

©2012 р. А.Й. Савчук, В.В. Маковій

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ КОЛОЇДНИХ НАНОЧАСТИНОК CdS ДОМІШКОЮ Mn НА СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНІСЦЕНЦІЇ

Наведено результати досліджень впливу магнітної домішки Mn на спектри фотолюмінесценції колоїдних наночастинок CdS в матриці полівінілового спирту. У видимій області спектру виявлена смуга, енергетичне положення і інтенсивність випромінювання якої залежить від концентрації Mn.

Ключові слова: фотолюмінесценція, колоїд, наночастинки, CdS, Cd_{1-x}Mn_xS.

Представлены результаты исследований влияния магнитной примеси Mn на спектры фотолюминесценции коллоидных наночастиц CdS в матрице поливинилового спирта. В видимой области спектра обнаружена полоса, энергетическое положение и интенсивность излучения которой зависят от концентрации Mn.

Ключевые слова: фотолюминесценция, коллоид, наночастицы, CdS, Cd_{1-x}Mn_xS.

The results of studies of magnetic Mn impurities on the photoluminescence spectra of colloidal CdS nanoparticles in the matrix of polyvinylalcohol (PVA) are presented in this article. In the visible range of spectrum the band was detected, for which the energy position and intensity radiation depends on the concentration of Mn.

Keywords: Photoluminescence, colloid, nanoparticles, CdS, Cd_{1-x}Mn_xS.

Дослідження низькорозмірних напівпровідникових структур викликає значний інтерес у зв'язку з можливістю застосування даних структур для створення нових матеріалів спінтроніки, оптоелектроніки та біомедицини. В основному для одержання досконалих напівпровідникових наноструктур застосовуються складні й дорогі методи, такі як молекулярно-променева епітаксія, електронно-променева епітаксія й фотолітографія. Поряд із цими існують простіші і дешевші методи одержання наноструктур, наприклад, метод колоїдної хімії.

Одним з перших і найбільш вивчених напівпровідникових наноматеріалів є CdS. Однак, технології легування наночастинок CdS, присвячена значно менша кількість робіт [1-3]. Тому, на сьогоднішній день залишається відкритим питання про легування наночастинок і детальне дослідження особливостей легування наночастинок у процесі їх хімічного синтезу є актуальним і перспективним. Автори [4], розглядаючи одну з теорій механізму легування, перед-

бачають можливість адсорбції легуючої домішки на поверхні наночастинок під час її росту, з подальшим її впровадженням у кристалічну структуру наночастинок.

У наночастинках міжзонна і екситонна люмінесценція спостерігається тільки при пригніченні процесів поверхневої рекомбінації, що досягається за рахунок додаткових технологічних прийомів. Водночас домішкові атоми лужних металів, займаючи місця іонів кадмію у ґратці і на поверхні, будуть блокувати канали безвипромінювальних рекомбінацій.

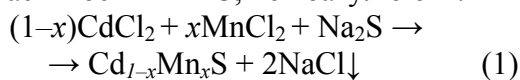
Нами методом фотолюмінісцентної спектроскопії досліджено вплив легуючої домішки Mn на властивості колоїдних наночастинок CdS.

Методика експерименту

Синтез сульфід кадмію CdS легуваного марганцем Mn проводився з використанням вихідних реагентів – прекурсорів: хлорид кадмію (CdCl₂·2H₂O), хлорид марганцю (MnCl₂·2H₂O), сульфід натрію (Na₂S·9H₂O)

марки «ХЧ» та «ОСЧ». Молярну концентрацію реагентів змінювали в межах (10^{-4} – 10^{-2}) М.

У водний розчин полівінілового спирту (ПВС) з концентрацією 2,5–7 %, який готували шляхом розчинення відповідних наважок у бідистильованій воді при 90°C, вливали водний розчин CdCl_2 та MnCl_2 і при безперервному перемішуванні при кімнатній температурі додавали водний розчин Na_2S . У результаті хімічної реакції між CdCl_2 і Na_2S у водному розчині ПВС утворювалися наночастинок сульфід кадмію леговані марганцем $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, які, завдяки стабілізуючим властивостям ПВС, не коагулюють:



Значення рН середовища змінювалося в межах від 3 до 5.

Візуально колоїдний розчин при проведенні таких операцій набував забарвлення від прозорого до світло-жовтого.

Одержаний колоїдний розчин після висушування на сапфіровій пластинці при температурі 40°C формувалася тверда плівка (нанокомпозит).

Середній радіус одержаних колоїдних наночастинок, при вибраних технологічних па-

раметрах, становив 2,5–3 нм.

Леговані марганцем нанокристали CdS, як правило, вивчаються через їхні люмінесцентні і магнітні властивості.

Люмінесцентний моніторинг росту наночастинок проводили на установці наведеній на рис. 1 при гелієвих температурах, функціональними елементами якої були монохроматор МДР-23 із змінними дифракційними ґратками в діапазоні довжин хвиль 200÷2200 нм і джерело ультрафіолетового випромінювання (з довжиною хвилі 375 нм).

Результати експерименту та їх обговорення

Загальний вид спектрів фотолюмінесценції для зразків наночастинок CdMnS при різному співвідношенні іонів Cd^{2+} і Mn^{2+} у широкій області довжин хвиль наведено на рис. 2.

На спектральній залежності спостерігаються дві широкі смуги фотолюмінесценції. Смуга у межах $\lambda=510$ нм відповідає міжзонній рекомбінації у CdS. Природа іншої смуги з $\lambda=640$ нм є суперпозицією двох механізмів: з одного боку пов'язана із власними дефектами наночастинок CdS й залежить від стану їх поверхні, а з іншого – викликана іонами Mn^{2+} .

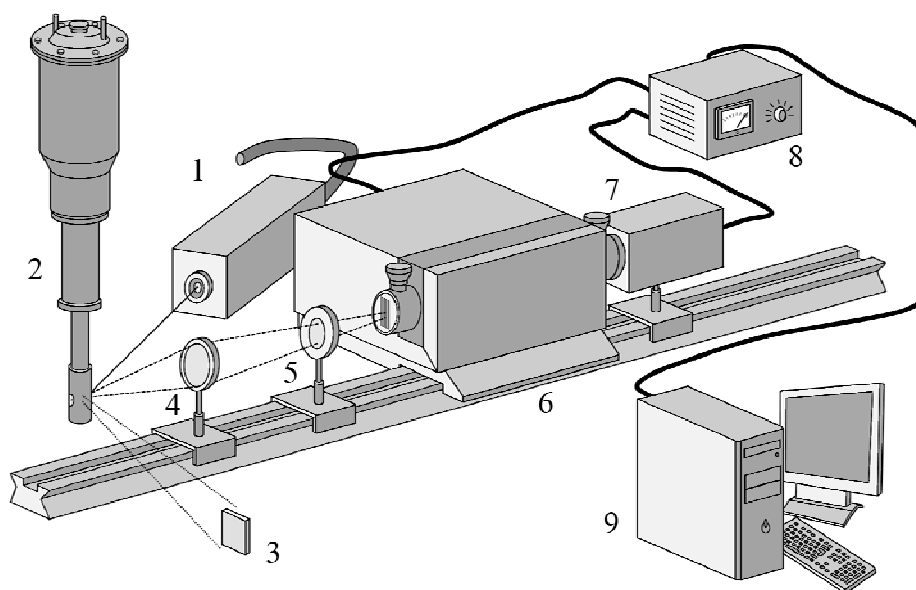


Рис. 1. Блок-схема установки для фотолюмінесцентних досліджень: 1 – джерело збуджуючого випромінювання; 2 – гелієвий криостат; 3 – зразок; 4 – лінза; 5 – відрізаючий світлофільтр; 6 – монохроматор МДР-23; 7 – ФЕП-79; 8 – блок керування монохроматором і оцифровки сигналу; 9 – комп'ютер.

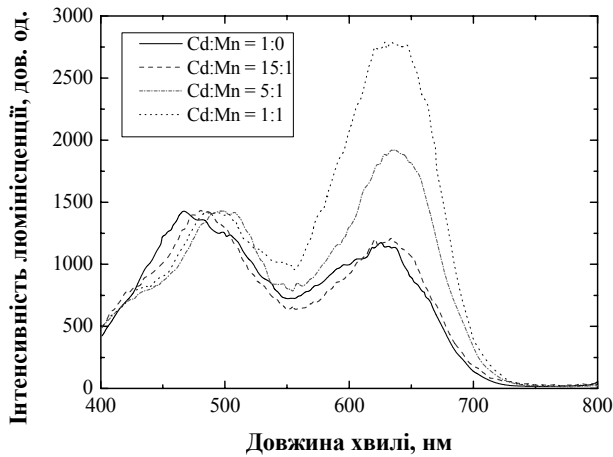


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції наночастинок CdS:Mn у ПВС матриці при температурі рідкого гелію для зразків з різним співвідношенням Cd:Mn.

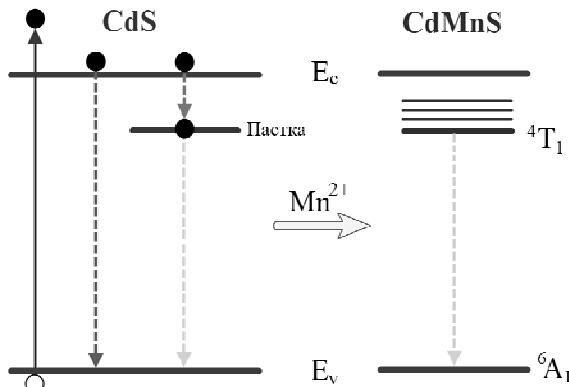


Рис. 3. Схема фотолюмінесценції нанокристалів CdS та CdMnS.

Світлове екситонне випромінювання від наночастинок CdS можливе завдяки процесу рекомбінації носіїв заряду, яке отримується більш високим енергетичним поглинанням фотонів від джерела первинного випромінювання (рис. 3). Різний спектр люмінесценції можна отримати змінивши кристалічні розміри наночастинок і їх відповідного легування [5].

Легованим наночастинкам $Cd_{1-x}Mn_xS$ притаманна характеристична внутріцентрова люмінесценція домішки Mn^{2+} у двохзарядовому стані. Іони Mn^{2+} утворюють пастки для збуджених електронів напівпровідника, і забезпечують вузькі спектри люмінесценції через рекомбінацію електронів і дірок (рис. 3), тобто фотолюмінесценція Mn^{2+} викликана переходом від першого збудженого стану 4T_1 до основного стану 6A_1 .

Квантовий вихід люмінесценції збільшуватиметься як результат більшої взаємодії між електроном і діркою наночастинок з обмеженими d -рівнями легуючої речовини [6].

У нашому випадку поетапне збільшення вмісту іонів Mn^{2+} , по відношенню до Cd^{2+} в колоїдному розчині, спричиняло до зростання інтенсивності фотолюмінесценції (рис.2.), проте не спостерігається значної зміни положення її енергії.

Вплив Mn^{2+} на властивості наночастинок CdS й контроль за їх розміром і оптичними властивостями усе ще залишається проблемою.

Висновки

1. Леговані марганцем наночастинок $Cd_{1-x}Mn_xS$ вирощені за допомогою методу колоїдної хімії.

2. При легуванні в процесі синтезу атомами Mn утворюються рекомбінаційні центри, які беруть участь у рекомбінації з випромінюванням смуги, локалізованої при $\lambda=640$ нм.

3. Збільшення вмісту іонів Mn^{2+} у наночастинках $Cd_{1-x}Mn_xS$ сприяє зростанню інтенсивності фотолюмінесценції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kim D., Miyamoto M., Nakayama M. Photoluminescence properties of CdS and CdMnS quantum dots prepared by a reverse-micelle method // Journal of Electron Microscopy. – 2005. – **54**. – P. i31-i34.
2. Barglik-Chory C., Remenyi C., Dem C. Synthesis and characterization of manganese-doped CdS nanoparticles // J. Phys. Chem. – 2003. – No5. – P. 1639-1643.
3. Salimian S., Farjami S. Luminescence Properties of Manganese Doped CdS Nanoparticles under Various Synthesis Conditions // Acta physica polonica A. – 2010. – **118** (4). – P. 633-636.
4. Erwin S.C., Lijun Zu, Haftel M.I. et al. Doping semiconductor nanocrystals // Nature. – 2005. – **436**. – P. 91-94.
5. Ishizumi A., Matsuda K., Saiki T. et al. Photoluminescence properties of single Mn-doped CdS nanocrystals studied by scanning near-field optical microscopy // Appl. Phys. Lett. – 2005. – **87**. – P. 1234-1238.
6. Tripathi B., Singh F., Avasthi D.K. et al. Study of effects of Mn^{2+} in CdS nanocrystals // Physica B. – 2007. – **400**. – P. 70-76.