

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

PACS 81.05.Dz, УДК 621.32; 535. 37

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2021.1.227406>

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НК CdS, ВИРОЩЕНИХ В ЖЕЛАТИНОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

В. М. Скобеєва¹, В. А. Сминтина², М. І. Кіосе², Н. В. Малушин¹

¹НДІ фізики Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, 65082, Одеса,
вул. Пастера, 27, Україна. e-mail: v_skobeeva@ukr.net

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 65082, Одеса, вул. Дворянська, 2,
Україна. e-mail: mihail20032015@gmail.com

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НК CdS, ВИРОЩЕНИХ В ЖЕЛАТИНОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

В. М. Скобеєва, В. А. Сминтина, М. І. Кіосе, Н. В. Малушин

Анотація. Досліджено оптичні та люмінесцентні властивості наноструктур КТ CdS / ZnS, та КТ CdS легованих літієм, отриманих по золь-гель технології у водному розчині желатини. З спектрів оптичного поглинання наноструктур КТ CdS / ZnS визначено що товщина шару оболонки, відповідає товщині одного моношару ZnS. У спектрах люмінесценції виявлено значне зростання інтенсивності світіння наноструктури. Спектри поглинання нелегованих і легованих НК CdS збігаються, що свідчить про відсутність зміни розміру НК та відсутність утворення сполуки літію з сіркою. Спектри люмінесценції КТ, легованих літієм, демонструють збільшення інтенсивності люмінесценції що пов'язано з пасивацією поверхневих станів.

Ключові слова: Люмінесценція, сульфід кадмію, сульфід цинку, наноструктура ядро-оболонка, легування.

INCREASING THE PHOTOLUMINESCENCE EFFICIENCY OF CdS NC GROWN IN A GELATINOUS ENVIRONMENT

V. M. Skobeeva, V. A. Smyntyna, M. I. Kiose, N. V. Malushin

Abstract. The optical and luminescent properties of nanostructures of CdS / ZnS QDs and CdS QDs doped with lithium, obtained by the sol-gel technology in an aqueous solution of gelatin, have

been studied. It was determined from the optical absorption spectra of the CdS / ZnS QD nanostructures that the thickness of the shell layer corresponds to the thickness of one ZnS monolayer. The luminescence spectra revealed a significant increase in the intensity of luminescence nanostructure. The absorption spectra of undoped and doped CdS NCs coincide, which indicates that there is no change in the NC size and the absence of the formation of a lithium-sulfur compound. The luminescence spectra of lithium-doped QDs demonstrate an increase in the luminescence intensity, which is associated with the passivation of surface states.

Keywords: Luminescence, cadmium sulfide, zinc sulfide, core-shell nanostructure, doping.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НК CdS, ВЫРАЩЕННЫХ В ЖЕЛАТИНОВОЙ СРЕДЕ

В. М. Скобеева, В. А. Смытына, М. И. Куосе, Н. В. Малушин

Аннотация. Исследованы оптические и люминесцентные свойства наноструктур КТ CdS / ZnS, и КТ CdS легированных литием, полученных по золь-гель технологии в водном растворе желатины. Из спектров оптического поглощения наноструктур КТ CdS / ZnS определено, что толщина слоя оболочки, соответствует толщине одного монослоя ZnS. В спектрах люминесценции обнаружен значительный рост интенсивности свечения наноструктуры. Спектры поглощения нелегированных и легированных НК CdS совпадают, что свидетельствует об отсутствии изменения размера НК и отсутствии образования соединения лития с серой. Спектры люминесценции КТ, легированных литием, демонстрируют увеличение интенсивности люминесценции что связано с пассивацией поверхностных состояний.

Ключевые слова: Люминесценция, сульфид кадмия, сульфид цинка, наноструктура ядро-оболочка, легирование.

ВСТУП

Квантові точки (КТ) або нанокристали (НК) з'єднань A_2B_6 є перспективними для практичного застосування в електроніці в якості світловипромінюючих пристроїв і діодних лазерів [1], а також в медицині для біологічного флуоресцентного маркування [2,3]. У цих напрямках ефективність люмінесценції КТ є основною характеристикою, яка і визначає успішність створення світловипромінюючих і імуносенсорних пристроїв на їх основі. Незважаючи на те, що напівпровідникові нанокристали показали великі перспективи в якості нового класу флуорофорів в біологічній візуалізації, інтенсивність їх люмінесценції часто виявляється недостатньою або деградує з часом. Це пов'язано з тим, що в НК поверхня грає вирішальну роль в порівнянні з об'ємом. Внаслідок не скомпенсованих обірваних ва-

лентних зв'язків на поверхні НК утворюються беззвипромінювальні центри рекомбінації, пасткові центри захоплення носіїв. Крім того, внаслідок відсутності або недостатньої висоти потенційного бар'єру між КТ і зовнішнім водорозчинним середовищем може спостерігатися витік екситонів з об'єму, що також знижує ефективність люмінесценції.

Таким чином, питання синтезу напівпровідникових НК з високим квантовим виходом і підвищення ефективності їх люмінесценції є актуальними. У літературі описані численні способи вирішення цієї проблеми, мета яких зводиться до пошуків, як способів пасивації поверхні шляхом її обробки, так і до розробки способів покриття поверхні оболонкою з шириною забороненої зони, більшою ніж у НК [4-8].

Для спостереження люмінесценції у видимій області спектра застосовуються такі напів-

провідникові матеріали, як сульфіді і селеніди металів кадмію та цинку. Для НК сульфідів і селенідів кадмію в якості оболонки найбільш підходить напівпровідник ZnS, у якого ширина забороненої зони $E_g = 3,7$ еВ, яка більше, ніж, наприклад, у CdS ($E_g = 2,4$ еВ). Крім того, використання сульфідів цинку може сприяти більшій стабільності і меншій токсичності НК CdS (Se).

Огляд літературних джерел показує, що найбільше число публікацій по створенню і дослідженню наноструктур ядро - оболонка відноситься до структур CdSe / ZnS і відносно мале - до CdS / ZnS. Однак, останнім часом з'являються роботи з дослідження двох і тришарових структур CdSe / CdS / ZnS, в яких присутні поєднання двох шарів CdS / ZnS, властивості яких будуть впливати на функціонування всієї наноструктури.

У роботах [5,9], крім спостереження посилення флуоресценції наноструктур CdSe / CdS в формі ядро-оболонка, була відзначена сильна залежність оптичної щільності і люмінесценції від модифікації поверхні. Це може залежати від середовища, в якому здійснюється синтез колоїдних наноматеріалів, від органічних і біологічних середовищ, які оточують і взаємодіють зі наноструктурою. Останнє означає, що властивості колоїдних гетерогенних структур будуть залежати від конкретних способів їх отримання, а саме, від типу і хімічного складу стабілізатора розмірів НК, стехіометрії поверхні, характеру взаємодії стабілізатора з поверхнею в залежності від рН середовища.

Огляд фотолюмінісцентних властивостей колоїдних НК A2B6 типу «ядро - оболонка» наведено в монографії [10]. В роботі представлені результати впливу розмірів ядра і оболонки і співвідношення їх розмірів на квантовий вихід фотолюмінесценції, котрий може досягати 80%. Автори звертають увагу на роль внутрішньої структури, як важливого параметра, який можна використовувати для зміни оптичних і електронних властивостей гетероструктурних композитів. Представлені в монографії роботи свідчать про складність взаємодій в наноструктурах з великою кількістю параметрів, які впливають на їх властивості, що потребує подальших експериментальних досліджень.

До цієї ж проблеми ставляться і дослідження модифікації поверхні нанокристалів.

Під модифікацією поверхні розуміються такі процеси, як взаємодія з органічною речовиною, структурна перебудова в результаті окислення, легування різними домішками. Проблема легування КТ атомами металів вимагає розуміння процесів їх вбудовування в решітку нанокристалів, які налічують сотні або тисячі атомів, фізики та хімії процесів асоціації домішкових атомів з власними дефектами НК, а також питань впливу легування на спектр люмінесценції і квантову ефективність світіння. В першу чергу це становить інтерес щодо легування атомами лужних металів, для яких гіпотетично передбачається велика ймовірність вбудовування в решітку НК атомів з малими радіусами.

Дослідження впливу легування атомами лужних металів на інтенсивність люмінесценції НК і плівок сульфідів кадмію і кристалів інших з'єднань описані в роботах [11-13]. Так, в спектрі люмінесценції НК CdS, легованих Li автори роботи [11] спостерігали появу в спектрі світіння короткохвильової смуги з $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм, природа якої пов'язана з дефектом заміщення - Li_{Cd} , який є глибоким донором з енергією активації 0,4 еВ. Ці результати свідчать про легування об'єму НК. У той же час, досліджуючи вплив домішки літію на люмінесценцію монокристалів CdTe, авторами роботи [12,] не виявлено впливу процесів легування на властивості об'єму основного матеріалу, але було встановлено утворення тонкого, легованого літієм, поверхневого наноструктурованого шару. Характерно, що якщо у вихідних зразках люмінесценція була відсутня, то в результаті легування вони проявляли інтенсивну люмінесценцію. У ряді випадків легування КТ атомами металів сприяє не тільки підвищенню ефективності емісії, а також модулює деформацію решітки між шарами гетероструктур типу ядро - оболонка [13]. Автори цих досліджень демонструють, що на здатність проникати в кристалічну решітку впливають заряд і розмір легуючих атомів. В роботі [16] проведено дослідження впливу домішки літію на параметри люмінесценції піролітичних плівок на основі CdS. Досліджено вплив концентрації доміш-

ки літію і температури синтезу на параметри люмінесценції піролітичних плівок на основі CdS. Виявлено, що при введенні домішки літію, з одного боку, зменшується концентрація центрів безвипромінювальної рекомбінації, а з іншого - збільшується концентрація вільних електронів. З цього випливає, що одночасно відбуваються, як процеси пасивації поверхневих станів, так і легування об'єму.

Таким чином, дослідження фізико-хімічних, технологічних способів, спрямованих на підвищення квантової ефективності НК CdS є мало вивченими і представляє науковий і практичний інтерес.

У даній роботі представлені дослідження технологічних способів посилення люмінесценції НК CdS, вирощених у водному розчині желатини, як шляхом створення оболонки ZnS, так і шляхом легування.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

В якості прекурсорів в реакції синтезу НК CdS використовувалися нітрат кадмію $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і сульфід натрію Na_2S . Водний розчин желатини використовувався для стабілізації розмірів НК. Сіль цинку ZnCl_2 слугувала для створення оболонки НК CdS. У якості джерела літію використовувався хлорид літію (LiCl).

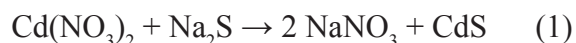
Слід зазначити, що в даній роботі НК CdS були синтезовані у желатиновій матриці, молекулярна структура якої не протидіє дифузії атомів, як прекурсорів, так і легуючих атомів, що дозволяє проведення нарощування оболонки в одностадійному процесі.

Для вимірювання спектрів оптичної щільності використовувався спектрофотометр СФ-26 зі спектральним діапазоном від 186 до 1100 нм. Вимірювання спектрів люмінесценції проводилось з використанням твердотілого лазера LCS-DTL-374QT з накачуванням, напівпровідниковими діодами, які працюють в режимі оптико-акустичної модуляції.

2.1. Синтез КТ і нанокompatитів

У водний розчин 1% желатини було додано 5 мл. водного розчину $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.25 моль / л)

з наступним перемішуванням протягом 10 хв., після чого додано по краплях 5 мл. водного розчину Na_2S (0.25 моль / л). Реакція синтезу відбувалася протягом 20 хвилин при температурі 40°C при безперервному перемішуванні. У міру протікання реакції колір розчину змінювався від прозорого до помаранчевого. Хімічна реакція синтезу описується рівнянням (1):



Нарощування оболонки на НК CdS здійснювалося наступним чином. У колоїдний розчин 1% желатини який містить наночастки CdS було додано 5 мл. водного розчину ZnCl_2 (0,25 моль / л.) і розчин перемішувався протягом 10 хв. Після закінчення цього часу колір розчину змінювався з помаранчевого на світло - жовтий.

Легування НК CdS проводилось наступним чином: в розчин 1% желатину додавали водний розчин $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.2 моль / л) і водний розчин (LiCl) (0.2 моль / л) з наступним перемішуванням протягом 10 хв. В отриманий розчин по краплях додавали водний розчин Na_2S (0.2 моль / л). Процес здійснювався при безперервному перемішуванні протягом 20 хвилин при температурі 40°C. В кінці реакції розчин набував яскраво жовтий колір.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Оптичні і люмінесцентні властивості структури ядро - оболонка CdS / ZnS.

Спектри люмінесценції КТ CdS і наноструктури типу ядро-оболонка CdS / ZnS представлені на рис.1. Помітно значне збільшення інтенсивності люмінесценції наноструктури CdS / ZnS в порівнянні до КТ CdS. Дане явище може бути пов'язане з формуванням оболонки ZnS навколо ядра CdS, в результаті чого носії заряду ефективно обмежені в області ядра за рахунок потенційного бар'єру, утвореного між двома напівпровідниками з різними ширинами заборонених зон ($E_g = 2,4 \text{ eV}$ і $3,7 \text{ eV}$, відповідно, для CdS і ZnS). Крім того, оболонка ZnS відокремлює поверхню КТ CdS від навколишнього середовища - водного розчину желатини. Це зменшує концентрацію нерадіаційних

поверхневих дефектів і покращує квантовий вихід фотолюмінесценції.

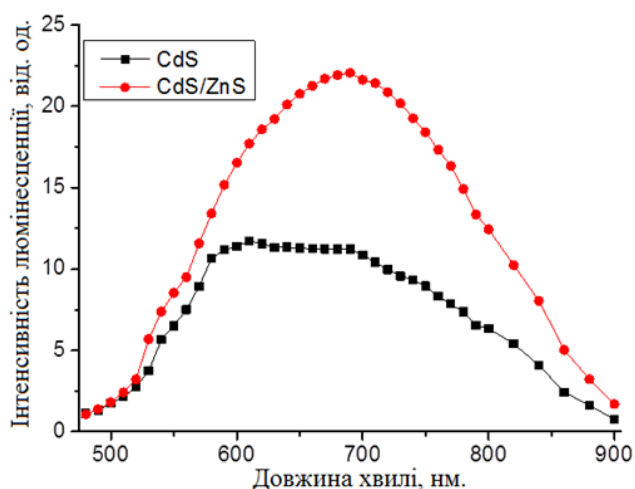


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції КТ CdS і наноструктури CdS / ZnS

Оптичні характеристики досліджуваних зразків підтверджують факт нарощування шару ZnS на КТ CdS. В спектрі поглинання (рис.2) спостерігається червоне зміщення для наноструктур CdS / ZnS в порівнянні з КТ ядра CdS, що вказує на формування структури CdS / ZnS, а не на утворення твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_{1-y}$, як це спостерігалось в роботі [14]. В останньому випадку спектр поглинання був би зміщений в більш короткохвильову область у порівнянні зі спектром вихідних структур через більшу енергію забороненої зони твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_{1-y}$.

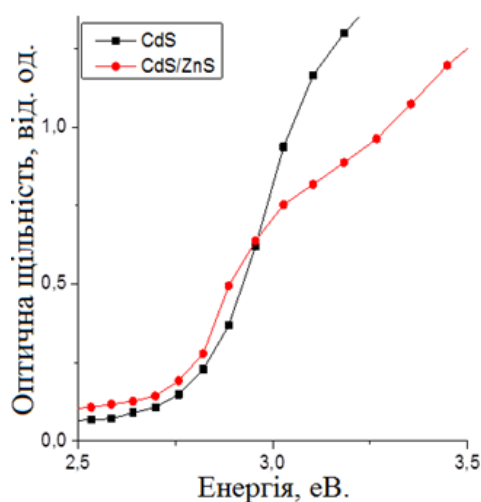


Рис. 2. Спектри оптичної щільності КТ CdS і наноструктури CdS / ZnS

Той факт, що на спектрах поглинання не проявляються максимумів, відповідних оптичним переходам між дискретними рівнями, свідчить про досить великий розподіл НК за розмірами. У цьому випадку ці спектри оптичної щільності були продиференційовані. На рис. 3 представлені диференційовані спектри, максимумами яких відповідали першому оптичному переходу в КТ CdS і в наноструктурах CdS / ZnS. За величиною зміщення ширини забороненої зони (ΔE_g) щодо ширини забороненої зони об'ємного кристала з використанням наближення ефективних мас за формулою (2) оцінювався середній радіус наночастинок [15]:

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}} \quad (2)$$

Тут h - постійна Планка; $\mu = ((m_{e*})^{-1} + (m_{h*})^{-1})^{-1}$, де $m_{e*} = 0.19m_e$, $m_{h*} = 0.8m_e$ - відповідно ефективні маси електрона і дірки в сульфіді кадмію, m_e - маса вільного електрона; ΔE_g - різниця між шириною забороненої зони в наночастинці і об'ємному кристалі CdS (2.4 еВ). Результати розрахунків представлені в таблиці 1.

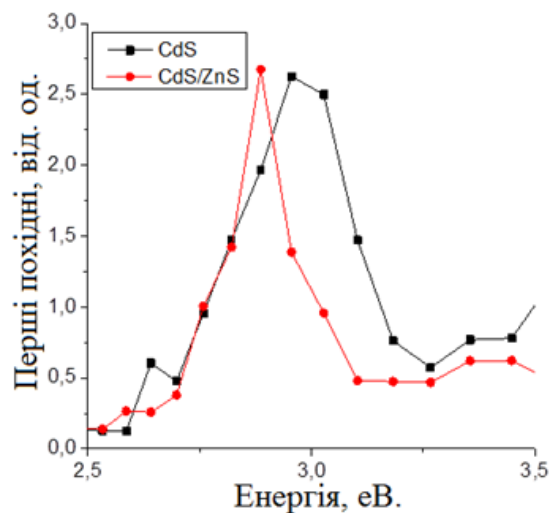


Рис. 3. Диференційовані спектри поглинання КТ CdS, CdS / ZnS

Таблиця 1
Ширина забороненої зони і розмір КТ

КТ	E_g (eV)	R (nm)	d (nm)
CdS	2,95	5,8	2,9
CdS/ZnS	2,88	6,1	3,05

Зміна розміру діаметру наноструктури відносно КТ CdS дорівнює Δd ($d_{\text{CdS/ZnS}} - d_{\text{CdS}}$) = 0.15 nm. Відомо, що іонний радіус цинку 0,074 nm, що може свідчити про утворення моношару ZnS.

Характерно, те що, як показує розкладання спектрів люмінесценції КТ CdS і CdS / ZnS на складові елементарні смуги, (рис. 4 і 5), в спектрах наноструктури CdS / ZnS не спостерігаються нові спектральні смуги, що доводить відсутність легування КТ CdS цинком. Однак, не виключено, що іони цинку можуть займати вакантні місця V_{Cd} на поверхні кристала, зменшуючи кількість центрів конкуруючої рекомбінації.

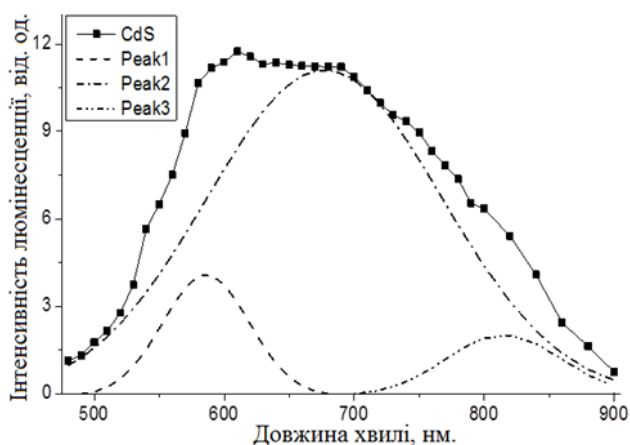


Рис. 4. Розкладання спектрів люмінесценції КТ CdS

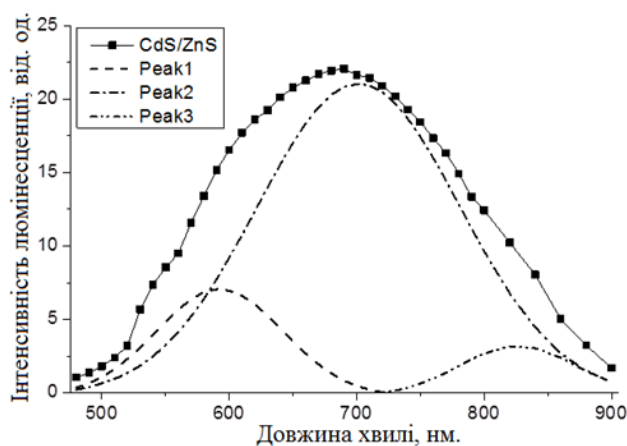


Рис. 5. Розкладання спектрів люмінесценції КТ CdS / ZnS

3.2. Оптичні і люмінесцентні властивості НК CdS, легованих літієм.

Як вже зазначалося вище, фізико-хімічні процеси легування нанокристалів є недостатньо вивченими. Зокрема, це стосується питання щодо типу створюваних дефектів і місць їх локалізації, а саме, в об'ємі або на поверхні. З цього приводу представляє інтерес дослідити вплив домішки літію на інтенсивність фотолюмінесценції НК CdS.

Як видно з рис. 6, спектри поглинання нелегованих і легованих НК CdS збігаються, що свідчить про відсутність зміни розміру НК та про відсутність утворення сполуки літію з сіркою.

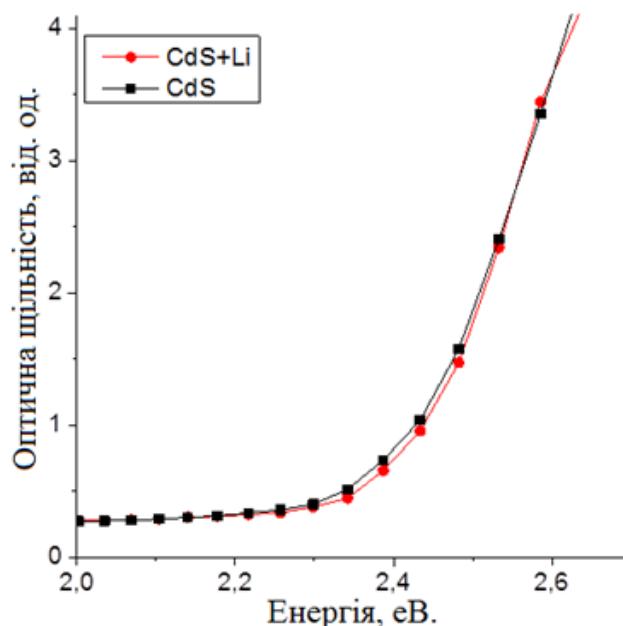


Рис. 6. Спектри поглинання КТ CdS і CdS легованих Li

Спектри люмінесценції КТ, легованих літієм, представлені на рис. 7. вони демонструють збільшення інтенсивності люмінесценції в 3.5 рази. Дане явище може бути пояснено декількома факторами. По-перше, літій може пасивувати поверхневі дефекти, зменшуючи кількість безвипромінювальних центрів рекомбінації. По-друге, якщо припустити, що впровадження атомів літію в міжвузля кристалічної решітки CdS приводить до формування дрібних донорних центрів, які можуть бути іонізовані при кімнатній температурі, то збільшення концен-

трації носіїв заряду в зоні провідності, буде сприяти посиленню інтенсивності ФЛ.

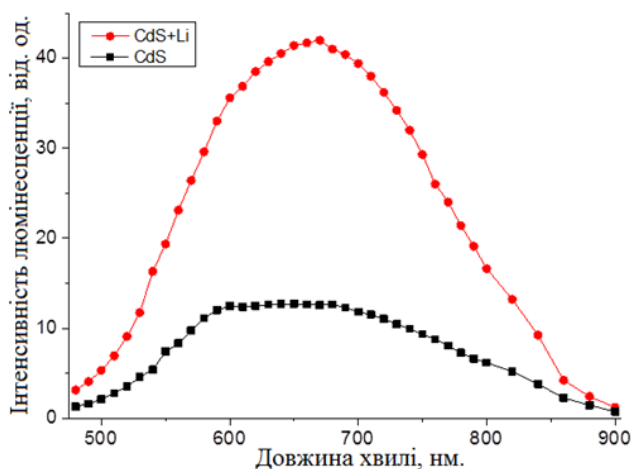


Рис. 7. Люмінесценція КТ CdS і CdS легованих Li

З огляду на те, що спектр люмінесценції КТ CdS, легованих Li, представляє широку смугу, то було проведено розкладання цієї смуги на складові (Рис.8.). З порівняння з аналогічним поданням для нелегованих КТ CdS (Рис.4.), видно, що в результаті легування не виникли нові смуги фотолюмінесценції.

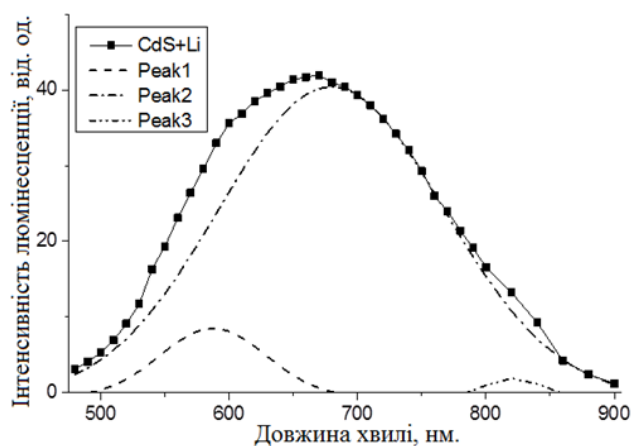


Рис. 8. Розкладання спектрів люмінесценції КТ CdS легованих Li

У випадку легування КТ CdS атомами літію можна було б очікувати люмінесценцію в короткохвильовій області. Звернемо увагу на те, що вирощені нами КТ CdS по золь-гель технології в водному розчині желатини не виявляли люмінесценцію в короткохвильовій області спектра. Це пов'язано з великою концентрацією

глибоких центрів, що характерно для даної технології. Превалювання каналів рекомбінації через глибокі центри в порівнянні з каналами екситонної або крайової люмінесценції призводить до реєстрації широких смуг в довгохвильовій області.

ВИСНОВОК

В роботі описані результати досліджень щодо збільшення інтенсивності люмінесценції КТ CdS. Розглянуто два способи: шляхом утворення структури ядро - оболонка і шляхом легування КТ. Відмінною особливістю технології нарощування оболонки являється те, що нарощування здійснюється в одному процесі, а не на вирощені КТ CdS. З спектрів оптичного поглинання наноструктур КТ CdS / ZnS визначена товщина шару оболонки, яка відповідає товщині одного моношару ZnS. Спостерігалось зростання інтенсивності світіння наноструктури.

Дослідження результатів впливу домішки літію на спектр та інтенсивність люмінесценції КТ CdS показало відсутність смуг люмінесценції, пов'язаних з літієм і збільшення інтенсивності світіння КТ в 3,5 рази, що пов'язано з пасивацією поверхневих станів.

Список використаної літератури

- [1]. A. L. Rogach, N. Gaponik, J. M. Lupton, C. Berton, D. E. Gallardo, S. Dunn, Alexander Eychmüller. Light-Emitting Diodes with Semiconductor Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* 47 (35), 6538-6549. DOI: 10.1002/anie.200705109.
- [2]. Jonathan S. Steckel, John P. Zimmer, Seth Coe-Sullivan, Nathan E. Stott, Vladimir Bulovic', and Mounji G. Bawendi. Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core-Shell Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2154–2158. DOI: 10.1002/anie.200453728.
- [3]. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R. & Mattoussi, H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing *Nature Materials* 2005 4(6):435-446. DOI: 10.1038/nmat1390.

- [4]. Fábio Pereira Ramanery, Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur, Herman Sander Mansur. Synthesis and Characterization of Water-dispersed CdSe/CdS Core-shell Quantum Dots Prepared via Layer-by-layer Method Capped with Carboxylic-functionalized Poly(Vinyl Alcohol). *Materials Research*. 2014; 17 (Suppl. 1): 133-140 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000060>.
- [5]. Adolfas K. Gaigalas, Paul DeRose, Lili Wang, and Yu-Zhong Zhang. Optical Properties of CdSe/ZnS Nanocrystals. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. Volume 119 (2014). P. 609-628. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.119.026>.
- [6]. Bonghwan Chon, Sung Jun Lim, Wonjung Kim, Jongcheol Seo, Hyeonggon Kang, Taiha Joo, Jeeseong Hwang and Seung Koo Shin. Shell and ligand-dependent blinking of CdSe-based core/shell nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 9312-9319 DOI: 10.1039/b924917f.
- [7]. Sung Jun Lim, Bonghwan Chon, Taiha Joo, and Seung Koo Shin. Synthesis and Characterization of Zinc-Blende CdSe-Based Core/Shell Nanocrystals and Their Luminescence in Water. *J. Phys. Chem. C*, 2008, Vol. 112, No. 6, 1744-1747; <https://doi.org/10.1021/jp710648g>.
- [8]. James Cassidy, Mikhail Zamkov. Nanoshell quantum dots: Quantum confinement beyond the exciton Bohr radius. *J. Chem. Phys.* 152, 110902 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5126423>.
- [9]. Dmitri V. Talapin, Andrey L. Rogach, Andreas Kornowski, Markus Haase, , and Horst Weller. Oxide–Trioctylphosphine Mixture Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine–Trioctylphosphine. *Nano Letters* 2001, 1, 4, 207–211. <https://doi.org/10.1021/nl0155126>.
- [10]. D. V. Korbutiak, O. V. Kovalenko, S. I. Budzuliak, O. V. Melnychuk «Nanostruktury napivprovidnykovykh spoluk A2V6 ; Nizhyn, vydavnytstvo NDU im. M. Hoholia, 2020, 184 s. (*in Ukrainian*).
- [11]. V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva, N. V. Malushin, Lyuminescentnye svoystva nanokristallov sulfida kadmiya, legirovannyh atomami litiya i alyuminiya. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. T. 2 (8) 1/2011. C. 55-58 (*in Russian*).
- [12]. Mazur T. M., Slyotov M. M., Kinzerska O. V., Prokopiv V. V. Optical properties of CdTe doped Li. Abstract book International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2020). 26-29 August 2020. Lviv, Ukraine, p.392. <https://virtual-nano-2020.b2match.io/>.
- [13]. Friedfeld, M. R., Stein, J. L., Johnson, D. A., Park, N., Henry, N. A., Enright, M. J., Cossairt, B. M. (2019). Effects of Zn²⁺ and Ga³⁺ doping on the quantum yield of cluster-derived InP quantum dots. *The Journal of Chemical Physics*, 151(19), 194702. doi:10.1063/1.5126971.
- [14] Yu. A. Nitsuk, M. I. Kiose, Yu. F. Vaksman, V. A. Smyntyna, I. R. Yatsunskyi: Optical properties of CdS nanocrystals, doped with zinc and copper. *Physics and technology of semiconductors*, 2019, volume 53, no. 3.
- [15] A. I. Gusev, A. A. Rempel'. *Nanokristallicheskie materialy* (M., Fizmat-lit, 2000), c. 224 (*in Russian*).
- [16]. Majorova T. L., Klyuev V. G. Lyuminescentnye svoystva polikristallicheskih plenok sulfida kadmiya, legirovannyh metallami pervoy gruppy. *Vestnik VGU, seriya: fizika. matematika*, 2006, № 2. P. 85-90 (*in Russian*).

Стаття надійшла до редакції 03.02.2021 р.

PACS 81.05.Dz, UDC 621.32; 535. 37

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2021.1.227406>

INCREASING THE PHOTOLUMINESCENCE EFFICIENCY OF CdS NC GROWN IN A GELATINOUS ENVIRONMENT

V. M. Skobeeva¹, V. A. Smyntyna², M. I. Kiose², N. V. Malushin¹

¹Research Institute of Physics of Odesa I. I. Mechnikov National University,
65082, Odesa, street Pasteur, 27, Ukraine

² Odesa I. I. Mechnikov National University, 65082, Odesa, street Dvoryanska, 2, Ukraine

Summary

The aim of this work is to study the technological methods of enhancing the luminescence of NC CdS grown in an aqueous solution of gelatin, both by creating a ZnS shell and by doping. Nanoparticles and nanostructures obtained using sol-gel technology in aqueous gelatin solution were investigated by spectrometry by optical density and luminescence spectra. The optical density spectra of CdS / ZnS nanostructures were differentiated, from which the energy of the band gap of the QD was determined, and the size of nanoparticles was calculated. The thickness of the shell layer, which corresponds to the thickness of one ZnS monolayer, is determined. In the luminescence spectra, a significant increase in the luminous intensity of 2 times the CdS / ZnS nanostructure was revealed. When the luminescence spectra of CdS and CdS / ZnS QDs are decomposed into constituent elementary bands, no new spectral bands are observed in the spectra of the CdS / ZnS nanostructure, which proves the absence of doping of CdS QDs with zinc. The absorption spectra of non-doped and doped CdS NCs coincide, which indicates no change in the size of the NC and the absence of the formation of a compound of lithium with sulfur. Luminescence spectra of lithium-doped QDs show a 3.5-fold increase in luminescence intensity.

Keywords: band gap, sol-gel technology, core-shell nanostructure, optical density, luminescence, impurity doping.

PACS 81.05.Dz, УДК 621.32; 535. 37

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2021.1.227406>

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НК CdS, ВИРОЩЕНИХ В ЖЕЛАТИНОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

В. М. Скобеєва¹, В. А. Сминтина², М. І. Кіосе², Н. В. Малушин¹

¹НДІ фізики Одеського національного університету імені І. І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Пастера, 27, Україна

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 65082, Одеса, вул. Дворянська, 2,
Україна

Реферат

Метою даної роботи являться дослідження технологічних способів посилення люмінесценції НК CdS, вирощених у водному розчині желатини, як шляхом створення оболонки ZnS, так і шляхом легування. Наночастинки та наноструктури, що отримані за допомогою

золь-гель технології у водному розчині желатини, досліджувались методами спектрометрії за спектрами оптичної щільності та люмінесценції. Спектри оптичної щільності наноструктур CdS / ZnS були продиференційовані, з яких було визначено енергію ширини забороненої зони КТ, та розраховано розмір наночастинок. Визначено товщину шару оболонки, яка відповідає товщині одного моношару ZnS. У спектрах люмінесценції виявлено значне зростання інтенсивності світіння в 2 рази наноструктури CdS / ZnS. При розкладанні спектрів люмінесценції КТ CdS і CdS / ZnS на складові елементарні смуги, в спектрах наноструктури CdS / ZnS не спостерігаються нові спектральні смуги, що доводить відсутність легування КТ CdS цинком. Спектри поглинання нелегованих і легованих НК CdS збігаються, що свідчить про відсутність зміни розміру НК та відсутність утворення сполуки літію з сіркою. Спектри люмінесценції КТ, легованих літієм, демонструють збільшення інтенсивності люмінесценції в 3.5 рази.

Ключові слова: Ширина забороненої зони, золь-гель технологія, наноструктура ядро-оболонка, оптична щільність, люмінесценція, домішкове легування.