

ОСОБЛИВОСТІ ФОТОЛЮМІНІСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОЧАСТИНОК CdMnS

В даній статті досліджено вплив марганцю на оптичні властивості наночастинок CdMnS, одержаних колоїдно – хімічним методом із використанням ультразвукової установки. Із спектральних залежностей фотолюмінесценції нанокристалів CdMnS виявлено дві смуги фотолюмінесценції. Встановлено, що короткохвильова смуга відповідає рекомбінації електрон-діркової пари на поверхневих та дефектних станах. Виявлено, що із зростанням вмісту марганцю інтенсивність випромінювання на цих станах збільшується. Довгохвильову смугу фотолюмінесценції можна інтерпретувати, як ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ перехід.

Ключові слова: нанокристали, марганець, фотолюмінесценція, CdMnS.

В данной статье исследовано влияние марганца на оптические свойства наночастиц CdMnS, полученных коллоидно-химическим методом с использованием ультразвуковой установки. Со спектральных зависимостей фотолюминесценции нанокристаллов CdMnS обнаружено две полосы фотолюминесценции. Установлено, что коротковолновая полоса отвечает за рекомбинации электрон-дырочной пары на поверхностных и дефектных состояниях. Обнаружено, что с ростом содержания марганца интенсивность излучения на этих состояниях увеличивается. Длинноволновую полосу фотолюминесценции можно интерпретировать, как ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ переход.

Ключевые слова: нанокристаллы, марганец, фотолюминесценция, CdMnS.

The influence of manganese amount on the optical properties of CdMnS nanoparticles, synthesized by colloidal-chemistry method using ultrasound transducer is searched. The photoluminescence spectra of CdMnS nanocrystals exhibit two emission bands which are attributed to electron-hole pairs recombination via surface/defect states and ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ transitions. It was found, with increasing manganese amount in CdMnS nanoparticles the photoluminescence associated with recombination via surface/defects states is increasing.

Keyword: nanocrystals, manganese, photoluminescence, CdMnS.

Протягом останніх десятиріч інтенсивно досліджуються напівпровідникові нанчастинки, які містять в собі атоми перехідних металів [1]. Найбільш досліджуваним перехідним металом, як у об'ємних кристалах так і у нанокристалах на основі A^2B^6 є марганець.

Відомо, що для наночастинок характерний процес самоочищення [2]. При легуванні наночастинок дуже важливу роль відіграє саме абсорбція домішкових атомів на поверхню [3]. Абсорбційні процеси можуть залежати від параметрів синтезу наночастинок, а також від середовища в яке їх диспергують.

Люмінофори на основі напівпровідникових наночастинок CdMnS є перспективними у використанні їх як флуорисцентних маркерів для біохімічного та біомедичного

застосування [4]. В порівнянні з органічними люмінофорами нанокристали CdMnS характеризуються більшим коефіцієнтом поглинання, високою інтенсивністю випромінювання та фото стабільністю [5].

Існує цілий ряд розроблених фізичних та хімічних методів вирощування напівпровідникових нуль вимірних структур групи A^2B^6 . Серед них широкого застосування набув колоїдно-хімічний метод [6]. Одною із переваг використання цього методу є можливість керування синтезом шляхом варіювання різних факторів таких, як: температура, кислотність середовища, тип і концентрація прекурсорів та стабілізаторів, тривалість реакції із метою отримання потрібних властивостей матеріалу.

В даній роботі наведені результати до-

слідження люмінесцентних властивостей нанокристалів CdMnS, одержаних методом колоїдної хімії. Наведено експериментальні результати спектральної залежності фотолюмінесценції при різному вмісті магнітної домішки.

1. Синтез та оптичні вимірювання

Вихідними реагентами, які використовувались для одержання нанчастинок CdS та CdMnS колоїдно-хімічним методом, були натрію сульфід ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), кадмію хлорид ($\text{CdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), мангану хлорид ($\text{MnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки «ХЧ» та «ОСЧ». Молекулярна концентрація CdCl_2 та MnCl_2 становила $3\cdot 10^{-3}$ М та залишалась незмінною під час синтезу. Молекулярну концентрацію MnCl_2 змінювали в межах $(1-3)\cdot 10^{-3}$ М.

Синтез проводили у водному розчині органічних стабілізаторів при кімнатній температурі. Водні розчини (0,5%) желатину та полфосфату натрію готували шляхом розчинення відповідних наважок у бідистильованій воді при 90°C . Додатково використовували ультразвукову установку LD-265U для запобігання широкого розкиду за розмірами при формуванні наночастинок.

HRTEM зображення отримали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу Tecnai Osiris X-FEG із роздільною здатністю $1,36 \text{ \AA}$ та прискорюючою напругою 60–200 кеВ.

Спектри оптичного поглинання реєструвались за допомогою спектрофотометричної установки, яка включала дифракційний монохроматор МДР-23 зі змінними дифракційними ґратками, фотоелектричні помножувачі для різних спектральних ділянок в діапазоні хвиль (200–1200 нм), комп'ютеризовану систему для реєстрації спектральних залежностей.

Збудження фотолюмінесценції здійснювалось He-Cd лазером з довжиною хвилі $\lambda=325$ нм та номінальною потужністю випромінювання 10 мВт.

2. Результати та їх обговорення

Зображення для наночастинок CdMnS отримане за допомогою трансмісійного

електронного мікроскопу із високою роздільною здатністю представлено на рис.1. Як видно з рис.1 наночастинки мають сферичну форму, середній розмір яких становить 7 нм.

На рис.2 наведено спектри оптичної густини для наночастинок CdMnS (Mn=1–3%) одержаних в межах 280–500нм при кімнатній температурі. Для обох зразків початок власного поглинання зміщений у довгохвильову область. Згідно із теоретичними уявленнями, з міжзонного поглинання світла в нанорозмірних об'єктах сферичної форми така поведінка відповідає наявності квантово-розмірного ефекту.

Як видно із рис.2 значення оптичної густини зростає із збільшення вмісту марганцю в наночастинках CdMnS.

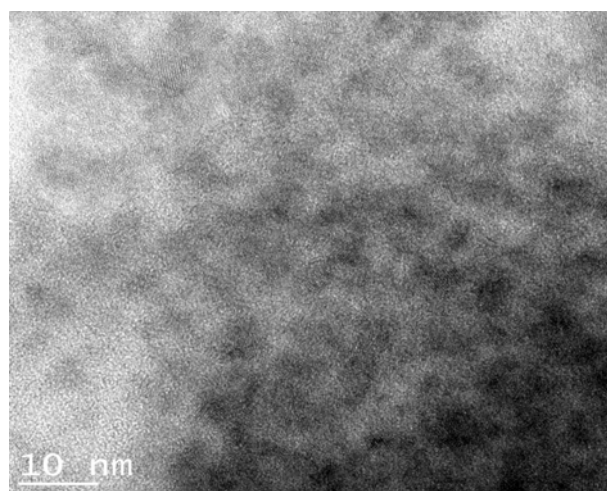


Рис. 1. HRTEM зображення нанокристалів CdMnS (Mn=3%).

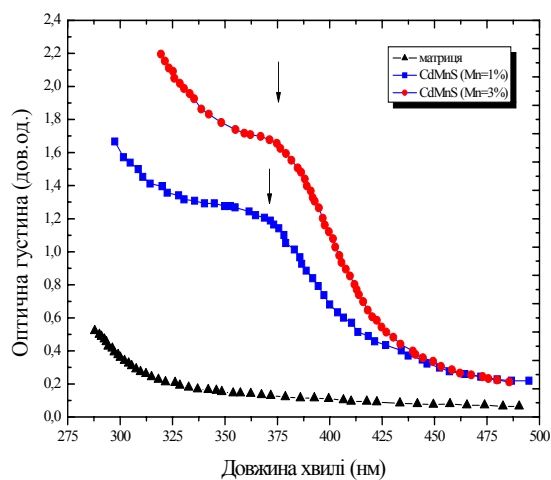


Рис. 2. Спектральна залежність оптичної густини для нанокристалів CdMnS із різним вмістом марганцю.

Це свідчить про те, що під час синтезу при збільшенні кількості $MnCl_2$ у колоїдному розчині, іони марганцю приймають участь у двох процесах: створенні нових наночастинок, або у процесі формування вже створених зародків, який супроводжується збільшенням їх розмірів [7].

Слід відмітити, що під час одержання колоїдних розчинів не здійснювалось центрифугування даних розчинів, але отримані залежності оптичної густини від довжини хвилі носять доволі гострий характер. Така поведінка спектрів оптичної густини зумовлена досить вузьким розкидом за розмірами наночастинок в об'ємі колоїду.

Для наночастинок CdMnS (Mn=3%) спостерігається незначний зсув краю власного поглинання у довгохвильову область. Цей факт свідчить про те, що у наночастинках CdMnS відбуваються прямі переходи між збудженими станами напівпровідника та $3d$ рівнями іонів марганцю[8].

Отже, отримані результати спектрів оптичної густини добре узгоджуються із даними отриманими за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу.

На рис.3 наведено спектральну залежність інтенсивності фотолюмінесценції для наночастинок CdS та CdMnS. Для наночастинок CdS спостерігається широка смуга випромінювання близько 500 нм. Природа цієї смуги пов'язана з глибокими центрами випромінювання і виявляється у нанокристалах з великою концентрацією дефектів, у тому числі і поверхневих [9].

Натомість у спектрах фотолюмінесценції для наночастинок CdMnS поряд із короткохвильовою смугою спостерігається довгохвильова вузька інтенсивна смуга фотолюмінесценції з $\lambda_{max}=590$ нм, природа якої зумовлена внутрішніми переходами марганцю ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ (рис.4).

Однак, при збільшенні вмісту марганцю у наночастинках CdMnS у спектрах фотолюмінесценції, виявлено збільшення інтенсивності короткохвильової смуги випромінювання. Це свідчить, про конкурентну перевагу каналу рекомбінації на поверхневих

або дефектних станах над рекомбінацією на внутрішніх енергетичних рівнях марганцю.

У зв'язку з тим, що концентрація поверхневих станів більша, ніж концентрація рівнів марганцю, збуджені носії заряду будуть знаходитись переважно на поверхневих станах. Так як, енергія деяких поверхневих рівнів близька до енергії збудженого рівня марганцю, то можливий механізм резонансної передачі енергії [10].

Даний механізм призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції на переходах ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ [11,12].

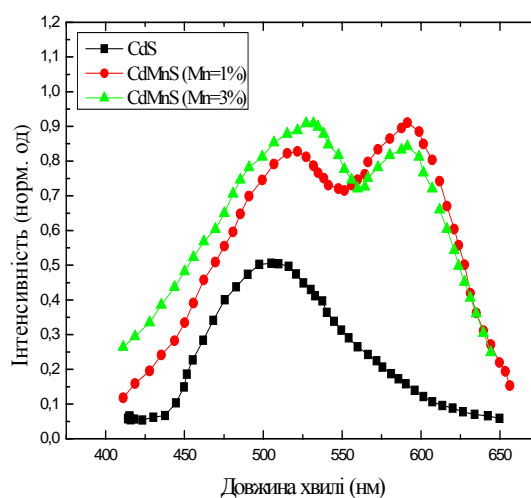


Рис. 3. Спектральна залежність фотолюмінесценції для нанокристалів CdMnS із різним вмістом марганцю.

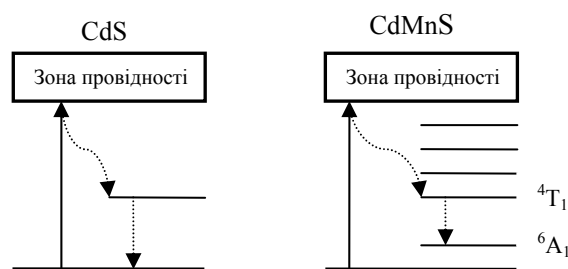


Рис.4 Схема енергетичних рівнів CdS та CdMnS.

Робота виконана в рамках гранта міністерства Освіти і науки України № 0112U002341. Автори також виносять велику подяку проф. М. Парлінській-Войтан за допомогу в проведенні експериментальних досліджень.

Висновки

1. Наночастинки CdS та CdMnS були синтезовані колоїдно-хімічним методом із використанням ультразвукової установки. Визначено, що наночастинки мають сферичну форму і їх середній розмір становить 7 нм.

2. Із спектральних залежностей фотолюмінісценції нанокристалів CdMnS виявлено дві смуги фотолюмінісценції. Було встановлено, що короткохвильова смуга відповідає, рекомбінації електрон – діркової пари на поверхневих або дефектних станах. Із зростанням вмісту марганцю інтенсивність випромінювання на цих станах збільшується.

Довгохвильову смугу фотолюмінісценції можна інтерпретувати, як ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ перехід.

Встановлено, що механізм резонансної передачі енергії призводить до зменшення інтенсивності фотолюмінісценції на внутрішніх переходах марганцю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Norris D.J., Efros A.L., Erwin S.C. Doped nanocrystals // *Science*. – 2008. – **319**. – P. 1776.
2. Savchuk A.I., Stolyarchuk I.D., Savchuk T.A., Smolinsky S.S., Shporta O.A., Shynkura L.M.: Monitoring of incorporation of magnetic ions into II-VI semiconductor nanocrystals by optical and magneto-optical spectroscopy // *Thin Solid Films*. – 2013. – **541**. – P. 79.
3. Erwin C., Lijun Z., Haftel M.I., Efros A.L., Kennedy T.A., Norris D.J.: Doping semiconductor nanocrystals. // *Nature*. – 2005. – **436**. – P. 91.
4. Natalia C. Tansil, Zhiqiang Gao.: Nanoparticles in biomolecular detection // *Nanotoday*. – 2006. – **1**(1). – P. 28.
5. Фреїк Д.М. Напівпровідникові наноматеріали, нанотехнології та нанoeлектроніка // *Прикарпатський вісник НТШ*. – 2008. – **1**(1). – С. 74.
6. Luigi Carbone, P. Davide Cozzoli: Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms // *Nanotoday*. – 2010. – **5**(5). – P. 449.
7. Скобеева В.М., Смынтына В.А., Свиридова О.И., Струц Д.А., Турин А.В. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2008. – **75**(4). – С. 556.
8. Brieler F.J., Froba M., Chen L., Klar P.J., Heimbrot W., Krug von Nidda H.-A., Loidl A. Diluted magnetic semiconductor quantum wires: formation within MCM-41 silica // *Chem. Eur. J*. – 2002. – **81**. – P. 185.
9. Chamarro M.A., Voliotis V., Grousson R., Lavallard P., Gacoin T., Counio G., Boilot J.P., Cases R. Optical properties of Mn-doped CdS nanocrystals // *J. Cryst. Growth*. – 1996. – **159**. – P. 853.
10. Смынтына В.А., Скобеева В.М., Малушин Н.В., Струц Д.А. Влияние примеси марганца на люминисценцию нанокристаллов CdS // *Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори*. – 2012. – **3**(9). – P. 34.
11. Азекян В.Ф., Васильев Н.Н., Серов А.Ю., Филосовов Н.Т., Karczewski G. Экситонная и внутрицентровая люминисценция в структурах с квантовыми ямами $Cd_{0,6}Mn_{0,4}Te/Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ // *ФТТ*. – 2005. – **47**(11). – С. 2074.
12. Kim D., Miyamoto M., Nakayama M. Surface-modification effects on luminescence properties of CdS and CdMnS quantum dots prepared by a reverse-micelle method // *Phys. Stat. Sol.* – 2003. – **4**. – P. 1233.