

© 2011 р. Головацький В.А.<sup>1</sup>, Федів В.І.<sup>2</sup>, Франків І.Б.<sup>1</sup>,  
Рудько Г.Ю.<sup>3</sup>, Савчук А.Й.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

<sup>2</sup>Буковинський державний медичний університет, Чернівці

<sup>3</sup>Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАНУ, Київ

## ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ І ПОВЕРХНЕВИХ ЗАРЯДІВ КВАНТОВОЇ ТОЧКИ CdS:Mn НА ПОТЕНЦІАЛЬНУ ЕНЕРГІЮ КВАЗІЧАСТИНОК І СПЕКТР ВИПРОМІНЮВАННЯ

Досліджено вплив зарядженої поверхні колоїдних квантових точок на спектри люмінесценції. Змодельовано розподіл зарядів на поверхні квантової точки і розраховано розподіл потенціальної енергії електрона і дірки у залежності від густини поверхневих зарядів. Проаналізовано можливість використання напівпровідникових квантових точок із органічною оболонкою як люмінесцентних сенсорів оточуючого їх середовища.

**Ключові слова:** квантова точка, екситон, фотолюмінесценція, поверхневий заряд.

Исследовано влияние заряженной поверхности коллоидных квантовых точек на спектры люминесценции. Смоделировано распределение зарядов на поверхности квантовой точки и рассчитана потенциальная энергия электрона и дырки в зависимости от плотности поверхностных зарядов. Проанализирована возможность использования полупроводниковых квантовых точек с органической оболочкой как люминесцентных сенсоров окружающей их среды.

**Ключевые слова:** квантовая точка, экситон, фотолюминесценция, поверхностный заряд.

The influence of the charged surface of colloidal quantum dots on the spectrum of luminescence is investigated. Modelled distribution of charges on the quantum dots surface and calculated an electron and a hole potential energy, depending on the density of surface charges. The possibility of using semiconductor quantum dots with an organic shell as fluorescent sensors of the environment is analysed.

**Keywords:** quantum dot, exciton, photoluminescence, surface charge.

Напівпровідникові квантові точки розмірами 2–7 нм співрозмірні з біологічними макромолекулами, що дозволяє на основі колоїдних напівпровідникових нанокристалів створювати біосенсори і флюоресцентні маркери. Відомо, що стан поверхні нанокристалів суттєво впливає на їх люмінесцентні властивості. Покриття поверхні квантових точок органічними молекулами забезпечує пасивацію поверхневих дефектів, стабілізацію колоїдних розчинів нанокристалів, впливає на зарядовий стан поверхні і зберігає квантово-розмірні ефекти, внаслідок ізоляції нанокристалів [1,2]. Важливо, що зарядовий стан поверхні колоїдних напівпровідникових нанокристалів можна регулювати як у процесі, так і після синтезу, що надає широкі можливості для впливу на

величину поверхневого заряду.

Нами досліджується вплив поверхневого заряду на потенціальну енергію і спектри квазічастинок у квантовій точці і вивчається можливість використання таких наносистем як сенсорів оточуючого середовища.

Розглядається точковий заряд, розміщений зовні квантової точки CdS:Mn. Рівняння Шредінгера для такої системи має такий вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \frac{1}{\mu(r)} \vec{\nabla} \Psi_{nl}(\vec{r}) + [U(\vec{r}) - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r} - \vec{r}_0|}] \Psi_{nl}(\vec{r}) = E_{nl}^+ \Psi_{nl}(\vec{r}), \quad (1)$$

$$\mu(\vec{r}) = \begin{cases} m_0, & r \leq 0, \\ m_1, & r > R, \end{cases} \quad U(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & r \leq 0, \\ V_0, & r > R. \end{cases} \quad (2)$$

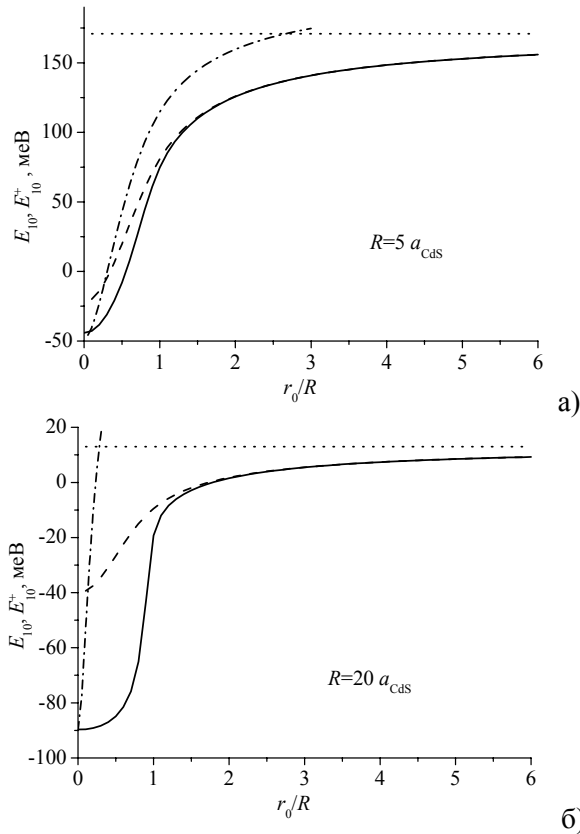


Рис. 1. Залежність основного стану електрона у КТ CdS/SiO<sub>2</sub> від положення донорної домішки: варіаційний метод – суцільна лінія, T31 – штрихова лінія, T32 – штрих-пунктирна лінія, без домішки – точкова лінія.  $R=5 a_{\text{CdS}}$  (а),  $R=20 a_{\text{CdS}}$  (б).

Варіаційним методом і методами теорії збурень у рамках наближення ефективної маси розраховано енергію основного стану електрона залежно від положення заряду. Результати розрахунків наведено на рис.1.

Із рис.1 видно, що максимальний зсув основного рівня електрона відбувається внаслідок його взаємодії з донорною домішкою, поміщеною у центрі КТ. По мірі віддалення домішки від центра КТ енергія основного стану зміщується у високоенергетичну область спектру. Якщо домішка, розміщена зовні КТ, енергія кулонівського притягання менша за енергію розмірного квантування. У цьому випадку результати, отримані у рамках теорії збурень, з високою точністю збігаються з результатами варіаційного методу. Така збіжність проявляється тим краще, чим менші розміри квантової точки, оскільки при зменшенні розмірів КТ

зростає потенціальна енергія розмірного квантування, а кулонівську взаємодію можна вважати збуренням до основного гамільтоніану. Розрахунки показують, що зсув основного рівня дірки при взаємодії із зовнішнім додатним зарядом близький за величиною до електронного зсуву, в результаті чого наявність зовнішньої домішки мало впливає на енергію основного стану екситона, збудженого у КТ.

Для випадку великої кількості зарядів рівномірно розташованих на поверхні КТ виконано дослідження можливості заміни сумарного потенціалу цих зарядів на потенціал рівномірно зарядженої сфери

Розподіл поверхневих зарядів моделювався наступним чином. Окремі точкові заряди розміщувались рівномірно на поверхні сфери. Для цього їх координати визначались за координатами вершин правильних багатогранників, вписаних у сферу. Потенціальна енергія квазічастинки (електрона або дірки) визначалась за формулою:

$$V_{e,h}(\vec{r}) = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}, \quad (3)$$

де  $\vec{r}_i$  - координата  $i$ -го точкового заряду, розташованого на поверхні квантової точки,  $N$  – загальна кількість точкових зарядів.

Показано, що у випадку  $N > 12$  для розрахунку потенціальної енергії квазічастинки точкові заряди можна замінити поверхневим зарядом густиною

$$\sigma = \pm \frac{Ne}{4\pi a^2}, \quad (4)$$

рівномірно розподіленим по сфері радіуса  $a$ . Потенціал рівномірно зарядженої сфери постійний всередині і має кулонівський вигляд за межами сфери (рис.2). У випадку від'ємного поверхневого заряду для електрона у квантовій точці створюється потенціальна яма зі скінченною товщиною стінок. У випадку високих енергій, електрон може тунелювати у зовнішнє середовище, що повинно супроводжуватись збільшенням ширини спектральних смуг.

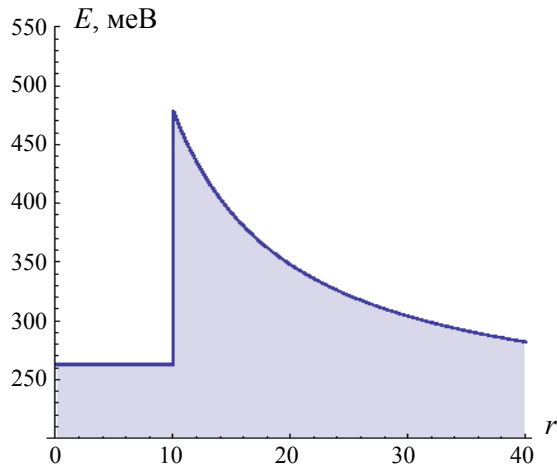


Рис. 2. Схема потенціальної енергії електрона в КТ з від'ємно зарядженою поверхнею.

Нанокристали CdS:Mn отримували методом хімічного синтезу при кімнатній температурі з використанням прекурсорів хімічно чистих сульфідів натрію і хлоридів кадмію й мангану. Синтез відбувався у 5% водному розчині ПВС, який відіграв роль стабілізуючого агента. Фізико-хімічні властивості нанокристалів регулювали зміною концентрації прекурсорів ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$ М) і зміною значень рН середовища (4-6). Синтез відбувався за умови надлишку іонів  $\text{Cd}^{2+}$ . Плівки нанокомпозиту ПВС/нанокристали CdS:Mn формували методом адсорбційного висушування при температурі 18°C.

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) вимірювали на установці, базовими елементами якої були монохроматор МДР-23 зі спектральною роздільною здатністю 0,5 нм і джерело випромінювання з довжиною хвилі 375 нм. Температура вимірювань 300 К.

Зміну ФЛ спектрів оцінювали за трьома основними характеристиками: напівширина, відношення інтенсивностей ФЛ смуг, енергетичне положення ФЛ смуг.

Аналіз експериментальних даних, наведених на рис.3,4, свідчить про те, що одним із факторів, який впливає на характер змін ФЛ спектрів (зокрема, напівширини фотолюмінесцентної смуги) можливо є зміна зарядового стану поверхні колоїдних нанокристалів CdS:Mn. Оскільки, синтез проводили при надлишку іонів  $\text{Cd}^{2+}$ , то згідно теоретичних положень [3], отримувані нанокрис-

тали матимуть позитивний заряд, що сприяє їх електростатичній взаємодії з негативними іонами. Зміна зарядового стану поверхні досягалася двома способами: зміною концентрації іонів  $\text{OH}^-$  і зміною концентрації іонів  $\text{S}^{2-}$ . Зокрема, концентрація іонів  $\text{OH}^-$  змінювалася від  $1 \cdot 10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup> (при рН 4) до  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup> (при рН 6), а концентрація іонів  $\text{S}^{2-}$  – від  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> до  $0,5 \times 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup>.

Як видно з рис.3,4, при зростанні негативного заряду на поверхні нанокристалу спостерігається розширення фотолюмінесцентних смуг, що є наслідком тунелювання електрона у зовнішнє середовище.

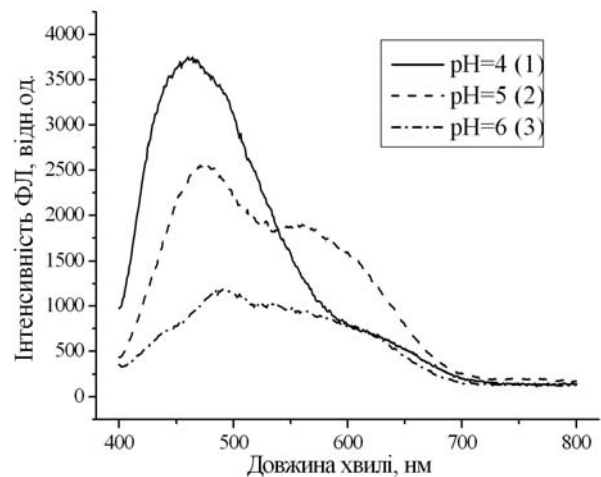


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції наноккомпозитів ПВС/ нанокристали CdS:Mn. Концентрація  $\text{Na}_2\text{S}$   $0,5 \cdot 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup>.

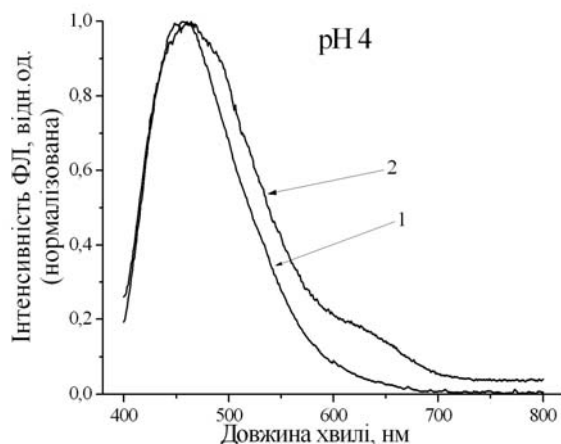


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції наноккомпозитів ПВС/нанокристали CdS:Mn при концентрації  $\text{Na}_2\text{S}$ : 1 –  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>, 2 –  $0,5 \cdot 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup>.

### Висновок

Зовнішній точковий заряд мало впливає на екситонний спектр КТ. У випадку від'ємного поверхневого заряду для електрона у квантовій точці створюється потенціальна яма зі скінченною товщиною стінок. При високих енергіях електрон може тунелювати у зовнішнє середовище, що супроводжується збільшенням ширини спектральних смуг. Це підтверджується експериментально встановленою зміною величини напівширини фотолюмінесцентних смуг при підвищенні концентрації негативних іонів на поверхні нанокристалу, і пояснюється впливом зарядового стану поверхні нанокристалів на розширення фотолюмінесцентних смуг.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Somers R.C., Bawendi M.G., Nocera D.G. CdSe nanocrystal based chem-/bio sensors // Chem. Soc. Rev. – 2007. – **36**. – P.579-591.
2. Michalet X., Pinaud F., Lacosteand T.D. et all. Properties of fluorescent semiconductor nanocrystals and their application to biological labeling // Single Mol.2. – 2001. – **4**. – P.261-276.
3. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. – 1998. – **58(2)**. – С.169-177.