

PACS: 61.46.+w, 42.25.Bs, 07.07.Df
DOI: 10.18524/1815–7459.2022.4.271202

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ CdSe:Cu

Ю. А. Ніцук, О. В. Карауш, Я. І. Леніх, Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ CdSe:Cu

Ю. А. Ніцук, О. В. Карауш, Я. І. Леніх, Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова

Анотація. Досліджено люмінесценцію колоїдних нанокристалів CdSe:Cu. Встановлено, що легування атомами міді не призводить до помітної зміни розміру нанокристалітів. Зсув ширини забороненої зони при легуванні можна пояснити міждомішковою кулонівською взаємодією між частинками. Показано, що легування міддю призводить до гасіння екситонної люмінесценції CdSe. Встановлено, що довгохвильова люмінесценція CdSe:Cu зумовлена переходами всередині донорно-акцепторних пар, до складу яких входять власні та домішкові дефекти Cu.

Ключові слова: нанокристали CdSe:Cu, колоїдний синтез, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, власні дефекти, донорно-акцепторні пари

LUMINESCENCE OF COLLOIDAL CdSe:Cu NANOCRYSTALS

Yu. A. Nitsuk, O. V. Karaush, Ya. I. Lepikh, Yu. F. Vaksman, G. V. Korenkova

Abstract. The luminescence of Colloidal CdSe:Cu nanocrystals was studied. It is shown that copper doping does not lead to a noticeable change in the size of nanocrystallites. The change in the band gap width can be explained by the inter-impurity Coulomb interaction. It is shown that copper doping leads to quenching of exciton luminescence of CdSe. It is established that the long-wave luminescence of CdSe:Cu is caused by transitions within the donor-acceptor pairs, which include intrinsic and impurity Cu defects.

Keywords: CdSe:Cu nanocrystals, Cu impurity, optical absorption, photoluminescence, native defects, donor-acceptor pairs

ВСТУП

Наночастинки CdSe отримали широке застосування в якості модельних наночастинок при дослідженні властивостей наноматеріалів. На основі досліджень CdSe опубліковано перші роботи [1], що показали прояв квантово-розмірного ефекту в спектрах оптичного поглинання та фотолюмінесценції. Простота виробництва та ефективне екситонне випро-

мінювання наночастинок CdSe у видимому та ближньому ІЧ-діапазоні зробили цей матеріал одним із найперспективніших у біомедичній візуалізації. Наночастинки CdSe, кон'юговані з антитілами, використовували для діагностики вірусних інфекцій на ранній стадії [2]. На основі нанокристалів CdSe сконструйовані світлодіоди, активні середовища для лазерів та сонячні елементи [3–5]. В хімічних сенсорах

нанокристали CdSe використовуються для виявлення небезпечних газів [6].

Найпростішим і найдешевшим способом отримання наночастинок CdSe є колоїдний синтез. Недоліком цього методу є велика дисперсія отриманих частинок і, як наслідок, велика флуктуація спектральних характеристик. Іншим недоліком є неконтрольоване легування нанокристалів CdSe атомами прекурсорів. Є два способи уникнути цього:

1. Розробка нових методів синтезу для отримання наночастинок з регульованим у часі розміром.

2. Отримання ефективного внутрішньо-центрового випромінювання або випромінювання на донорно-акцепторних парах, на яке не впливає ширина забороненої зони (розмір) нанокристалу. Це може відкрити більш широкі перспективи застосування нанокристалів в різних зовнішніх умовах. Тому дослідження довгохвильової фотолюмінесценції нанокристалів, визначення природи власних і домішкових дефектів в них є актуальним.

У даній роботі нами розроблено методику отримання нанокристалів CdSe:Cu розміром 3–6 нм. Досліджено фотолюмінесценцію нелегованих та легуваних Cu кристалів CdSe. Показано, що розмір нанокристалів CdSe:Cu не впливає на спектральні характеристики довгохвильового випромінювання.

Метою даної роботи є визначення природи центрів, відповідальних за довгохвильове випромінювання нанокристалів CdSe:Cu.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджено нанокристали, отримані методом колоїдного синтезу. Джерелом іонів кадмію був 10% водний розчин нітрату кадмію, а джерелом іонів селену – 10% розчин селеносульфату натрію. Легування атомами Cu проводили шляхом додавання 1% розчину хлориду міді до розчину нітрату кадмію. В якості стабілізатора росту наночастинок використовували 5% розчин желатину. Встановлено, що ефективно вбудовування атомів Cu в підґратку кадмію відбувається після 5 хвилин нагріван-

ня розчину при $T=373$ К. Для дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції на скляні підкладки наносили плівки.

Дослідження оптичного поглинання проводили за допомогою монохроматора МДР-6 з двома дифракційними ґратками 1200 штр/мм. В якості приймача світлового потоку використовувався фотопомножувач ФЕУ-100.

Спектри фотолюмінесценції досліджували на призматичному монохроматорі ІСП-51 з ФЕУ-100 в якості приймача випромінювання. Для збудження випромінювання використовувався напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 400 нм. Для дослідження температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції використовували кріостат, що дозволяв проводити дослідження в температурному діапазоні 77–400 К. Температурні залежності інтенсивностей фотолюмінесценції, аналізовані в координатах $\ln(I)$ від $1/T$, дають в області гасіння пряму лінію, по нахилу якої визначали енергію активації процесу температурного гасіння.

Розмір наночастинок оцінювали за зсувом краю фундаментального поглинання в наближенні ефективних мас (табл. 1) за формулою Вонга [7].

Таблиця І.
Результати розрахунків оптичного поглинання

| № . | Cd(NO ₃) ₂ , Na ₂ SeSO ₃ | CuCl ₂ концентрації | E _g , eV | ΔE _g , eV | R, нм |
|-----|--|--|---------------------|-------------------------|-------|
| 1. | 0.02% | - | 3.2 | 1.5 | 3 |
| 2. | 0.03% | - | | 1.23 | 3.5 |
| 3. | 0.05% | - | 2.40 | 0.7 | 4.6 |
| 4. | 0.02% | 0.001% (2·10 ¹⁷ cm ⁻³) | 3.18 | 1.48 | 3.1 |
| 5. | 0.02% | 0.005% (2·10 ¹⁸ cm ⁻³) | 3.12 | 1.42 | 3.2 |
| 6. | 0.02% | 0.01% (4·10 ¹⁹ cm ⁻³) | 2.9 | 1.2 | 3.5 |

Результати розрахунків підтверджені дослідженнями скануючого електронного мікроскопу (СЕМ). На рис. 1 показано утворення наночастинок CdSe:Cu розміром 3–6 нм.

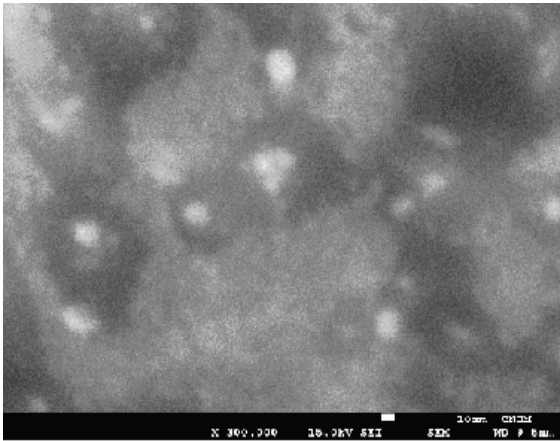


Рис. 1. СЕМ-зображення нанокристалів CdSe:Cu.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ

Дослідження оптичного поглинання проводили в діапазоні довжин хвиль 370–800 нм. На рис. 2 наведено спектри поглинання нелегованих нанокристалів CdSe. встановлено, що зі збільшенням концентрації прекурсорів край поглинання зсувається в область менших енергій, що підтверджується зміною кольору розчинів. Це пов'язано зі збільшенням розмірів нанокристалітів (табл. 1).

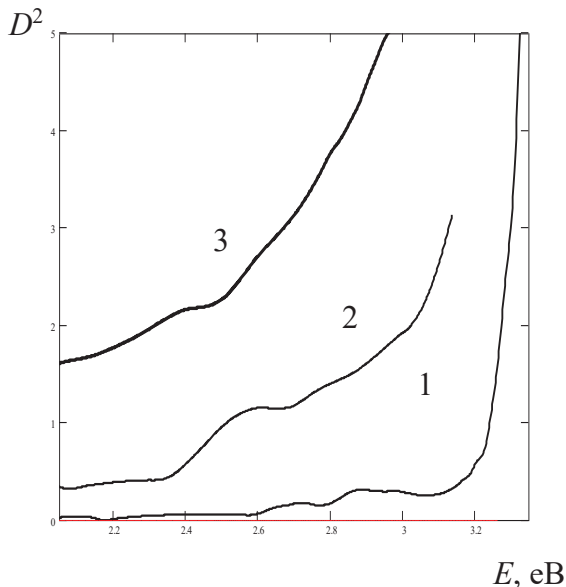


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання нанокристалів CdSe. $[Cd(NO_3)_2]$, $[Na_2SeSO_3]$ дорівнюють 0.02 (1), 0.03 (2) та 0.05% (3).

Легування Cu призводить до зсуву краю поглинання в область менших енергій порівняно з відповідними нелегованими нанокристалітами (рис. 3).

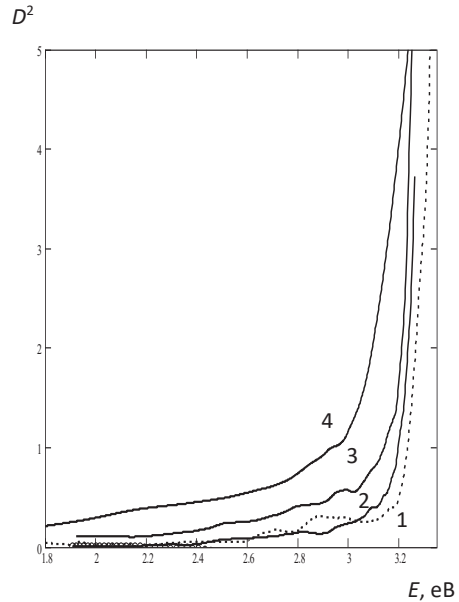


Рис. 3. Спектри оптичного поглинання нанокристалів CdSe (1) та CdSe:Cu (2-4). $[CuCl_2]$ дорівнюють 0.001 (2), 0.005 (3) та 0.01% (4).

Величина зсуву становить 20–70 нм. Така поведінка спектрів поглинання при легуванні наночастинок атомами міді досліджувалася раніше в [7] і пояснювалася наявністю міждомішкової кулонівської взаємодії. Співвідношення було використано для визначення концентрації оптично активної домішки міді.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Спектри фотолюмінесценції щойно синтезованих нанокристалів CdSe наведені на рис. 4. Спектри характеризуються наявністю однієї високоенергетичної смуги випромінювання, положення якої корелює з положенням краю поглинання на рис. 2. Подібні лінії випромінювання в колоїдних нанокристалітах CdSe, отриманих за схожою методикою, спостерігалися нами раніше в [8].

Після термообробки в спектрах фотолюмінесценції з'являється додаткова низькоенергетична смуга випромінювання в області

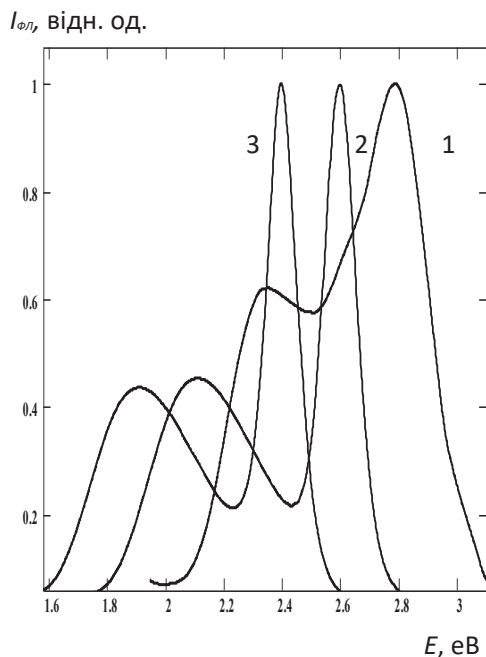


Рис 4. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів CdSe. [CdNO₃], [Na₂SeSO₃] = 0.02 (1), 0.03 (2) та 0.05% (3).

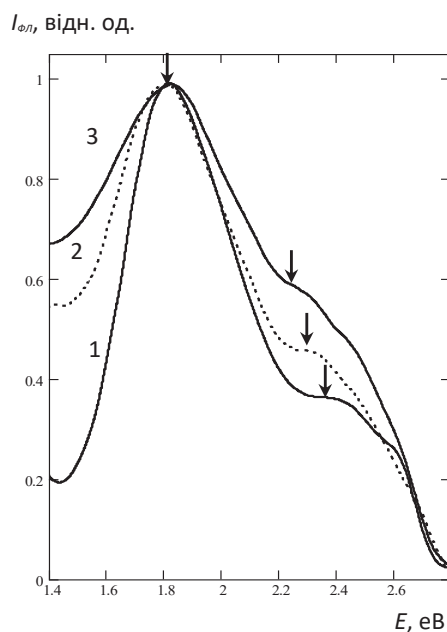


Рис. 5. Фотолюмінесценція нанокристалів CdSe:Cu. [CuCl₂] = 0.001 (1), 0.005 (2) та 0.01% (3).

600–700 нм. Її положення корелює з положенням високоенергетичної смуги. При зміні температури зразків від 293 до 400 К максимум цієї смуги випромінювання зсувається в область менших енергій на 0.07 еВ. Цей зсув відповідає температурному зсуву забороненої зони CdSe. З дослідження температурного гасіння люмінесценції в області 700 нм визначено енергію активації центрів люмінесценції 0.14 еВ, що в CdSe відповідає акцепторним центрам Na_{Cd} [8]. Присутність атомів натрію в нанокристалах пояснюється його присутністю в прекурсорах і низькою температурою гідролізу солей натрію (Na₂SeSO₃ і NaNO₃).

Легування нанокристалів CdSe міддю призводить до помітного гасіння високоенергетичної лінії випромінювання (рис. 5).

Разом з тим, в спектрах випромінювання нанокристалів CdSe:Cu виникають дві широкі смуги випромінювання в зеленій (2.4 еВ) та червоній (1.85 еВ) області (рис. 5). Перша смуга змінювала положення максимуму при зміні концентрації міді та температури зразків. За температурною залежністю інтенсивності випромінювання визначена енергія активації 0.3 еВ. В об'ємних кристалах CdSe:Cu раніше

[9] спостерігались випромінювальні переходи електронів із зони провідності на глибокі акцепторні рівні міді (Cu_{Cd}⁺) з подібною енергією. Ми припускаємо, що досліджувана фотолюмінесценція на 2.4 еВ має подібну природу.

Друга смуга випромінювання на 1.85 еВ не змінювала положення максимуму при зміні температури і концентрації домішки міді.

Температурне гасіння люмінесценції цій області характеризується кривою з двома лінійними ділянками. Такі залежності з двома лінійними ділянками гасіння пояснюються в рамках моделі випромінювальної рекомбінації, що здійснюється на донорно-акцепторних парах. У цьому випадку енергія випромінюваного кванта визначається рівнянням

$$h\nu = E_g - E_d - E_a + \frac{e^2}{\varepsilon R}, \quad (1)$$

де: E_d , E_a – енергії активації донора і акцептора; R – відстань між донором і акцептором.

В області низьких температур спостерігалось слабке гасіння люмінесценції з енергією активації близько 0.06 еВ. Така енергія активації в селенідах цинку та кадмію відповідає вакансіям селену V_{Se}^+ .

Енергія активації, визначена у високо-температурній області становить 0.8 eВ, що дорівнює різниці ($E_a - e^2/\epsilon R$). Згідно досліджень [9], в об'ємних кристалах таким глибоким акцепторам можуть відповідати центри $\text{Cu}_{\text{Cd}}^{2-}$.

В [10] довгохвильове випромінювання $\text{CdSe}:\text{Cu}$ пов'язують з асоціативними центрами $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}, (\text{V}_{\text{Cd}}^{-}, \text{Cu}_1^{2+})^+)$. Ми вважаємо, що енергія активації 0.06 eВ не може відповідати асоціативним донорним рівням, тому більш ймовірними бачимо асоціативні центри $(\text{V}_{\text{Se}}^{+}, \text{Cu}_{\text{Cd}}^{2-})$. Відсутність внутрішньоцентрових випромінювальних переходів іонів Cu в цій області спектру підтверджується відсутністю домішкових ліній поглинання.

Таким чином, червона смуга випромінювання в нанокристалах $\text{CdSe}:\text{Cu}$ пов'язана з випромінювальними переходами всередині донорно-акцепторних пар. Наявність кількох стійких елементарних ліній випромінювання в цій смузі можна пояснити утворенням донорно-акцепторних пар з різною відстанню між донорами та акцепторами.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень показано, що легування міддю призводить до появи ефективного випромінювання на донорно-акцепторних парах, на спектральні характеристики якого не впливають зміни ширини забороненої зони зі зміною розмірів нанокристалітві температури нанокристалітів. Показано, що при легуванні міддю край фундаментального поглинання зсувається в область менших енергій. Максимальну концентрацію оптично активної домішки міді визначали за величиною зсуву, яка становила $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ у нанокристалах із вмістом 0,01% CuCl_2 . Довгохвильова люмінесценція зумовлена переходами всередині донорно-акцепторних пар, до складу яких входять власні дефекти та атоми міді.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1]. Neeleshwar S., Chen C. L., Tsai C. B., Chen Y. Y. Size-dependent properties of CdSe

quantum dots// Phys. Rev. B.– 2005 – V.71.– P. 2013071–20130714.

[2]. Bentzen E. L., House F., Utley T. J., Crowe J. E., Wright D. W. Progression of respiratory syncytial virus infection monitored by fluorescent quantum dot probes // Nano. Lett.– 2005.– V. 5, N.4.

[3]. Colvin V. L., Schlamp M. C., Alivisatos A. P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer // Nature – 1994.– V. 370.– P. 354–357.

[4]. Klimov V. I., Tretiak S., Anikeeva P. O., Bezel I. V., Balet L. P., Achermann M., Piryatinski A., Nanda J., Ivanov S. A. Light Amplification Using Inverted Core/Shell Nanocrystals: Towards Lasing in the Single-Exciton Regime // Phys. Chem.– 2004.– V. 108.– P. 10625–10630.

[5]. Huynh W. U., Dittmer J. J., Libby W. C., Whitting G. L., Alivisatos P. A. Controlling the Morphology of Nanocrystal–Polymer Composites for Solar Cells // Adv. Funct. Mater.– 2003. V. 13, № 1.– P. 73–79.

[6]. Wang L. G., Pennycook S. J., Pantelides S. T. The role of the nanoscale in surface reactions: CO_2 on CdSe // Phys. Rev. Lett.– 2002.– V. 89, N.7, P. 2841–2849.

[7]. Nitsuk Yu. A., Kiose M. I., Vaksman Yu. F., Smyntyna, V. A., Yatsunskyi I. R. Optical Properties of CdS Nanocrystals Doped with Zinc and Copper // Semiconductors.– 2019.– V. 53, N3.– P. 361–367.

[8]. Nitsuk Yu. A., Leonenko A. S., Lepikh Ya. I. Colloidal CdSe Nanocrystals as a Material for Optoelectronics and Biomedical Imaging // «UWBUSIS-2018» – 9th International Conference on Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals, Proceedings – 2018.– P. 210–213.

[9]. Kokubun Y., Watanabe H., Wada Masanobu W. Photoluminescence of CdSe Single Crystals // Jap. J. of Appl. Phys.– 1974.– V.13, N.9.– P. 1393–1398.

[10]. Arora B. M., Dale Compton W. Luminescence from impurities and radiation defects in CdSe and CdS// J. Appl. Phys.– 1972 – V. 43, N.11 – P. 4499–4507.

Стаття надійшла до редакції 02.12.2022 р.

PACS: 61.46.+w, 42.25.Bs, 07.07.Df
DOI: 10.18524/1815–7459.2022.4.271202

LUMINESCENCE OF COLLOIDAL CdSe:Cu NANOCRYSTALS

Yu. A. Nitsuk, O. V. Karaush, Ya. I. Lepikh, Yu. F. Vaksman, G. V. Korenkova

Odesa I. I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine

Summary

The goal of the study is to establish the nature of the centers responsible for the long-wave emission of CdSe:Cu nanocrystals.

CdSe:Cu nanocrystals obtained by the method of colloidal synthesis were investigated in the study. Doping with a Cu impurity was carried out during the synthesis. The size of the nanocrystals was determined in the approximation of the effective masses by the magnitude of the fundamental absorption edge shift. The results of calculating the size of nanocrystals agree well with the results of SEM studies. The nature of the centers responsible for long-wave radiation was determined by means of studies of the temperature dependence of the photoluminescence intensity.

The obtained results showed that the size of nanocrystals can be influenced by changing the concentrations of cadmium and selenium precursors. It was established that doping with copper atoms does not lead to a noticeable change in the size of nanocrystals. A slight shift in the band gap upon doping with copper can be explained by the inter-impurity Coulomb interaction. It is shown that doping with copper leads to quenching of the excitonic luminescence of CdSe. However, doping with copper leads to the emergence of effective long-wave radiation with a maximum at 1.85 eV. Changing the size of nanocrystals and their temperature did not affect the position of the emission maximum. According to the results of the study of the temperature dependence of the photoluminescence intensity at 1.85 eV, it was established that the long-wavelength luminescence of CdSe:Cu is caused by transitions inside the donor-acceptor pairs, which include intrinsic and impurity defects of Cu.

Thus, as a result of the research, it is shown that Cu impurity doping CdSe nanocrystals during the synthesis process, there is no significant increase in the size of CdSe:Cu nanocrystals. At the same time, during doping, a broad line of long-wave radiation appears on donor-acceptor pairs, the location of which is not affected by the width of the band gap and the temperature of the nanocrystals. The obtained results allow the use of CdSe:Cu nanocrystals as fluorescent markers and luminescent sensors.

Keywords: CdSe:Cu nanocrystals, Cu impurity, optical absorption, photoluminescence, native and impurity defects, donor-acceptor pairs

PACS: 61.46.+w, 42.25.Bs, 07.07.Df
DOI: 10.18524/1815-7459.2022.4.271202

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ CdSe:Cu

Ю. А. Ніцук, О. В. Карауш, Я. І. Леніх, Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна

Реферат

Метою дослідження є встановлення природи центрів, відповідальних за довгохвильове випромінювання нанокристалів CdSe:Cu.

В роботі досліджено нанокристали CdSe:Cu, отримані методом колоїдного синтезу. Легування домішкою Cu здійснювалось в процесі синтезу. Розмір нанокристалітів визначався в наближенні ефективних мас за величиною зсуву краю фундаментального поглинання. Результати розрахунку розмірів нанокристалітів добре співпадають з результатами досліджень СЕМ. Природа центрів, відповідальних за довгохвильове випромінювання визначалась за допомогою досліджень температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції.

Отримані результати показали, що зміною концентрацій прекурсорів кадмію та селену можна впливати на розмір нанокристалів. Встановлено, що легування атомами міді не призводить до помітної зміни розміру нанокристалів. Незначний зсув ширини забороненої зони при легуванні міддю можна пояснити міждомішковою кулонівською взаємодією. Показано, що легування міддю призводить до гасіння екситонної люмінесценції CdSe. Разом з тим, легування міддю призводить до виникнення ефективного довгохвильового випромінювання з максимумом на 1.85 еВ. Зміна розмірів нанокристалів та їх температури не впливала на положення максимуму випромінювання. За результатами дослідження температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції на 1.85 еВ встановлено, що довгохвильова люмінесценція CdSe:Cu зумовлена переходами всередині донорно-акцепторних пар, до складу яких входять власні та домішкові дефекти Cu.

Таким чином, в результаті проведених досліджень показано, що при легуванні нанокристалів CdSe домішкою Cu в процесі синтезу не відбувається істотного збільшення розмірів нанокристалів CdSe:Cu. Разом з тим, при легуванні виникає широка лінія довгохвильового випромінювання на донорно-акцепторних парах, на розташування якої не впливає ширина забороненої зони і температура нанокристалів. Отримані результати дозволяють використовувати нанокристали CdSe:Cu в якості флуоресцентних маркерів та люмінесцентних сенсорів.

Ключові слова: нанокристали CdSe:Cu, колоїдний синтез, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, власні і домішкові дефекти, донорно-акцепторні пари