS (Li) з $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм і показано покращення стабільності люмінесценції при сумісному легуванні CdS атомами металів Li і Al.

Ключові слова: Люмінесценція, нанокристали сульфіді кадмію, домішкове легування

LUMINESCENCE PROPERTIES OF LITHIUM AND ALUMINIUM –DOPED CADMIUM SULFIDE NANOCRYSTALS

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

Abstract. The fabrication and luminescence of Li-doped NC CdS are investigated. Impurity-doped NC have been prepared by sol-gel method in gelatin solution. The luminescence mechanism Li-doped NC CdS are discussed and enhancement of stabilization of luminescence ($\lambda_{\text{max}} = 520$ nm) by Li and Al co-doping are shows.

Keywords: Luminescence, cadmium sulfide nanocrystals, impurity doping

Введение

Наибольший интерес, с точки зрения применения наноразмерных полупроводниковых соединений A_2B_6 , вызывают их люминесцентные свойства. Введение в структуру нанокристаллов (НК) атомов — примесей металлов позволяет дополнительно модифицировать их основные свойства и придать им новые, отсутствующие в исходных нанокристаллах свойства, что расширяет диапазон их практического применения. Люминофоры на основе полупроводниковых нанокристаллов являются перспективными для использования их в качестве флуоресцентных маркеров в биохимическом и биомедицинском приложении. 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. Существенно также, что в НК зона-зонная и экситонная люминесценция наблюдается только при подавлении процессов поверхностной рекомбинации, что достигается за счет дополнительных технологических приемов. В то же время можно ожидать, что примесные атомы щелочных металлов, занимая места ионов кадмия в решетке и на поверхности, будут блокировать каналы безызлучательной рекомбинации.

К одним из первых и наиболее изученных полупроводниковых наноматериалов относятся сульфид и селенид кадмия, свойства которых описаны в многочисленных работах, например, [1–7]. Однако вопросы технологии легирования и исследование свойств полупроводниковых нанокристаллов, легированных различными примесями нуждаются в дополнительном изучении. Проведенные исследования в основном, относятся к изучению оптических и люминесцентных свойства нанокристаллов соединений A_2B_6 , легированных атомами переходных металлов (Mn, Fe, Ni, Eu) [8–14]. Интенсивность люминесценции, связанной с точечными дефектами может быть увеличена путём увеличения их объёмной плотности и уменьшения размеров нанокристаллов. Однако увеличение концентрации примеси ограничивается пределом её растворимости, а при уменьшении размеров наночастиц эффектив-

ность свечения зависит от двух конкурирующих процессов. С одной стороны, с уменьшением размера увеличивается перекрытие волновых функций электрона и дырки, что повышает вероятность излучательной рекомбинации, а с другой — увеличивается роль каналов безызлучательной рекомбинации.

Из вышеприведенного следует, что особенности примесной люминесценции в полупроводниковых нанокристаллах в настоящее время являются недостаточно изученными и их исследования представляют научный и практический интерес. В данной работе представлены результаты исследования люминесценции НК CdS, легированных элементом первой группы — литием.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нанокристаллы сульфида кадмия были синтезированы методом золь-гель технологии [15] из раствора желатины, содержащего соли кадмия и серы (нитрат кадмия, сульфит серы) и, в случае легирования, соль лития (нитрат лития). Концентрация вводимой в раствор соли лития варьировалась в пределах 10^{-4} ч 10^{-1} М. Средний радиус получаемых наночастиц, при выбранных технологических параметрах, оцененный из анализа спектров поглощения [7], составлял 2,5–3 нм. После окончания процесса синтеза раствор, содержащий взвешенные в желатине наночастицы CdS, поливали на стеклянные подложки и высушивали до затвердевания желатинового геля.

Спектр ФЛ нелегированных образцов, представленный на рис. 1 (кривая 1), содержит одну широкую полосу с $\lambda_{\text{макс}} = 650$ нм. Природа этой полосы люминесценции связана с собственными дефектами и её интенсивность зависит от состояния поверхности наночастиц [16, 17].

Введение в реакционный раствор соли лития $LiNO_3$ с наименьшей концентрацией не приводило к изменению спектра свечения. При концентрации же $LiNO_3$, равной 10^{-1} М пленки с НК CdS становились непрозрачными. Было замечено, что при хранении на воздухе эти пленки покрывались влагой, что объяснялось выходом нерастворенного лития на поверхность НК и образованием второй фазы — гидрата лития (LiOH).

Спектр ФЛ легированных нанокристаллов с концентрацией LiNO_3 в растворе равной 10^{-3} и 10^{-2}M представлен на рис.1, соответственно, кривыми 2 и 3. Очевидным становится тот факт, что в спектре ФЛ НК CdS (Li) вклад полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 650$ нм уменьшается и формируется новая полоса свечения, обусловленная литиевыми центрами свечения. Динамика этого процесса подтверждается данными, представленными на рис.2. Здесь, приведены разностные спектры, полученные путем вычитания спектра нелегированных кристаллов из спектров НК CdS (Li) с меньшей (кривая 1) и большей (кривая 1) концентраций.

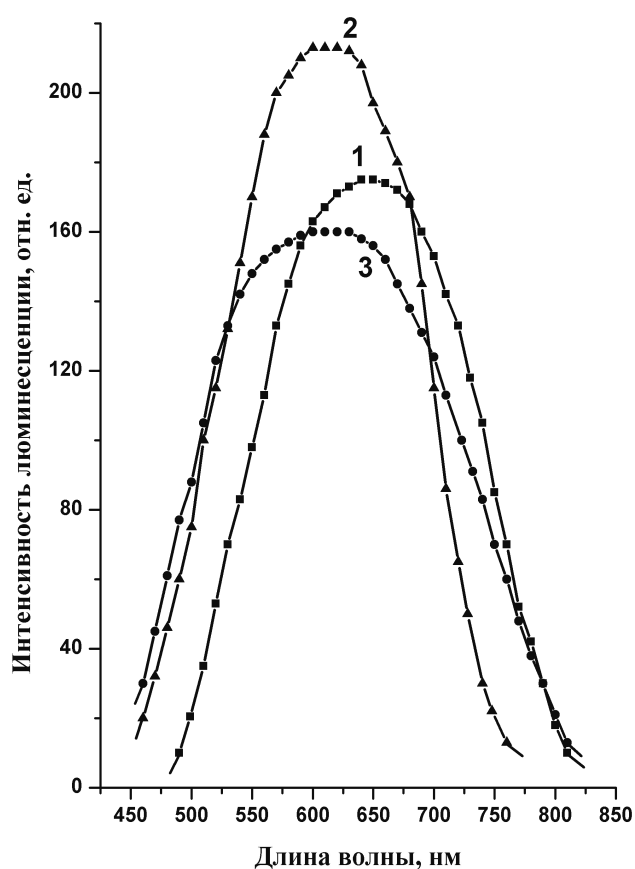


Рис. 1. Спектры ФЛ нелегированных (1) и легированных литием (2,3) НК CdS с концентрацией 10^{-3} (2) M и 10^{-2} (3) M.

Заметно, что с увеличением концентрации лития в спектре ФЛ формируется коротковолновое свечение с $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм, связанное с литием. По аналогии с объёмным сульфидом кадмия центром свечения литиевой полосы свечения может являться дефект замещения — Li_{Cd} , который имеет акцепторную природу. Ширина запрещенной зоны НК CdS (Li), оцененная из спектров поглощения, равна 2.8

эВ. Исходя из этого, центр свечения Li_{Cd} является глубоким с энергией активации равной $\approx 0,4$ эВ.

Таким образом, люминесценция НК CdS (Li) с $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм обусловлена рекомбинацией свободного или захваченного электрона с дыркой на глубоком акцепторном центре.

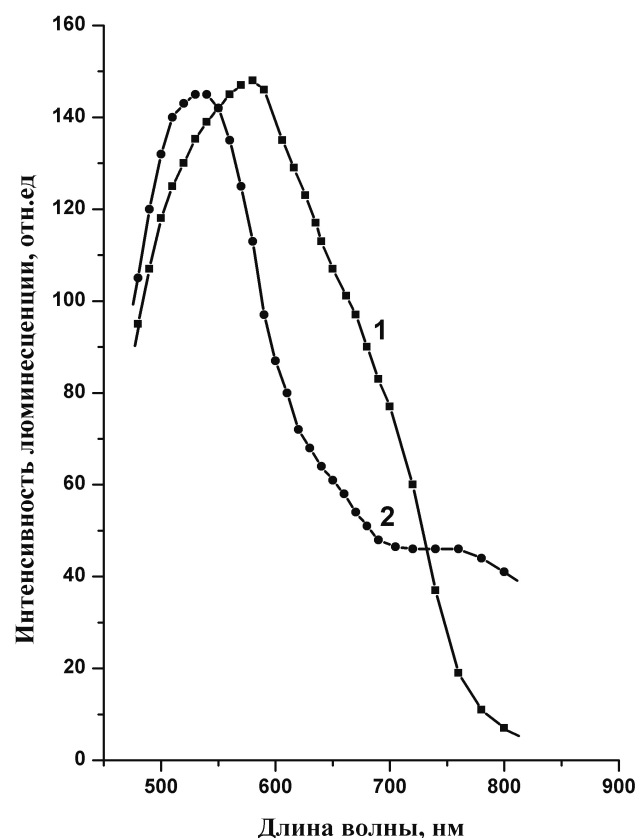


Рис. 2. Разностные спектры, полученные путем вычитания спектра нелегированных кристаллов из спектров НК CdS (Li) с концентрацией LiNO_3 в растворе 10^{-3} M(1) и 10^{-2} M (2).

Характерно, что интенсивность ФЛ пленок CdS (Li) со временем уменьшается, что связано с высокой подвижностью ионов лития. Увеличить интенсивность и стабильность свечения легированных НК CdS можно за счет введения примесей, являющихся мелкими донорами в сульфиде кадмия. Известно, что мелкие донорные и глубокие акцепторные центры образуют донорно-акцепторные пары с большой вероятностью донорно-акцепторной рекомбинации. В нанокристаллах это становится наиболее эффективным, так как с уменьшением их размеров перекрытие волновых функций донора и акцептора увеличивается. Наиболее подходящими донорами, образующими в соединениях A_2B_6 мелкие донорные центры являются атомы

металла алюминия. В связи с этим мы ввели в реакционный раствор соль алюминия с концентрацией на порядок меньшей концентрации нитрата лития. Экспериментальные результаты полученных образцов показали, что энергетическое положение литиевой полосы ФЛ не изменилось, в то же время интенсивность люминесценции увеличилась в несколько раз. Аналогичный эффект наблюдался авторами работы [18], в которой сообщалось об улучшении люминесценции нанокристаллов ZnO в видимой области спектра при совместном легировании их атомами лития и алюминия. За счет кулоновского взаимодействия между литиевыми и алюминиевыми центрами происходит замедление миграции лития, вследствие чего уменьшаются деградационные процессы.

Заклучение

При легировании нанокристаллов сульфида кадмия в процессе синтеза атомами металла лития образуются центры акцепторного типа, которые участвуют в рекомбинации с излучением полосы, локализованной у $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм. Введение в сульфид кадмия донорной примеси — алюминия способствует увеличению интенсивности люминесценции и улучшению её стабильности.

Список литературы

1. Alivisatos A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductors Nanocrystals. // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P.13226–13239
2. Firth A. V., Haggata S. W., Khanna P. K., Williams S. I., Allen J. W., Magonnis S. W., Samuel D. W. and Cole-Hamilton P. I. // J. Lumin. — 2004. — Vol.109. — P.169–172
3. Ito Y, Matsuda K. and Kanemitsu Y. Photoluminescence intermittency in single CdSe nanoparticles: Environment dependence. // J. Lumin., 128(2008)868–870
4. Winker V., Eich D., Chen Z. H., Fink R., Kuekarani S. K. and Umbach E. Detailed investigation of CdS nanoparticles surfaces by high-resolution photoelectron spectroscopy. // Chem. Phys. Letters. — 1999. — Vol. 306 — P.95–102
5. Воронцова М. М., Малущин Н. В., Скобеева В. М., Смынтына В. А. Оптические и люминесцентные свойства нанокристаллов сульфида кадмия. // Научн. Сб. Фотоэлектроника — 2002. — № 11 — С.104–105.
6. Воронцова М. М., Скобеева В. М., Смынтина В. А. Оптичні властивості наночастинок сульфиду кадмію у стабілізуючих розчинах. // Журнал фізичних досліджень — 2004. — Т.8, — С. 89–92.
7. 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 // ЖПС — 2008. — Т.75, — С. 556–562.
8. Kanemitsu Y., Ishizumi A. // J. Lumin., — 2006. — Т.119–120. — P. 161–166.
9. Yousefi M. H., Khosravi A. A., Rahimi K., and Nazesh A. Comparing the Luminescence of ZnSe:Mn/CdS:Mn quantum dots. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. — 2009. — Т.45. — P.10602–10612.
10. Argawal B. K., Agrawal S. Ag-intro study of doped nanostructures-Mn-doped ultrathin ZnS films. // Physica E. — 2005. — Vol.30. — P.7–12
11. Агекян. В. Ф. Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых материалах типа II-VI. // ФТТ. — 2002. — № 11. — С.1921–1939
12. Yang P., Lii M., Xu D., Yuan D., Song C., Liu S., Cheng X. // Optical Materials — 2003. — Vol.24 — P. 497–502.
13. Okamoto S., Koboyashi M., Konemitsu Y. and Kushida T. // Phys. Stat. Sol. (b). — 2002. — № 1 — P.481–484
14. A. A. Bol, R. Beek, J. Ferwerda, A. Mejerink. // J. Phys. Chem. Solids. — 2003. — Vol. 64 — P. 247–253
15. Скобеева В. М., Смынтина В. А., Малущин Н. В. Спосіб одержання наночастинок сульфиду кадмію для люмінофорів. // Патент України № 29893(2008)
16. Smyntyna V., V. Skobeeva, N. Malushin. The nature of emission centers in CdS nanocrystals. // Journal of Radiation Measurements. — 2007. — Vol. 42. — P. 693–696.
17. V. Smyntyna, Skobeeva V., Malushin N.. The influence of illumination on the luminescence properties of gelatine-stabilized CdS nanocrystals // Materials of the meeting «Clusters and nanostructured materials». Uzhgorod — ‘Karpaty’, Ukraine, 9–12 October, 2006, pp.203–204.
18. Nayak I., Kimura S., Nozaki S. // J. Lumin. — 2009. — Vol.129. — P. 12–16