

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2011 Фам Тхи Хаи Мьен, В. Г. Ключев, Нгуен Тхи Ким Чунг

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 11.01.2011 г.

**Аннотация.** С помощью технологии, основанной на золь-гель методе, синтезированы нанокристаллы сульфида кадмия размером 4—6 нм. В спектрах поглощения и люминесценции четко проявляется квантоворазмерный эффект. С уменьшением размера нанокристаллов спектры люминесценции смещаются в коротковолновую область и их полуширина уменьшается от 160 нм до 120 нм. Спектры люминесценции представляют собой широкие полосы в области спектра от 450 нм до 800 нм. Применение водного раствора  $\text{CdBr}_2$  позволило получить нанокристаллы сульфида кадмия, обладающие квантовым выходом люминесценции превышающим квантовый выход такого хорошо люминесцирующего вещества как хлорид серебра. Благодаря высокому квантовому выходу люминесценции удалось оценить распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне полученных нанокристаллов сульфида кадмия, которая по форме мало отличается от такого распределения для массивных кристаллов  $\text{CdS}$ .

**Ключевые слова:** нанокристаллы, сульфид кадмия, спектр поглощения, спектр люминесценции, плотность состояний, квантоворазмерный эффект.

### ВВЕДЕНИЕ

Оптика наноразмерных кристаллических систем, имеющих интенсивную люминесценцию, — интенсивно развивающаяся область физики. Это обусловлено, с одной стороны, возможностью использования оптических и люминесцентных методов для исследования электронной структуры и свойств нанокристаллов, а, с другой, — перспективой применения их в различных излучающих устройствах, в системах антистоксового преобразования энергии излучения и т. д. Не менее важной задачей является совершенствование технологии получения нанокристаллов с высоким квантовым выходом люминесценции.

В данной работе представлены результаты применения золь-гель технологии для синтеза нанокристаллов сульфида кадмия с интенсивной люминесценцией размером 4—6 нм.

### СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CdS}$

Нанокристаллы (НК)  $\text{CdS}$  получены по методу золь-гель технологии. С помощью двухканального насоса вливали водные растворы соли кадмия  $\text{CdBr}_2$  и сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  при эквимольном соотношении в водный желатиновый раствор. Синтез проводился при температуре 40 °С и скорости перемешивания равной 300 об/мин. После

синтеза готовый раствор охлаждали до комнатной температуры. Получившийся студень измельчали и промывали от остаточных продуктов реакции в холодной дистиллированной воде. Затем получившийся гель расплавляли при 40 °С и наносили на стеклянные пластинки.

При синтезе образцов НК  $\text{CdS}$  с различными концентрациями кристалла по желатине варьировалась концентрация реагентов, а следовательно, конечная масса НК  $\text{CdS}$ , диспергированных в желатиновой матрице. Получена серия из четырех образцов НК  $\text{CdS}$  с концентрациями сульфида кадмия относительно желатины 1,25 %, 2,5 %, 10 % и 20 %, которые для удобства мы обозначим № 1, № 2, № 3, № 4 соответственно.

### СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Измерения спектров поглощения проводились с помощью спектрофотометра Shimadzu BioSpecmini, который позволяет измерять спектры поглощения в диапазоне от 190 до 1100 нм при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены нормированные спектры поглощения образцов НК  $\text{CdS}$  (кривые 1—4) и монокристалла (МК)  $\text{CdS}$  (кривая 5). Видно, что край фундаментального поглощения всех образцов НК  $\text{CdS}$  сдвинут в коротковолновую область от-

носителем края поглощения МН CdS. Причем, при уменьшении концентрации сульфида кадмия относительно желатины от 20 % до 1,25 % край поглощения также сдвигается в коротковолновую сторону, т.е. в сторону большей энергии поглощения.

По спектру поглощения можно оценить ширину запрещенной зоны  $E_g$  кристалла CdS [2]. Такие оценки проведены на основе анализа зависимости квадрата оптической плотности от энергии поглощаемых квантов  $D^2(E)$ . Пересечения продолжений прямолинейных участков спектров поглощения, представленных на рис. 1, с осью E определяют величины запрещенных зон соответствующих НК CdS. В табл. 1 представлены значения  $E_g$  образцов НК CdS. Видно, что эти величины больше ширины запрещенной зоны массивного кристалла CdS равной 2,4 эВ [3]. В этом проявляется эффект размерного квантования для НК CdS.

Зависимость ширины запрещенной зоны от размера кристалла представлена на рис. 2.

Средний радиус частиц оценен из спектров поглощения в приближении сильного конфайнмента по формуле [4]:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2},$$

где  $E_{g0}$  — ширина запрещенной зоны массивного кристалла CdS,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны НК CdS,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $R$  — радиус ча-

**Таблица 1.** Ширина запрещенной зоны и размер НК CdS

Образцы	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
$E_g$ , эВ	3,02	2,98	2,77	2,66
$d$ , нм	3,97	4,1	5,1	6,1

стицы CdS,  $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ ,  $m_e = 0,21 m$  и  $m_h = 0,8 m$  — эффективные массы электронов и дырок в CdS [5],  $m$  — масса электрона.

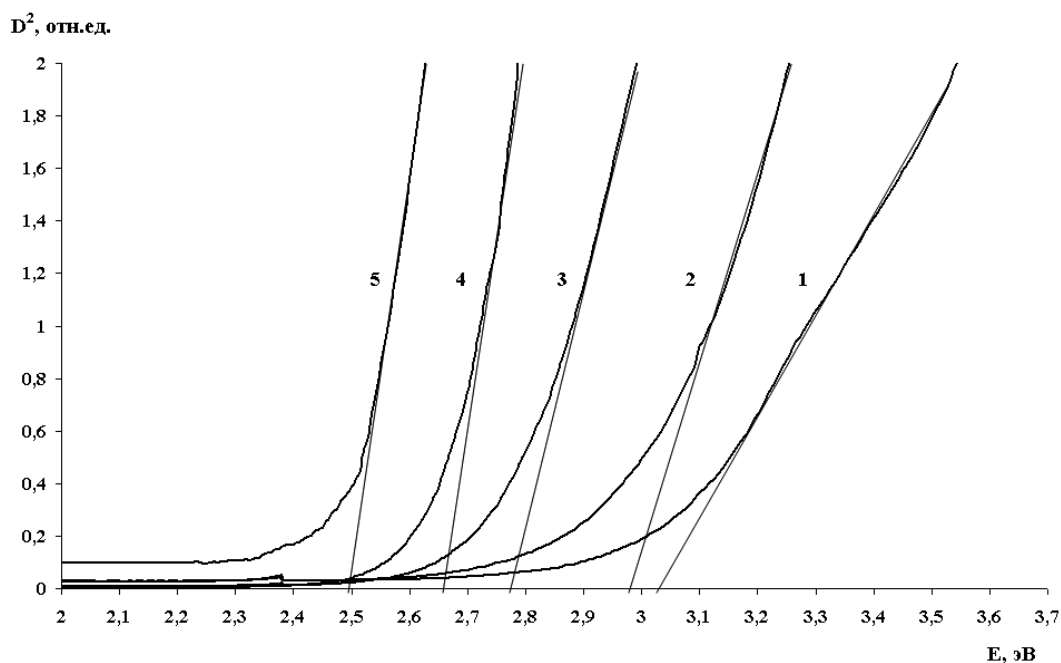
Оценки радиусов НК CdS, проведенные по формулам, приведенным в работе [6], дают аналогичные величины.

В результате получены значения диаметров (размеров) НК CdS с различными концентрациями реагентов при синтезе, которые приведены в табл. 1.

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НК CdS

Исследование фотолюминесценции НК CdS проводилось с помощью автоматического спектроанализатора — люминесцентного комплекса, описание которого представлено в работе [7]. Образцы возбуждались светодиодом с длиной волны 380 нм при температурах 77 К и 300 К.

В спектрах люминесценции исследуемых образцов наблюдались широкие полосы в области спектра от 450 нм до 800 нм (рис. 3).



**Рис. 1.** Спектры поглощения CdS: образец № 1 (кривая 1), образец № 2 (2), образец № 3 (3), образец № 4 (4), монокристалл CdS (кривая 5) [1]

Из рис. 3 видно, что при уменьшении размера НК CdS от 6 нм (кривая 4) до 4 нм (кривая 1) спектры люминесценции сдвигаются в коротковолновую область. При этом полуширина спектров уменьшается со 160 нм до 120 нм. Экситонной полосы люминесценции, характерной для массивных кристаллов сульфида кадмия, для данных нанокристаллов не наблюдается.

При уменьшении температуры измерения от 300 К до 77 К как форма спектров, так и положение максимумов почти не меняются. При этом интен-

сивность люминесценции увеличивается в 5—20 раз в зависимости от размеров НК CdS.

### ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЕ НК CdS

Для изучения глубоких локальных электронных состояний в запрещенной зоне кристаллов, имеющих интенсивную люминесценцию, применяется метод фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) [8]. В этом методе экспериментально измеряемой величиной являет-

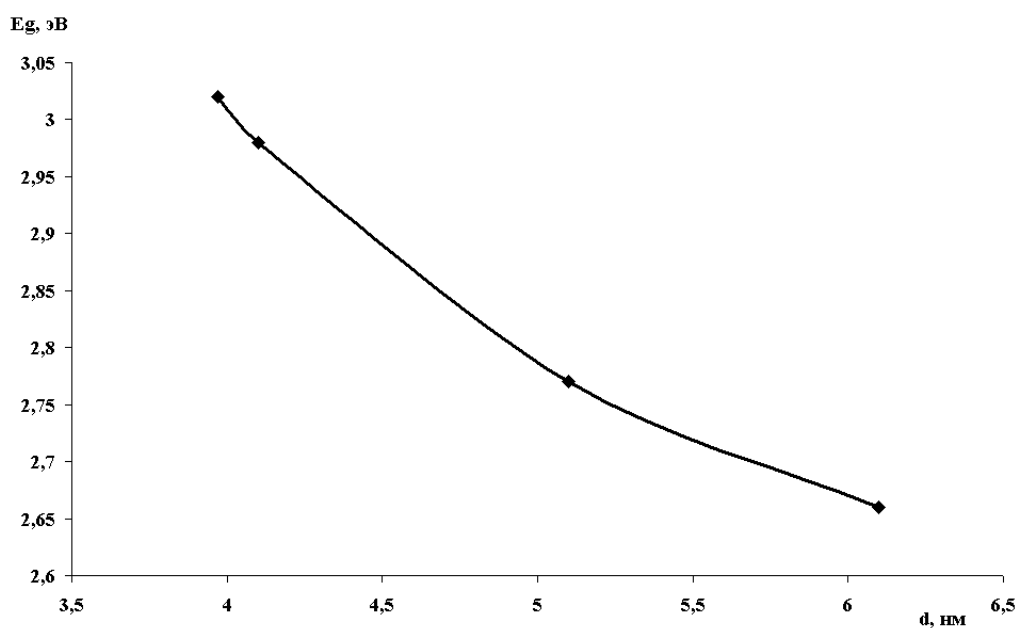


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны НК CdS от их размера

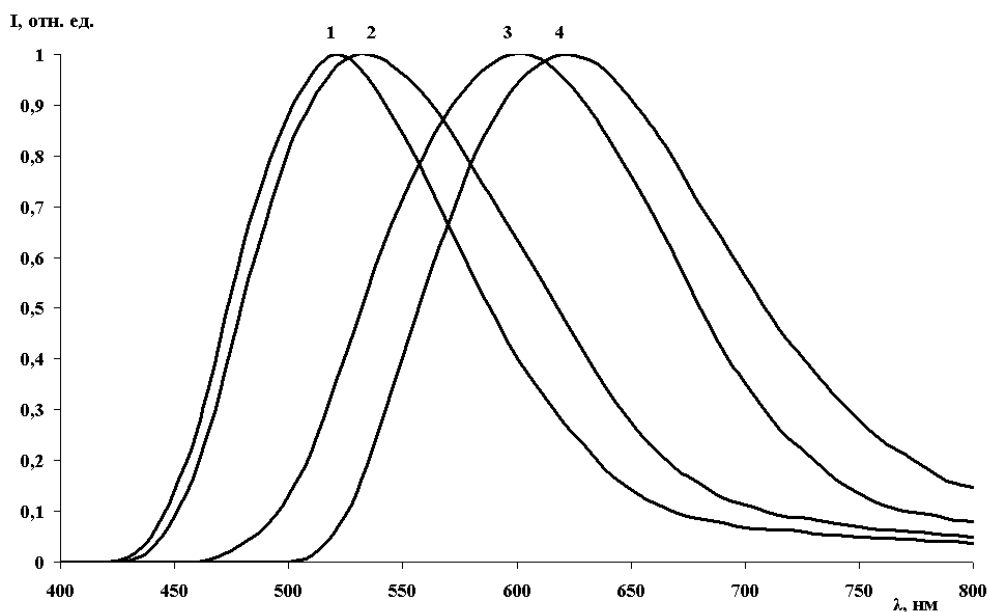


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции НК CdS при 77 К: образец № 1 (кривая 1), образец № 2 (2), образец № 3 (3), образец № 4 (4)

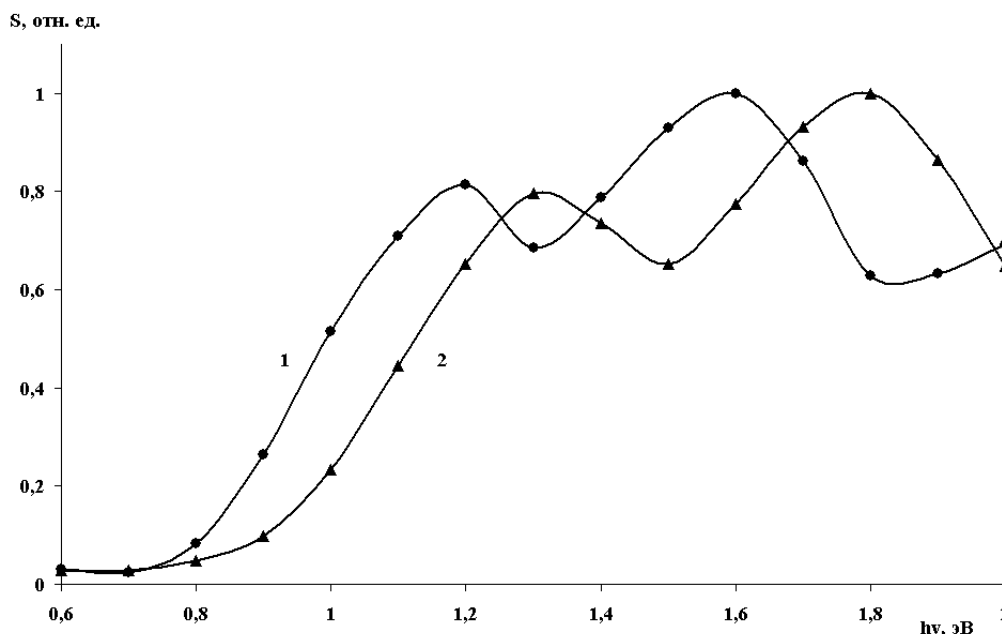


Рис. 4. Спектры стимуляции ФСВЛ для НК CdS образца № 3 (кривая 1) и для микрокристалла CdS (кривая 2) [9]

ся так называемая высвеченная светосумма вспышки люминесценции  $S(h\nu)$ . Здесь  $h\nu$  — энергия квантов излучения, стимулирующего ФСВЛ. Зависимость  $S(h\nu)$ , называемая спектром стимуляции вспышки люминесценции, отражает распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне кристалла при отсчете энергетической глубины равной  $h\nu$  от дна зоны проводимости.

В качестве примера на рис. 4 представлена зависимость светосуммы вспышки люминесценции от энергии квантов стимулирующих вспышку для образца № 3. Видно, что кривая  $S(h\nu)$  имеет 2 максимума: для  $h\nu = 1,2$  эВ и  $h\nu = 1,6$  эВ.

Из рис. 4 видно, что характер распределения глубоких электронных состояний в запрещенной зоне нанокристаллов CdS аналогичен такому распределению для крупных кристаллов [9].

### ВЫВОДЫ

С помощью технологии, основанной на золь-гель методе, синтезированы нанокристаллы сульфида кадмия размером 4—6 нм. В спектрах поглощения и люминесценции четко проявляется квантоворазмерный эффект. С уменьшением размера нанокристаллов спектры люминесценции смещаются в коротковолновую область и их полуширина уменьшается от 160 нм до 120 нм. Спектры люминесценции представляют собой широкие полосы в области спектра от 450 нм до 800 нм. Применение водного раствора  $\text{CdBr}_2$  позволило

получить нанокристаллы сульфида кадмия, обладающие квантовым выходом люминесценции превышающим квантовый выход такого хорошо люминесцирующего вещества как хлорид серебра. Благодаря высокому квантовому выходу люминесценции удалось оценить распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне полученных нанокристаллов сульфида кадмия, которая по форме мало отличается от такого распределения для массивных кристаллов CdS.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parinda V., Praveen T., Pushan A., Singh B.P., Rajarshi B. // Journal Physics: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 281—286.
2. Куреев П. С. Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1969. 290 с.
3. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Издат-во иностран. лит-ры, 1962. 558 с.
4. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. // Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. № 7. С. 1209—1214.
5. Wang J., Herron N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 2. P. 525—532.
6. Kirti Vishwakarma, O. P. Vishwakarma // Int. Journ. of Nanotechnology and Applications. 2010. V. 4. № 1. P. 13—19.
7. M. S. Smirnov, O. V. Ovchinnikov, E. A. Kosyakova [etc.] // Physica B. 2009. № 404. P. 5013.
8. Latyshev A. N. // J. Inf. Record. Material. 1996. V. 22. P. 339.
9. Клюев В. Г. Дисс. докт. физ.мат. наук. Воронеж: ВГУ, 1998. 323 с.

*Клюев Виктор Григорьевич* — профессор, физический факультет, Воронежский госуниверситет; тел.: (919) 232-0338, e-mail: [vgklyuev@rambler.ru](mailto:vgklyuev@rambler.ru)

*Фам Тхи Хай Мьен* — аспирант, физический факультет, Воронежский госуниверситет; e-mail: [phamhaimien@yahoo.com](mailto:phamhaimien@yahoo.com)

*Нгуен Тхи Ким Чунг* — аспирант, физический факультет, Воронежский госуниверситет; e-mail: [kimchung142@yahoo.com](mailto:kimchung142@yahoo.com)

*Klyuev Viktor G.* — professor, Physical department, Voronezh State University, tel.: (919) 232-0338, e-mail: [vgklyuev@rambler.ru](mailto:vgklyuev@rambler.ru)

*Pham Thi Hai Mien* — post-graduate student, Physical department, Voronezh State University, e-mail: [phamhaimien@yahoo.com](mailto:phamhaimien@yahoo.com)

*Nguyen Thi Kim Chung* — post-graduate student, Physical department, Voronezh State University, e-mail: [kimchung142@yahoo.com](mailto:kimchung142@yahoo.com)