

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2010 Е.К. Волкова, В.И. Кочубей

Саратовский государственный университет

Поступила в редакцию 11.01.2010

Разработана методика синтеза изолированных наночастиц CdS в растворе ортоксилота. Методами просвечивающей рентгеновской микроскопии и EXAFS показано наличие гексагональной структуры частиц с размером 3 нм. Обнаружено сложное поведение положения края поглощения в спектрах диффузного пропускания и отражения света. Сделан вывод о том, что такое поведение обусловлено одновременным изменением состава образца, размеров и количества наночастиц, а также показателя преломления раствора. Показано, что люминесценция наночастиц связана с наличием дефектов их структуры. Сделан вывод о том, что наиболее вероятными центрами люминесценции являются поверхностные примесно-вакансионные диполи, образованные избытком кадмия в частицах. Ключевые слова: наночастицы, CdS, люминесценция.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется изучению полупроводниковых наночастиц. Они обладают широким спектром поглощения и ярко выраженным узким пиком люминесценции в видимой части спектра. Оптические, электронные и каталитические свойства полупроводниковых наночастиц существенно отличаются от таковых для макрокристаллического вещества и зависят от размера частицы (эффект размерного квантования) [1]. Следовательно, изменяя размеры частиц, можно управлять их оптическими, электрическими и структурными свойствами.

Одной из перспективных областей применения наночастиц в настоящее время является применение полупроводниковых частиц в качестве люминесцентных меток. Преимуществом использования таких частиц является то, что можно менять люминесцентные свойства изменением размера частиц [2]. При этом смещается положение края поглощения, но всегда можно выбрать длину волны, на которой возбуждается люминесценция частиц любых размеров и, следовательно, любого цвета. Это дает возможность регистрации цветового распределения частиц по объекту.

При наличии анизотропии, одним из применений наночастиц может быть их использование для генерации второй гармоники излучения, например, в ИК визуализаторах. Для таких применений необходим синтез наночастиц, например, с гексагональной структурой. В качестве таких частиц нами выбран сульфид кадмия (рис. 1).

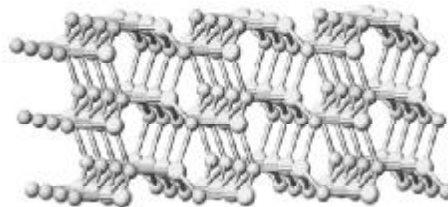


Рис. 1. Структура CdS hex

Метод синтеза может существенно влиять на атомную структуру наночастиц сульфида кадмия. Многочисленные рентгенографические исследования структуры частиц сульфида кадмия показали, что можно выделить два основных типа [3]:

1. пленка или порошок сульфида кадмия представляет собой смесь кристаллитов или доменов кубической и гексагональной фаз;
2. структура частиц сульфида кадмия не является кристаллической структурой вюрцита или сфалерита, а представляет собой неупорядоченную плотноупакованную (так называемую политипную) структуру.

Цель данной работы - синтез изолированных люминесцирующих наночастиц сульфида кадмия в растворе и исследование динамики их роста, структуры и оптических характеристик.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения свободных наночастиц CdS малого размера осуществлялся синтез при термическом нагреве из пивалата кадмия и элементарной серы растворенных в ортоксилоте. Для этого отмеряли нужные объемы растворов $\text{Cd}(\text{piv})_2$ и S и при 120 °C нагревали в термоста-

Волкова Елена Константиновна, студент.

E-mail: ekvolkova87@rambler.ru.

Кочубей Вячеслав Иванович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и биофотоники. E-mail: kochubey@optics.sgu.ru.

те. Наночастицы синтезировались в течение 3 часов 45 минут, с отбором проб через каждые 15 минут. В результате раствор из практически бесцветного стал желтым, что свидетельствует о поглощении CdS в синей области спектра.

Структура наночастиц сульфида кадмия характеризовались методом EXAFS. Спектры снимались на станции EXAFS спектроскопии накопителя VEPP-3 Сибирского центра синхротронного излучения (Новосибирск, Россия). Пучок монохроматизировался двойным кремниевым кристалл-монохроматором без фильтрации третьего порядка. Регистрация проводилась при помощи двух ионизационных камер при температуре жидкого азота. Обработка спектров и нелинейная подгонка модели выполнялись с использованием стандартной программы "Viper".

Для получения изображений наноразмерных частиц в образцах и изучения их формы применялся просвечивающий электронный микроскоп JEM-2010 фирмы JEOL (Япония).

Для изучения динамики синтеза частиц и их свойств регистрировались спектры диффузного поглощения и отражения при помощи спектрофотометра Lambda 950, Perkin Elmer, с использованием интегрирующей сферы. Спектры люминесценции и возбуждения получали при помощи спектрофлуориметра LS55, Perkin Elmer с коррекцией на мощность возбуждающего излучения и спектральную чувствительность прибора. Для эксперимента использовались кюветы LiF с толщиной 10 мкм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для микроскопии и EXAFS, ввиду малости концентрации полученных наночастиц CdS, полученные наночастицы высаживались на оксидный носитель в качестве которого использовался Al_2O_3 . Анализ спектров EXAFS показал, что

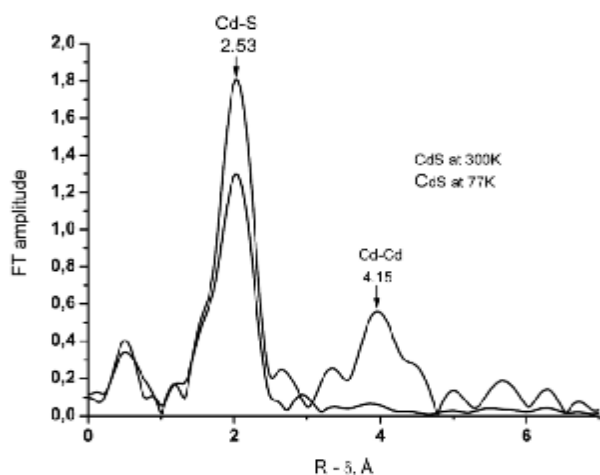


Рис. 2. Положение пиков от двух координационных сфер по спектрам EXAFS

CdS нанесенный на Al_2O_3 имеет упорядоченную структуру. Из положений пиков на кривой модуля Фурье-трансформанты спектра EXAFS (рис. 2) можно сделать предположение о формировании гексагональной пространственной структуры.

Так как расстояния до первых координационных сфер у гексагональной и кубической структур CdS одинаковы в пределах разрешения метода, для определения типа решетки необходима дополнительная информация. В данном случае такую информацию могут дать изображения образца, полученные с помощью электронного микроскопа (рис. 3). Анализ изображений показывает, что наночастицы имеют плоскую форму и видны в виде темных черточек на границах гранул носителя. Размер частиц составляет 3-5 нм. Толщина пластинок CdS намного меньше поперечных размеров, поэтому наночастицы, лежащие в плоскости изображения не видны из-за малого контраста.

Так как для кубических структур скорости роста частицы по различным граням одинакова, такие наночастицы растут кубической или сферической формы. Плоские или столбчатые частицы характерны для гексагональной решетки. Следовательно, комплексный анализ данных микроскопии и EXAFS позволяет сделать вывод о том, что синтезированные нами наночастицы имеют гексагональную структуру и анизотропны при размере по широкой стороне 3-5 нм.

Изучение динамики синтеза частиц и их свойства осуществлялось по спектрам диффузного поглощения и отражения (рис. 4,5). Спектры не корректировались на френелевское отражение на границах ввиду того, что изменение показателя раствора имеет сложный характер при изменении концентраций реагентов.

Анализ полученных зависимостей показал следующее: для спектров диффузного пропуска-

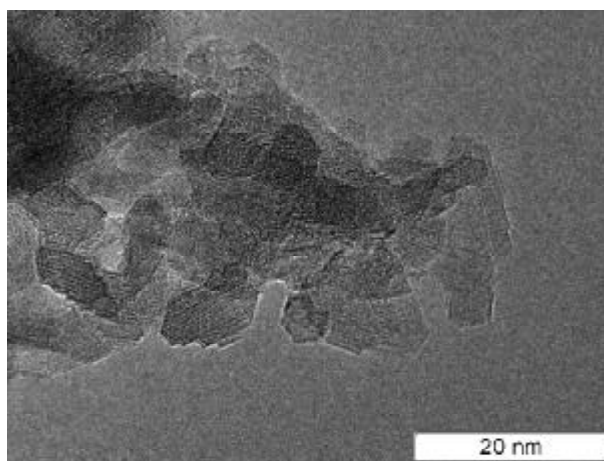


Рис. 3. Микротопографические изображения образца CdS

ния происходит смещение края поглощения раствора в коротковолновую область при временах синтеза до 90 мин. Затем наблюдается постепенное смещение края в длинноволновую область. В области сильного поглощения вклад рассеянного сигнала мал, поэтому смещения вызваны только изменением поглощения компонент раствора. Смещение в коротковолновую область можно объяснить уменьшением концентрации серы, имеющей резкое увеличение коэффициента поглощения в области 300-320 нм. Смещение в длинноволновую область по мере увеличения времени синтеза обусловлено ростом размера наночастиц. Максимальный размер, определенный по формуле Брюса [4,5]:

$$\Delta E = E - E^{bulk} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,786e^2}{\epsilon R} - \frac{0,248e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right]$$

составил величину порядка 3 нм, что хорошо согласуется с данными микроскопии. Поведение спектров отражения более сложно, даже в области 400-500 нм, в которой поглощение практически отсутствует и сигнал определяется только релеевским рассеянием на наночастицах. В спектрах отсутствует монотонность зависимости от времени синтеза. Возможной причиной этого может быть одновременное изменение размеров, концентрации частиц и показателя преломления среды.

В спектрах люминесценции (рис. 6) наблюдается две изолированных полосы: с максимумом на 440 нм при возбуждении в области 376 нм; и с максимумом на 550 нм при возбуждении в области 528 нм. Из анализа экспериментальных и литературных данных можно сделать вывод, что коротковолновая люминесценция является люминесценцией раствора, а длинноволновая – люминесценцией наночастиц CdS.

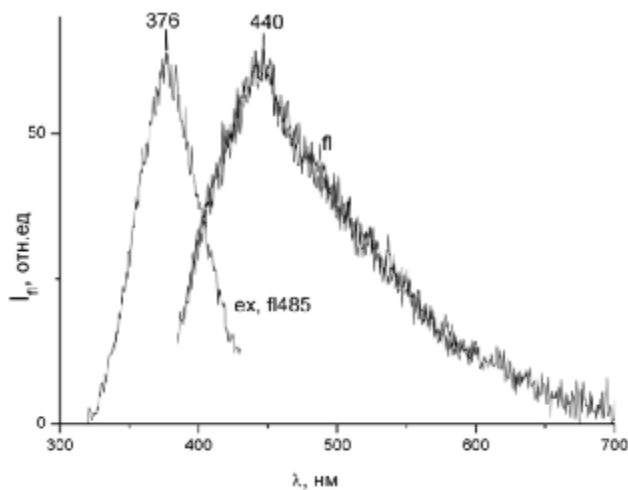


Рис. 6. Спектры люминесценции и возбуждения образца с наночастицами CdS, синтезированными в течение 180 мин

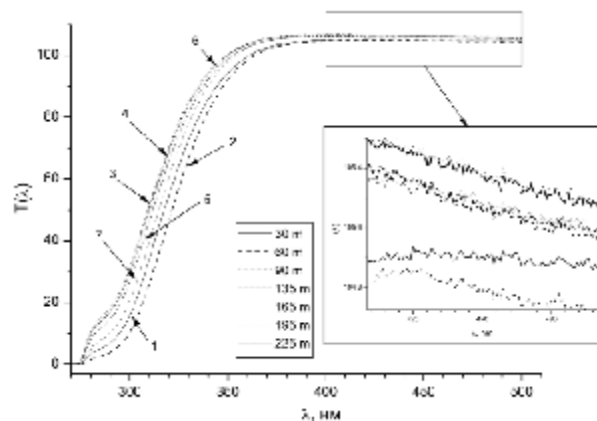


Рис. 4. Спектры пропускания наночастиц CdS

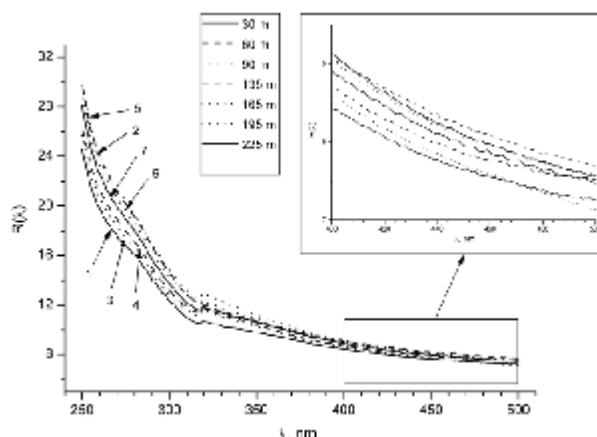


Рис. 5. Спектры отражения наночастиц CdS

4.ВЫВОДЫ

Разработана методика синтеза изолированных наночастиц CdS в растворе ортоксилота. Спектральными и микроскопическими методами показано наличие гексагональной структуры частиц. Размер наночастиц составляет 3 нм. Показано, что люминесценция образцов связана с наличием дефектов структуры наночастиц.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ, гранты 09-03-00369, 08-02-00404-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Н. И.Иванова, Д.С. Руделев, Б.Д. Сумм. Получение наночастиц сульфида кадмия в обратных микроэмульсионных системах. // Вестн. Моск. ун-та., сер. 2 химия.2001. т.42. №6.
2. В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.Р. Набиев. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в медицине и биологии // Российские нанотехнологии, - 2007 - том 2, № 1 – 2, с. 160-173.
3. А.С. Ворох А.А. Ремпель. Атомная структура наночастиц сульфида кадмия. // Физика твердого тела, 2007, том 49, вып. 1.
4. Brus L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. // J. Chem. Phys. – 1984. - V. 80. - P. 4403.
5. Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. // Phys. Rev. B. – 1990. - V. 42. - P. 7253.
6. S.R.Cordero. P.J. Carson, R.A.Estabrook, G.F. Strouse, S.K. Buratto. Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers. // J. Phys. Chem. B 2000, 104, 12137-12142.
7. Походенко В.Д., Кучмий С.Я., Коржак А.В., Крюков А.И. Фотохимическое поведение наночастиц сульфида кадмия в присутствии восстановителей. // Теоретическая и экспериментальная химия.-1996.-Т.32, №2.-С.102-106.

LUMINESCENCE OF THE CdS NANOPARTICLES

© 2010 E.K. Volkova, V.I. Kochubey

Saratov State University

The procedure of the synthesis of isolated CdS nanoparticles in orthoxylene-based solution has been developed. By the methods of transmission X-ray microscopy and EXAFS the hexagonal structure of 3-nanometer particles has been revealed. The complex behavior of the location of an absorption edge in diffuse transmission and reflection spectra was observed. The conclusion that such a behavior is conditioned by a simultaneous modification of the sample composition, sizes and the number of nanoparticles, and also the refractive index of the solution has been drawn. It is shown, that luminescence of nanoparticles is conditioned by the presence of the defects in their structure. The conclusion that the most probable luminescence centres are the impurity-vacancy surface dipoles formed by the excess of cadmium in the particles has been drawn. Keywords: nanoparticles, CdS, luminescence.

*Elena Volkova, student. E-mail: ekvolkova87@rambler.ru
Vyacheslav Kochubey, Doctor of Physics and Mathematics,
Professor at the Optics and Biophotonics Department. E-mail:
kochubey@optics.sgu.ru.*