

УДК 535.37: 538.971

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS ПРИ ФИКСИРОВАННОМ ВРЕМЕНИ СИНТЕЗА

Ю. С. Бездетко, В. Г. Клюев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 24.10.2013 г.

Аннотация: для изучения кинетики синтеза нанокристаллов сульфида кадмия применена методика, в которой время синтеза отдельных образцов фиксировано и составляет 18 минут. Проведено одиннадцать синтезов, в которых количество вводимых компонентов изменялось более чем на три порядка. В таком способе синтеза при увеличении концентрации вводимых веществ на первые два с половиной порядка нанокристаллы формируются размером в среднем равном 3.3 нм. Изменение спектров люминесценции и ее интенсивности свидетельствует о том, что с увеличением массы компонентов в нанокристаллах происходит формирование дефектов обладающих свойством как излучательной, так и безызлучательной рекомбинации. Причем первыми формируются центры излучательной рекомбинации.

Ключевые слова: фотолюминесценция, нанокристаллы CdS, золь-гель технология, центры излучательной рекомбинации.

Abstract: the method of the synthesis in which the time of some samples is fixed at 18 minutes is used to study the kinetics of synthesis of cadmium sulfide nanocrystals. We obtained eleven syntheses in which the mass of components are varied by more than three orders of magnitude. In this method the nanocrystals with average size of 3.3 nm are formed when the concentration of introducing components is increased from one to two and a half orders. We have observed a change in the luminescence and its intensity. This indicates the formation of defects which have properties as radiative well as non radiative recombination. At that the radiative recombination centers are first formed.

Keywords: photoluminescence, nanocrystals of CdS, the sol-gel method, radiative recombination centers.

ВВЕДЕНИЕ

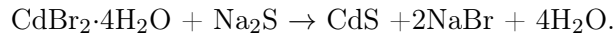
Формирование нанокристаллов бинарных соединений в полимерных матрицах на основе золь-гель технологии получило широкое распространение. В частности применение в качестве матрицы желатины позволяет синтезировать нанокристаллы размером от полутора нанометров и более. Получающиеся нанокристаллы, например, сульфида кадмия обладают достаточно высоким квантовым выходом люминесценции при комнатных температурах. Это позволяет применить люминесцентную методику для изучения изменения примесных свойств нанокристаллов в процессе их роста.

При применении золь-гель технологии для изучения кинетики роста нанокристаллов обычно синтез длится в виде одного цикла при постепенной подаче компонентов химической реакции. Образцы отбираются через определенные промежутки времени.

Целью данной работы является изучение с помощью оптических методов процесса формирования нанокристаллов CdS при разной массе исходных компонентов, но при фиксированном времени синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанокристаллов CdS проводился по хорошо отработанной методике [1] на основе золь-гель технологии [2]. В данной работе синтез осуществлялся на основе химической реакции замещения водорастворимых солей кадмия и сульфида натрия:



Продуктами реакции являются нерастворимый в воде сульфид кадмия и растворимая соль бромистого натрия. Последний при необходимости может быть удален многократной промывкой в дистиллированной воде. В качестве полимерного стабилизатора роста наночастиц при кристаллизации использовалась нейтральная желатина.

Технологический процесс синтеза НК CdS состоял в следующем. В реакторе при 40 °С в 100 мл дистиллированной воды расплавляли в 7,5 г желатины при перемешивании со скоростью 200 об/мин. После расплавления желатины в реактор с помощью двухканального насоса вливали по 100 мл эквимольных водных растворов бромид кадмия и сульфида натрия. Синтез проводился при pH = 7 со скоростью перемешивания 300 об/мин. По окончании синтеза эмульсия, содержащая нанокристаллы, в объеме 2 мл поливалась на стеклянные подложки одинакового размера 2x2 см.

Проведено одиннадцать синтезов. Получено одиннадцать образцов НК CdS. Особенностью данной методики является фиксированное время синтеза равное 18 мин. От первого до одиннадцатого образца масса вводимых в реактор компонентов изменялась от 0.000198 ат. % до 1 ат. % относительно воды, в которой они растворялись перед синтезом, т.е. почти на четыре порядка. В таблице даны характеристики этих образцов.

Из спектров поглощения по перегибу на кривых оценивались эффективные ширины запрещенных зон нанокристаллов ΔE_g в эВ. Величины ΔE_g для всех образцов приведены в третьем столбце таблицы. На основе этих данных в приближении сильного квантования согласно работе [3] вычислены диаметры полученных нанокристаллов по формуле

$$d = 2h / (2\mu * (\Delta E_g - \Delta E_0))^{1/2},$$

где h — постоянная Планка, $\mu * = m * _e \cdot m * _h / (m * _e + m * _h)$ — приведенная эффективная масса электрона и дырки в кристалле CdS. Значения эффективных масс электрона и дырки выбирались согласно работе [4] и равны $m * _e = 0.21m_e$, $m * _h = 0.8m_e$, $\Delta E_0 = 2,4$ эВ — ширина запрещенной зоны монокристалла CdS. Результаты вычисления приведены в четвертом столбце таблицы.

Для возбуждения люминесценции использовался светодиод с длиной волны 380 нм. Нормированные спектры люминесценции всех одиннадцати образцов приведены на рисунке 1. Номера кривых соответствуют номерам образцов. Для сравнения на рис. 1 приведен спектр люминесценции желатиновой пленки, помеченный буквой “ж”.

Кривые 1 – 11 построены после вычитания из экспериментальных спектров образцов спектра люминесценции желатины. Длины волн в максимумах кривых люминесценции 1 – 11 размещены в пятом столбце таблицы. Значения интенсивности люминесценции в максимумах полос сведены в шестой столбец таблицы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Численные данные параметров синтезированных НК CdS, размещенные в столбцах 4, 5 и 6 таблицы в виде зависимостей от количества введенного вещества при синтезе, графически представлены на рисунке 2.

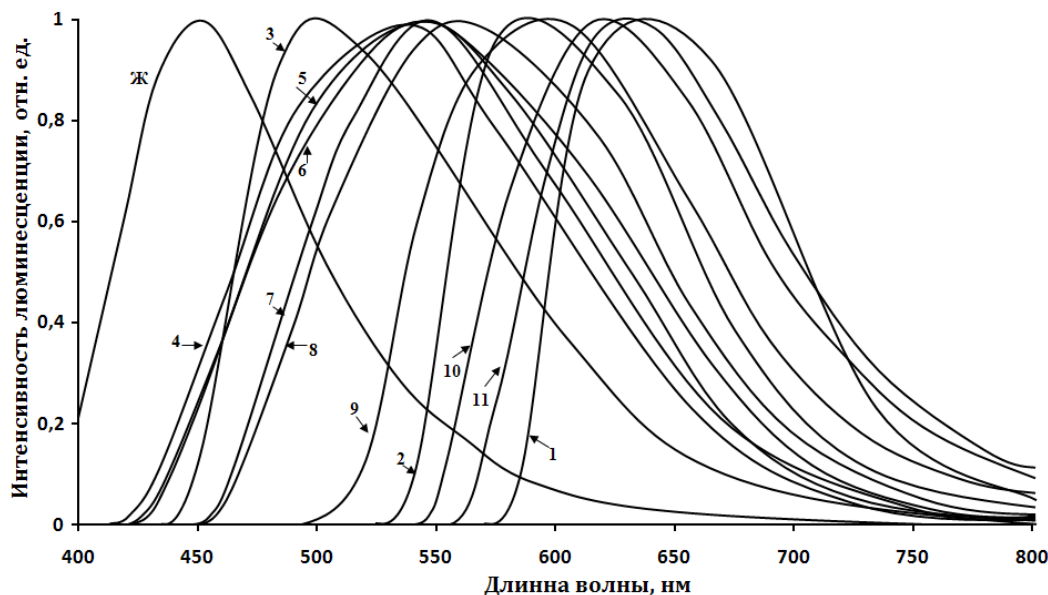


Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции образцов № 1 – № 11.

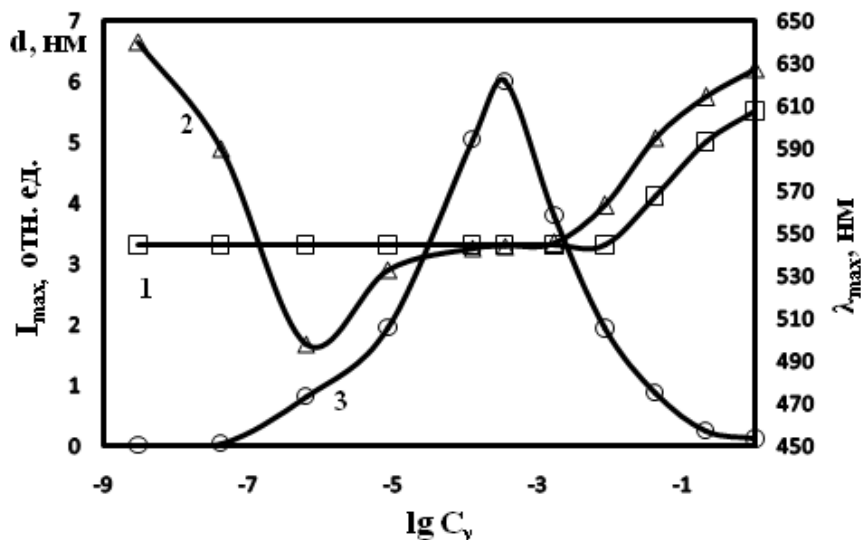


Рис. 2. Зависимость диаметра НК CdS (кривая 1), максимума полосы люминесценции (кривая 2) и интенсивности в максимуме люминесценции (кривая 3) пленки с НК CdS от количества вещества, вводимого в реактор при синтезе.

При синтезе нанокристаллов различными методами, в том числе и золь-гель методом, как правило, считается, что с течением времени синтеза размер нанокристалла непрерывно возрастает. В данной работе для синтеза кристаллов применена модифицированная методика.

Время синтеза постоянно. Количество введенных в реактор веществ-компонентов химической реакции изменяется почти на четыре порядка. Из поведения кривой 1 на рис. 2 следует, что при изменении количества вводимого кадмия от 0.000198 ат. % до 0.125 ат. % диаметр образующихся НК CdS остается постоянным и равным 3.3 нм. Это происходит до образца № 8. Оценки показывают, что для этого образца среднее расстояние между нанокристаллами в желатиновой пленке равно около 30 нм. И только при дальнейшем увеличении количества вводимого вещества размер нанокристаллов начинает увеличиваться. По-видимому, при постоянном времени синтеза равном 18 мин. более мелкие нанокристаллики успевают за счет перекристаллизации укрупниться и достигнуть энергетически устойчивого размера, равного 3.3 нм. При дальнейшем увеличении вводимого в реактор вещества дополнительным ионам кадмия и серы выгоднее присоединяться к уже сформированным кристаллам, чем формировать новые кристаллы в промежутках.

С увеличением количества исходного вещества увеличивается число образующихся НК CdS и интенсивность люминесценции пленки также увеличивается. Это видно на начальном участке кривой 3 на рис. 2 для первых шести образцов. Можно заключить, что при увеличении количества вводимого вещества, во-первых, начинают формироваться дефекты решетки, являющиеся центрами люминесценции. Образование таких дефектов, ответственных за излучательную рекомбинацию неравновесных зарядов, иллюстрирует изменение спектра люминесценции на рисунке 1. Сначала спектр расширяется влево в сторону больших энергий. Это расширение может свидетельствовать о появлении других дефектов-центров люминесценции, которые ответственны за излучение более энергетичных квантов люминесценции. Затем спектр люминесценции смещается вправо практически без изменения ширины, иллюстрируя квантоворазмерный эффект при увеличении размера нанокристаллов и соответственного уменьшения величины запрещенной зоны. Во-вторых, увеличение количества нанокристаллов приводит к росту интенсивности люминесценции.

Начиная с седьмого образца, интенсивность люминесценции уменьшается. Снижение интенсивности люминесценции в правой части кривой 3 на рис. 2 после максимума свидетельствует о формировании дефектов, обладающих свойством безызлучательной рекомбинации неравновесных зарядов на них.

Таблица 1. Параметры синтезированных образцов.

Номер образца	C, ат % отн. воды	ΔE_g , эВ	Диаметр d, нм	$\lambda_{\max, \text{люм}}$, nm	$I_{\max, \text{люм}}$, отн.ед
1	0,000198	3,25	3,3	640	0,0115
2	0,000625	3,25	3,3	590	0,0377
3	0,00198	3,25	3,3	498	0,801
4	0,03125	3,25	3,3	533	1,94
5	0,00625	3,25	3,3	543	5,04
6	0,0198	3,25	3,3	544	6,00
7	0,0625	3,25	3,3	545	3,79
8	0,125	3,25	3,3	563	1,93
9	0,25	2,94	4,1	595	0,879
10	0,5	2,77	5	614	0,246
11	1	2,7	5,5	627	0,115

ВЫВОДЫ

Для синтеза нанокристаллов сульфида кадмия применена методика, в которой время синтеза фиксировано и составляет 18 минут. Проведено одиннадцать синтезов, в которых коли-

чество вводимых компонентов увеличивалось более чем на три порядка. В таком способе синтеза нанокристаллы формируются размером 3.3 нм при увеличении концентрации вводимых веществ на два с половиной порядка. Изменение спектров люминесценции и ее интенсивности свидетельствует о том, что с увеличением массы компонентов в нанокристаллах происходит формирование дефектов обладающих свойством как излучательной, так и безызлучательной рекомбинации. Причем первыми формируются центры излучательной рекомбинации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Фам Тхи Хаи Мьен. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия полученных золь-гель методом / Фам Тхи Хаи Мьен, В.Г. Клюев, Нгуен Тхи Ким Чунг // Конд. среды и межфазн. границы. — 2011. — Т. 13, № 4. — С. 515–519.

[2] Акимов И.А. Нанокристаллы полупроводников в полимерной матрице — новые оптические среды / И.А. Акимов, И.Ю. Денисюк, А.М. Мешков // Оптика и спектроскопия. — 1992. — Т. 72, вып. 4. — С. 1026–1032.

[3] Эфрос Ал.Л. Межзонное поглощения света в полупроводниковом шаре / Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос // Физика и техника полупроводников. — 1982. — Т. 16, № 7. — С. 1209–1214.

[4] Yoffe A.D. Low – dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero – dimensional systems) / A.D. Yoffe // Adv. Phys. — 1993. — V. 42. — P. 173.

Бездетко Ю.С., аспирант каф. оптики и спектроскопии, физический факультет, Воронежский государственный университет

E-mail: julfiz@yandex.ru

Тел.: 89204655944

Bezdetko Yu.S., Post-graduate student, Optics and spectroscopy department, Voronezh State University

E-mail: julfiz@yandex.ru

Tel.: 89204655944

Клюев В.Г., д.ф.-м.н., профессор каф. оптики и спектроскопии, физический факультет, Воронежский государственный университет

E-mail: vgklyuev@rambler.ru

Тел.: (473)2208780

Klyuev V.G., D.Sc., professor Optics and spectroscopy department, Voronezh State University

E-mail: vgklyuev@rambler.ru

Tel.: (473)2208780