

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2012 Е.К. Волкова, В.И. Кочубей

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 25.01.2012

В данной статье исследовано изменение спектров поглощения и люминесценции наночастиц CdS в зависимости от изменения окружения и типа стабилизирующей оболочки.

Ключевые слова: наночастицы, люминесценция, фосфоресценция, тушение люминесценции, поверхностные дефекты.

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что метод и условия синтеза наночастиц оказывают большое влияние, как на размеры частиц, так и на их свойства. В идеальном случае методы синтеза должны приводить к получению кристаллических наночастиц с высокой чистотой, узким распределением по размерам и с заданной морфологией поверхности, и высокой стабильностью. Уникальные свойства этих материалов, возможности управления шириной запрещенной зоны и перестройки длины волны люминесценции делают их применение весьма перспективным.

Следует отметить, что люминесцентные свойства наночастиц сильно зависят от состояния их поверхности. Это связано, в первую очередь, с тем, что интенсивность люминесценции полупроводниковых наночастиц обусловлена процессами передачи энергии возбуждения центру люминесценции. При этом возможен также процесс диссипации данной энергии с поверхности наночастицы в окружающую среду [1]. Ввиду того, что для наночастиц характерно наличие развитой поверхности, т.е. высокое значение отношения площади к объему, данный процесс имеет большую вероятность. В результате происходит тушение люминесценции, вплоть до полного исчезновения, а также искажение ее спектральных характеристик. Для уменьшения этих эффектов стремятся стабилизировать состояние поверхности, а также покрывать поверхность наночастиц диэлектриком с большей, чем у материала наночастиц, шириной запрещенной зоны [2]. Одна из важнейших особенностей таких структур – возможность разделения носителей заряда между материалами ядра и оболочки.

Таким образом, спектры поглощения, рассеяния, люминесценции наночастиц зависят от

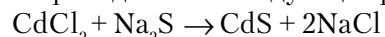
ряда факторов: состава наночастиц, их размеров и структуры, взаимодействия поверхности с окружением. Кроме того, значительное влияние оказывает взаимодействие частиц между собой. Взаимодействие полупроводниковых наночастиц может происходить путем электронного или резонансного переноса энергии. Следствием этого является красный сдвиг полосы фотолюминесценции, а также подавление фотолюминесценции.

На сегодняшний день известно много методов синтеза наночастиц, но возникает много проблем, связанных с реализацией методики создания воспроизводимых и стабильных во времени наноструктур. Для изучения влияния изменений состояния поверхности наночастиц на их оптические характеристики наночастиц, нами были исследованы спектры поглощения и люминесценции синтезированных нами наночастиц CdS и CdS/ZnS.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы CdS синтезированы нами в мицеллах при комнатной температуре. Преимущество синтеза наночастиц в обратных мицеллах заключается в том, что оболочка мицеллы создает определенные ограничения для роста наночастиц, позволяя получать частицы малых размеров [3]. Варьируя количество ПАВ можно контролировать размер мицелл, а значит и размер наночастиц.

Синтез проводился по следующей реакции:



Для этого рассчитанные объемы растворов хлорида кадмия (CdCl_2) и сульфида натрия (Na_2S) в воде с добавлением поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия, подвергались воздействию ультразвукового излучения и затем, смешивались. Время синтеза при непрерывном воздействии ультразвука составляло 30 минут. При синтезе сохранялась стехиометрия состава. Концентрация додецилсульфата натрия превышала критическую концентрацию мицеллообразования.

*Кочубей Вячеслав Иванович, доктор физико-математических наук, профессор. E-mail: saratov_gu@mail.ru
Волкова Елена Константиновна, аспирант кафедры оптики и биофотоники. E-mail: EKVolkova87@rambler.ru*

В качестве диэлектрика оболочки нами был выбран ZnS. Ширина запрещенной зоны CdS 2,42 эВ, у ZnS 3,56 эВ, поэтому наночастицы CdS/ZnS обладают хорошей люминесценцией [2].

Для получения полупроводниковых наночастиц CdS/ZnS в образец, с синтезированными по описанному выше методу, наночастицами CdS (при условии, что сульфид натрия (Na_2S) находится в избытке), не прекращая воздействие ультразвука, малыми дозами вводили хлорид цинка (ZnCl_2).

Наночастицы центрифугировались при 2000 об/мин и промывались дистиллированной водой с последующим центрифугированием.

Для уменьшения тушения фотолюминесценции наночастиц CdS/ZnS водой [1], поверхность наночастиц покрывали также молекулярным слоем из полиэтиленгликоля. Для этого в 200 мкл образца с наночастицами CdS/ZnS, добавляли 20 мкл водного раствора полиэтиленгликоля.

Для изучения формы наноразмерных частиц применялся атомно-силовой микроскоп Solver P47 (АСМ). Наночастицы наносились на поверхность подложки и высушивались без фиксации.

Изучение динамики синтеза частиц и их спектральных характеристик свойств проводилось по спектрам пропускания взвешенных в воде, а также диффузного отражения осажденных и высушенных наночастиц при помощи спектрофотометра Lambda 950, Perkin Elmer, с использованием интегрирующей сферы. Спектры люминесценции и возбуждения получали при помощи спектрофлуориметра LS55, Perkin Elmer.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При изучении поверхности образца CdS/ZnS при помощи АСМ, на снимках наблюдаются наночастицы, размер которых порядка 38-55 нм (рис. 1). Такие размеры характерны для самоосаждающихся в воде крупных наночастиц, в то время как взвешенные в воде частицы имеют, по спектральным данным, значительно меньший размер. Анализ изображений показывает, что наночастицы имеют сферическую форму.

На рис. 2 показаны спектры диффузного пропускания взвешенных и отражения осажденных наночастиц.

Из спектров поглощения следует, что положение края поглощения смещается в коротковолновую область относительно положения для спектров образца с наночастицами CdS на 10 нм для образца CdS/ZnS и на 18 нм для образца CdS/ZnS, покрытых слоем полиэтиленгликоля (рис.2). Появление малоинтенсивного края поглощения в области 400 нм, для образцов с наночастицами CdS/ZnS, свидетельствует о том, что наночастицы покрыты тонким слоем ZnS. В соответствии с [4], это свидетельствует о том, что размер наночастиц в этом ряду слабо уменьшается и находится в диапазоне 6-10 нм.

В ходе экспериментов обнаружено, что наночастицы CdS и CdS/ZnS, взвешенные в воде, люминесцируют слабо. Поэтому они наносились на поверхность подложки и высушивались без фиксации. Наночастицы CdS/ZnS, покрытые

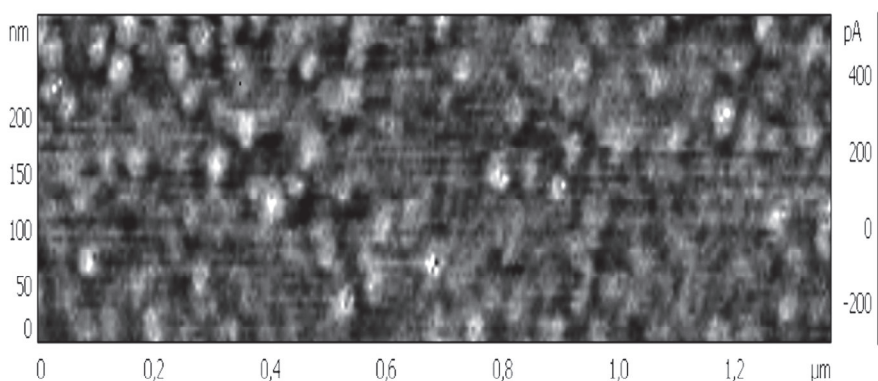


Рис. 1. АСМ-изображения наночастиц CdS/ZnS

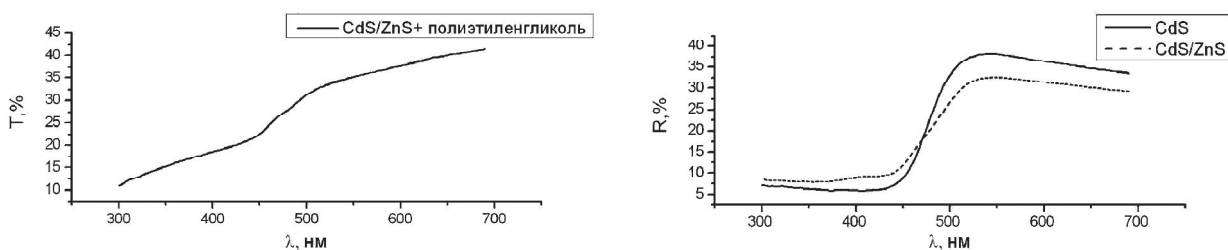


Рис. 2. Спектры диффузного пропускания и отражения

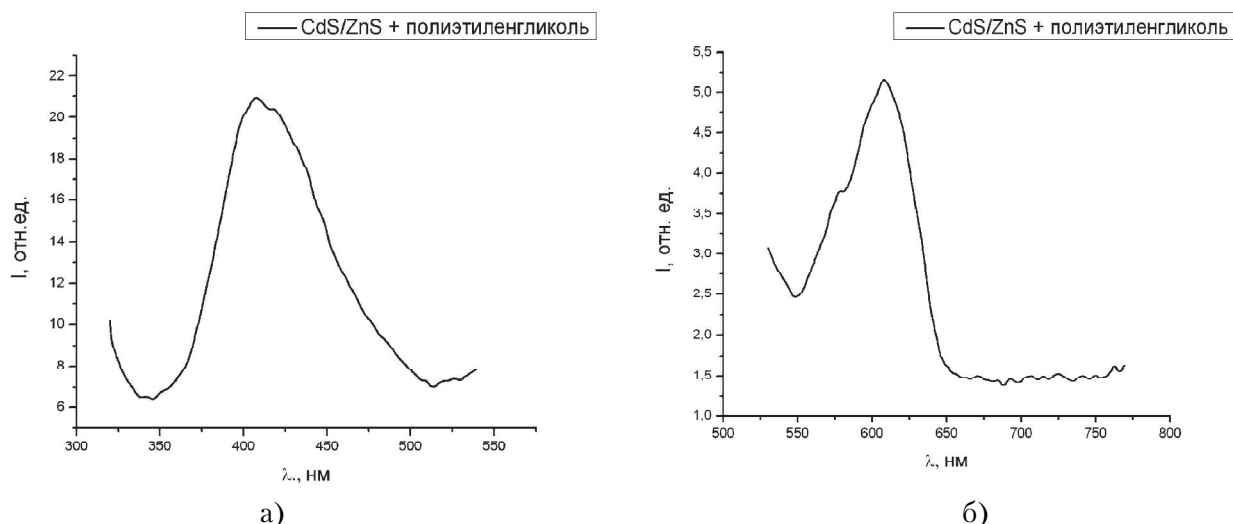


Рис. 3. Спектры люминесценции наночастиц CdS/ZnS, покрытых слоем полиэтиленгликоля при возбуждении в области: а) 297 нм, б) 430 нм

слоем полиэтиленгликоля, не высушивались, в виду сложности удаления воды при наличии полиэтиленгликоля.

У образца с взвешенными в воде наночастицами CdS/ZnS, покрытыми слоем полиэтиленгликоля, наблюдается две полосы люминесценции: с максимумами на 410 и 608 нм (рис. 3). Пропиленгликоль в данных областях не люминесцирует.

На рис. 4 показаны спектры люминесценции высушенных наночастиц CdS и CdS/ZnS. В спектрах наблюдается две изолированных полосы: с максимумом на 519 нм при возбуждении в области 375 нм; и с максимумом на 650 нм при возбуждении в области 475 нм.

В спектрах люминесценции образца с наночастицами CdS полосы с максимумом на 650 нм не наблюдается. Можно сделать вывод, что появление полосы с максимумом на 650 нм обусловлено покрытием наночастиц CdS оболочкой ZnS.

Для сухих образцов с наночастицами CdS/

ZnS наблюдается фосфоресценция. Фосфоресценция наблюдалась и для синтезированных нами наночастиц ZnS (рис.5). При этом спектры фосфоресценции практически совпадают. Незначительные различия могут быть обусловлены разницей размеров наночастиц. Наночастицы, взвешенные в воде, не фосфоресцируют.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из полученных данных следует, что в исследованных нестабилизированных наночастицах CdS наблюдается только полоса в области 519 нм, обусловленная примесно-вакансионными диполями [5]. Взаимодействие с водой данную люминесценцию частично тушит вследствие создания дополнительных центров безызлучательной рекомбинации с участием молекул воды, координированных с поверхностными координационно-ненасыщенными атомами CdS (II) [6]. Стабилизация наночастиц

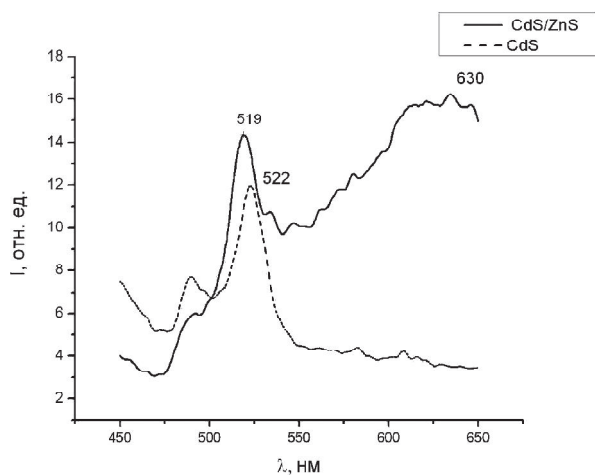


Рис. 4. Спектр люминесценции наночастиц CdS и CdS/ZnS

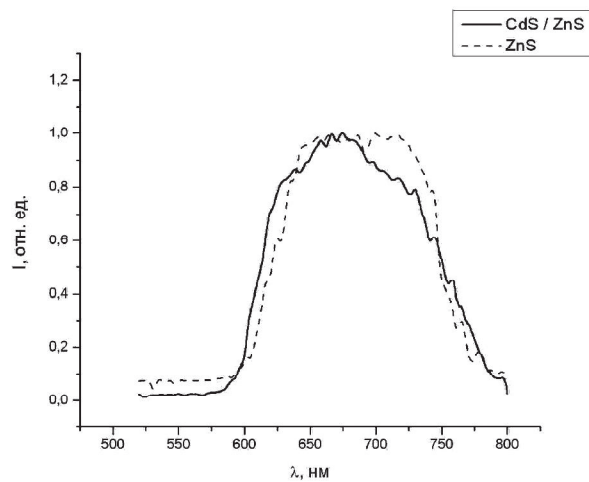


Рис. 5. Спектр фосфоресценции наночастиц ZnS и CdS/ZnS

пропиленгликолем также уничтожает данную люминесценцию, однако возникают две полосы в области 410 и 608 нм. Однако первую полосу необходимо отнести к люминесценции ZnS, т.к., согласно спектрам поглощения, эта полоса лежит в области больших энергий относительно края поглощения CdS, но в области меньших относительно края ZnS. Полосу в области 600 нм обычно связывают с вакансионными комплексами, в состав которых входят межузельные атомы кадмия [5]. Эта же полоса, но смещенная в длинноволновую область вследствие изменения окружения и взаимодействия наночастиц между собой, наблюдается в высушенных образцах CdS/ZnS. Следовательно, уменьшение потерь энергии возбуждения наночастиц в окружающую среду приводит к возникновению люминесценции в низкоэнергетической области спектра. Часть энергии теряется на возбуждение люминесценции ZnS в наночастицах CdS/пропиленгликоль и фосфоресценции ZnS в наночастицах CdS/ZnS.

Следовательно, управление длиной волны люминесценции наночастиц CdS возможно не только варьированием их размеров, но и изменением типа стабилизирующей оболочки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства, Екатеринбург, 1998. С. 198.
2. *Ethayaraja M., Ravikumar C., Muthukumar D., Dutta K., and Bandyopadhyaya R.* CdS ZnS Core Shell Nanoparticle Formation: Experiment, Mechanism, and Simulation // Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Kanpur, Kanpur, 2006. P. 208016.
3. *Товстун С.А.* О размере наночастиц, синтезируемых в обратных мицеллах // Труды 53-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». Часть 4. М., Долгопрудный: МФТИ, 2010.
4. *Wang J., Herron N.* Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95, P. 525 - 532.
5. *Пивен Н. Г., Щербак Л.П., Фейчук П. И., Калитчук С.М., Крылюк С.Г., Корбутяк Д.В.* Термостимулированные эффекты синтеза нанокристаллов сульфида кадмия // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 8, № 4. С. 315-319.
6. *Раевская А.Е., Гродзюк Г.Я., Коржак А.В., Строюк А.Л., Кучимий С.Я., Джаган В.М., Валах М.Я., Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Мельник Н.Н., Заварицкая Т.Н., Кучеренко Т.Н., Пляшечник О.С.* Получение и оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe и CdS_xCdSe_{1-x} стабилизированных полиэтиленгликолем // Теорет. экспериментальная химия. 2010. Т.46, С.397.

LUMINESCENCE AND PHOSPHORESCENCE OF CADMIUM SULFIDE NANOPARTICLES

© 2012 E.K.Volkova, V.I. Kochubey

Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky

We studied modification of absorption and luminescence spectra of CdS nanoparticles depending on the environment and the type of the stabilizing shell.

Keywords: nanoparticles, luminescence, phosphorescence, luminescence quenching, surface defects.