

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ CDSE, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

LUMINESCENT PROPERTIES OF CDSE NANOPOWDERS DOPED WITH TRANSITION METALS AND RARE-EARTH ELEMENTS

Татьяна ГОГЛИДЗЕ, ORCID: 0000-0002-3727-7412

Наталья НЕДЕОГЛО, ORCID: 0000-0002-1135-4256

Татьяна ЮРЬЕВА, ORCID: 0000-0002-4300-3055

Дмитрий НЕДЕОГЛО, ORCID: 0000-0002-5260-6712

Молдавский Государственный Университет

CZU: 621.315.592

e-mail: t_goglidze@yahoo.com

e-mail: natalia.nedeoglo@usm.md

e-mail: tatiana.iurieva@usm.md

e-mail: dumitru.nedeoglo@usm.md

CdSe nanopowders both undoped and doped with transition metal (Cu, Co, Ni) or rare earth metal (Er) impurities were obtained by method of solvothermal synthesis. The size of nanopowders of cubic and hexagonal modifications was varied between 4.4 and 13.0 nm. Photoluminescence (PL) spectra of the nanopowders were investigated in the wavelength range between 500 and 750 nm at room temperature under excitation with laser radiation of 473 nm. It is found that PL spectra consist of wide bands of complex structure, which correspond to the regions of band-to-band, exciton and impurity emissions. As concentration of doping impurity in CdSe:Co nanocrystals increases, PL intensity first decreases and then again increases.

Ключевые слова: фотолюминесценция, нанокристалл, примесь, спектр, селенид кадмия.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов управления электрическими и оптическими свойствами селенида кадмия (CdSe) является его легирование путем введения в полупроводник примесных атомов легирующего вещества. Так, легирование селенида кадмия такими примесями, как магний (Mg), ртуть (Hg), индий (In), лантан (La), марганец (Mn), кобальт (Co), европий (Eu) приводит к повышению концентрации носителей тока n- или p-типа [1-7]. При легировании самарием (Sm^{3+}) в спектрах поглощения селенида кадмия наблюдается голубой сдвиг [8]. Увеличение яркости флуоресценции и немонотонные сдвиги энергии Ферми наблюдаются в нанокристаллах CdSe, легированных серебром (Ag) [9], что связано с переходом материала от n- к p-типу. Примесь меди также способствует такому переходу [10, 11]. Кроме того, введение

меди в CdSe приводит к уменьшению интенсивности полосы экситонной фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре при 577 нм (2,15 эВ), максимум которой сдвинут в коротковолновую область вследствие квантового размерного эффекта в нанокристаллах, и появлению интенсивной полосы примесной ФЛ в ближней ИК-области с максимумом при 775 нм (1,6 эВ) [12]. В свою очередь, введение эрбия (Er) в структуру CdSe приводит к расщеплению экситонной полосы в спектре люминесценции [13].

Цель настоящей работы заключается в исследовании возможности легирования нанопорошков селенида кадмия примесями переходных металлов и редкоземельных элементов в процессе их синтеза и установлении влияния легирующей примеси на люминесцентные свойства синтезируемых материалов.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения как нелегированных, так и легированных указанными выше примесями ультрадисперсных порошков CdSe использовался сольвотермальный метод синтеза. Химические реакции сольвотермального осаждения осуществлялись в специальных автоклавах, состоящих из фторопластового цилиндра-реактора, в который заливалась реакционная смесь, и герметично закрывающегося металлического кожуха, способных выдержать высокие температуры и давления. В состав реакционной смеси входили следующие основные компоненты: хлорид кадмия, двуокись селена, гидроксид натрия. Стабилизатором служил полиэтиленгликоль. Химическая реакция осаждения селенида кадмия протекала в водно-этанольной среде. Для более эффективного протекания реакции в общий раствор добавлялся окислитель – гидразин-гидрат. Автоклав с реакционной смесью помещался в термостат, нагревался до температуры синтеза (160°C) и при этой температуре выдерживался в течение 23 часов. Легирование селенида кадмия осуществлялось в процессе синтеза. В качестве легирующих добавок были выбраны элементы Er, Cu, Ni, Co, которые вводились в исходную реакционную смесь в виде солей.

Люминесцентные характеристики полученных нанопорошков измерялись при комнатной температуре в интервале длин волн от 450 нм (2,75 эВ) до 750 нм (1,65 эВ). Возбуждение ФЛ осуществлялось с помощью полупроводникового лазера с длиной волны 473 нм (2,62 эВ) и мощностью 200 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры ФЛ при 300К нелегированных нанопорошков CdSe (кривая 1) и порошков, легированных эрбием (кривая 2), медью (кривая 3), никелем (кривая 4) и кобальтом (кривая 5). Количество введенной примеси во всех образцах было одно и то же и составляло примерно 1 мг. Для всех исследованных образцов спектры ФЛ являются однотипными по структуре и представляют собой широкие полосы, охватывающие область длин волн от 500 до 725 нм. Четко выраженные максимумы полос отсутствуют. Максимальные значения интенсивности

излучения $I_{\text{макс}}$ и интервалы длин волн $\Delta\lambda_{\text{макс}}$, в пределах которых они наблюдаются, приведены в таблице.

Таблица

Средний размер нанокристаллов и основные параметры наблюдаемых полос излучения

Материал	Средний размер нанокристаллов d , нм		Параметры полос ФЛ	
	Структура решетки		$\Delta\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I_{\text{макс}}$, отн.ед.
	гексагональная	кубическая		
CdSe	4,6	7,7	590 – 630	35
CdSe:Er	4,4	13,0	590 – 630	17
CdSe: Cu	7,9	6,5	590 – 625	8
CdSe:Ni	9,9	–	535	4
CdSe:Co	–	–	525; 620	2,5

В таблице также приведены средние размеры нанокристаллов гексагональной и кубической структурной модификации, полученные из анализа наблюдаемой дифракции рентгеновских лучей на исследованных порошках.

Из рис. 1 видно, что характер спектрального распределения интенсивности ФЛ для нанопорошков, легированных эрбием и медью, практически совпадает со спектральным распределением ФЛ для нелегированного нанопорошка. Для всех трех образцов максимальное значение интенсивности излучения сохраняется практически постоянным в интервале длин волн от 590 нм до 625÷630 нм (см. таблицу). Довольно большая полуширина этих полос и наличие перегибов на них как в коротковолновой, так и в длинноволновой области спектра ФЛ является следствием их сложной структуры. В пользу такого предположения свидетельствует структура спектра ФЛ нанопорошков CdSe:Co (рис. 1, кривая 5), который состоит из двух полос с максимумами, локализованными при 525 нм и 620 нм, а также ярко выраженный максимум в короковолновой области спектра ФЛ нанопорошков CdSe:Ni, локализованный в окрестности (525÷530) нм (рис. 1, кривая 4). Локализация максимумов этих полос хорошо коррелирует с перегибами в спектрах широких полос ФЛ нанопорошков CdSe, CdSe:Er и CdSe:Cu.

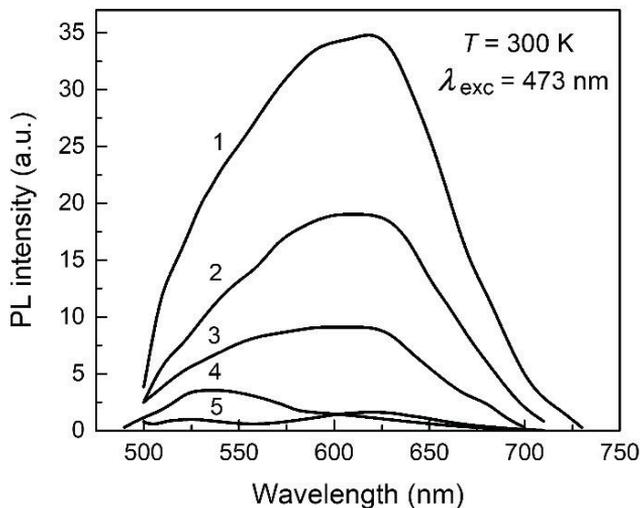


Рис. 1. Спектры ФЛ нанопорошков CdSe, легированных переходными металлами и редкоземельными элементами: 1 – CdSe; 2 – CdSe:Er; 3 – CdSe:Cu; 4 – CdSe:Ni; 5 – CdSe:Co.

Для подтверждения сложной структуры широких полос ФЛ в данной области длин волн было исследовано влияние концентрации легирующей примеси на спектральное распределение интенсивности излучения нанопорошков. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты такого исследования для порошков CdSe:Co.

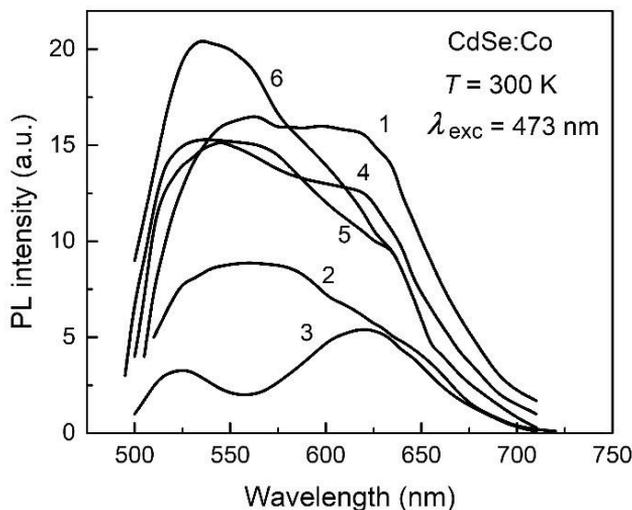


Рис. 2. Спектральное распределение интенсивности ФЛ нанопорошков CdSe:Co. Количество кобальта в легирующем расплаве, мг: 1 – 0; 2 – 1,6; 3 – 4,9; 4 – 8,7; 5 – 11,3; 6 – 17,5.

Из рисунка видно, что интенсивность излучения и характер его спектрального распределения существенно зависят от концентрации легирующей примеси в материале. Спектр ФЛ нелегированного CdSe (рис. 2, кривая 1) представляет собой широкую полосу с почти постоянным значением интенсивности в максимуме (плато) в диапазоне длин волн от 550 нм до 625 нм. Введение минимального количества примеси Co (1,6 мг) в исходную реакционную смесь приводит к резкому уменьшению интенсивности излучения во всем исследованном интервале длин волн и к сужению полосы ФЛ за счет смещения ее длинноволнового спада в коротковолновую область (рис. 2, кривая 2). Увеличение содержания Co в легирующем растворе до 4,9 мг еще сильнее гасит интенсивность излучения, но уже в основном в коротковолновой области спектра ФЛ (рис. 2, кривая 3). При этом спектр ФЛ расщепляется на две полосы: слабую по интенсивности с максимумом при 525 нм и более интенсивную с максимумом при 620 нм. Дальнейшее увеличение концентрации кобальта в легирующем растворе (8,7 мг и 11,3 мг) вновь приводит к резкому возрастанию интенсивности излучения с преобладанием его коротковолновой части, приближающейся к интенсивности излучения нелегированного нанопорошка (рис. 2, кривые 4 и 5). При максимальной концентрации Co в расплаве (17,5 мг) спектр ФЛ сужается. При этом наблюдается единственный максимум в его коротковолновой области при 530 нм с интенсивностью излучения, превышающей интенсивность излучения нелегированного нанопорошка в этой области длин волн.

Определение природы центров свечения и механизмов излучательной рекомбинации, ответственных за наблюдаемые сложные по структуре широкие полосы ФЛ, охватывающие области экситонного и примесно-дефектного излучения, весьма затруднительно. Известно, что спектр ФЛ нелегированных нанокристаллов CdSe состоит из экситонной полосы и полосы, связанной с существованием поверхностных дефектов, на которые может идти захват носителей заряда с последующей их рекомбинацией и испусканием света [14]. Не исключено участие межзонных переходов в формировании структуры коротковолновой части спектра [15], а также переходов между размерно-квантованными энергетическими уровнями валентной зоны и зоны проводимости (аналог экситона Ванье-Мотта) [16].

Сложный характер зависимости структуры спектра ФЛ и интенсивности излучения от концентрации легирующей примеси, а именно: концентрационное гашение интенсивности и последующее ее возгорание по мере роста содержания примеси в наночастицах CdSe:Co), требует дополнительного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены оптимальные технологические параметры получения мелкодисперсных порошков CdSe сольвотермальным методом и их легирования в процессе синтеза переходными металлами и редкоземельными элементами. Получены серии порошков с различным содержанием легирующей примеси. Средний размер нанокристаллов как гексагональной, так и кубической структурной модификации

в составе порошков изменялся в пределах от 4,4 нм до 13 нм. Спектры ФЛ при комнатной температуре в интервале длин волн от 500 нм до 750 нм представляют собой широкие полосы с многочисленными особенностями и перегибами, свидетельствующими об их сложной структуре, однозначная интерпретация природы которых на данный момент времени затруднительна. Легирование нанопорошков примесями переходных металлов (Cu, Co, Ni) и редкоземельным элементом (Er) приводит к гашению интенсивности их излучения в исследованной области длин волн. Установлено, что наиболее сильными гасителями интенсивности излучения являются примеси переходных металлов.

Литература:

1. ZHUNGE, F., LI, X., GAO, X. et al. Synthesis of stable amorphous Cu_2S thin film by successive ion layer adsorption and reaction method. În: Mater. Lett. 2009, vol.63, p.652-654.
2. FAN, S.Q., CAO, R.J., XI, Y.X. et al. CdSe quantum dots as co-sensitizers of organic dyes in solar cells for red-shifted light harvesting. În: Optoelectr. and Adv. Mater., Rapid Commun. 2009, vol.3, p.1027-1033.
3. FANG, B., KIM, M., FAN, S.Q. et al. Facile synthesis of open mesoporous carbon nanofibers with tailored nanostructure as a highly efficient counter electrode in CdSe quantum-dot-sensitized solar cells. În: J. Mater. Chem. 2011, vol.21, p.8742-8748.
4. RAUT, V.S., LOKHANDE, C.D., KILLEDAR, V.V. Studies on effect of pH on structural, optical and morphological properties of chemisynthesized CdSe grains. În: Int. J. Eng. Res. Techn. 2017, vol.10, p.568-572.
5. GIMÉNEZ, S., MORA-SERÓ, I., MACOR, L. et al. Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells. În: Nanotechnology, 2009, vol.20, 295204.
6. GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. În: Nature 2001, vol.414, p.338-344.
7. GRATZEL, M. Dye-Sensitized Solar Cells. În: J Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Reviews 2003, vol.4, p.145-153.
8. JAGGI, N., RATHEE, N. Samarium³⁺-doped CdSe quantum dots for improved electro-optical properties. În: Proc. Mater. Today 2019, vol.16, p.201-205.
9. SAHU, A., KANG, M.S., KOMPCH, A. et al. Electronic impurity doping in CdSe nanocrystals. În: Nano Lett. 2012, vol.12, p.2587-2594.
10. FAHRENBRUCH, A.L., BUBE, R.H. Fundamentals of solar cells. N.Y.-L.: Academic Press, 1983. 580 p. ISBN: 9780323145381.
11. PHUC, D.H., TUNG, H.N. The effect of thickness on the performance of CdSe:Cu²⁺—quantum dot-sensitized solar cells. În: J Appl. Phys. A 2018, vol.124, p.731.

12. ЦЕЛИКОВ, Г.И., ДОРОФЕЕВ, С.Г., ТАНАНАЕВ, П.Н., ТИМОШЕНКО В.Ю. Особенности фотолюминесцентных свойств квантовых точек селенида кадмия с примесью меди. În: ФТП 2011, т.45, с.1219-1222.
13. ЦЕЛИКОВ, Г.И. *Влияние примесей и молекулярного окружения на оптические свойства квантовых точек селенида кадмия*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, Москва, 2013.
14. BABENTSOV, V. Defects with deep donor and acceptor levels in nanocrystals of CdTe and CdSe. În: *Semicond. Phys., Quant. Electron. and Optoelectron.* 2006, vol.9, p.94-98.
15. КАЦАБА, А.В., ФЕДЯНИН, В.В., АМБРОЗЕВИЧ, С.А. и др. Характеризация дефектов в коллоидных нанокристаллах CdSe модифицированным методом термостимулированной люминесценции. În: ФТП 2013, т.47, с.1473-1476.
16. БАЧЕРИКОВ, Ю.Ю., ОХРИМЕНКО, О.Б., ОПТАСЮК, С.В. и др. Фотолюминесценция наночастиц CdSe в пористом GaP. În: ФТП 2013, т.47, с.1473-1476.

Данная работа выполнена в рамках проекта Государственной Программы Молдовы: "Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice". Cifrul: 20.80009.5007.12.