

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра загальної фізики і фізики теплоенергетичних та хімічних процесів

(повна назва кафедри)

Дипломна робота

бакалавра

(ступінь вищої освіти)

на тему: «Дослідження нанокристалів CdSe, легованих домішками-соактиваторами»

Виконала: студентка денної форми навчання

спеціальність: 104 – Фізика та астрономія

Чайчук Інна Гарріївна

Керівник: д.ф.-м.н., проф. Ніцук Ю.А. _____

Рецензент:

Рекомендовано до захисту

Протокол засідання кафедри

№ ____ від ____ . ____ .2022 р.

Завідувач кафедри

(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № ____

Протокол № ____ від ____ . ____ .2022 р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ЕК

(підпис)

Одеса – 2022

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1.МЕТОДИ ЛЕГУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЕГОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК.....	4
1.1.Методи легування люмінесцентних нанокристалів та наночастино.....	4
1.2. Вплив легування домішками на оптичні та люмінесцентні властивості напівпровідникових нанокристалів.....	10
2.ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ Cu-ЛЕГУВАННЯ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ CdSe.....	15
2.1.Технологія отримання дослідних зразків.....	15
2.2. Методика оптичних вимірювань.....	16
2.3. Дослідження оптичного поглинання нанокристалів CdSe:Cu....	17
ВИСНОВКИ	21
ЛІТЕРАТУРА.....	22

ВСТУП

Розумне використання світлогенеруючих інструментів дозволило розширити соціальну та економічну діяльність, будучи наріжним каменем сучасних світлових технологій, розробка світловипромінюючих матеріалів та пристроїв, які є ефективними та екологічно чистими [1-6]. Зокрема, широке використання світлодіодів (LED) протягом останнього десятиліття змінило наші уявлення про люмінесцентні властивості нанотехнологічних матеріалів. Оскільки основні зусилля спрямовані на підвищення ефективності світлодіодних чіпів і налаштування властивостей фотолюмінесцентних матеріалів, що використовуються для перетворення кольору в загальному освітленні, існує значний інтерес до розробки матеріалів з нетрадиційними емісійними властивостями. Отже, невелика кількість наукових обґрунтувань та детальне вивчення даної теми зумовлюють її гостру актуальність.

Метою роботи є теоретичний аналіз та дослідження люмінесценції нанокристалів, методів їх одержання та легування, а також опис фізико-хімічних та технологічних властивостей цих матеріалів. Успішне виконання роботи пов'язане з виконанням наступних завдань:

1. Висвітлити питання оптичних та люмінесцентних властивостей нанокристалів та наночастинок;
2. Описати фізико-хімічні властивості нанокристалів та наночастинок;
3. Охарактеризувати явище люмінесценції та визначити її положення у фізичних процесах в нанокристалах;
4. Ознайомитись з методами одержання та легування наночастинок в нанокристалах;
5. Визначити вплив легуючих домішок на оптичні та люмінесцентні властивості нанокристалів.

1. МЕТОДИ ЛЕГУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЕГОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК

1.1. МЕТОДИ ЛЕГУВАННЯ ЛЮМІНСЦЕНТНИХ КРИСТАЛІВ ТА НАНОЧАСТИНОК

Легування — введення до напівпровідника домішок — ефективний спосіб модифікації електронних, оптичних та магнітних властивостей напівпровідникових з'єднань. Легування напівпровідникових КТ має деякі особливості через розмірні ефекти. Запровадження лише одного атома домішки однією КТ створює таку концентрацію домішки, яка у разі об'ємного напівпровідника призводила б до високого рівня легування, досягнення якого обмежено розчинністю домішки в кристалі. Домішки у сильно легovanому напівпровіднику взаємодіють один з одним, і виникає підзона домішкових рівнів. В результаті цих ефектів ширина забороненої зони зменшується, що проявляється на оптичних спектрах матеріалу: для сильно легованих напівпровідників n-типу (Рис. 1 (а) лівий) у блакитному зсуві спектрів оптичного поглинання (через заповнення електронами домішки зони провідності, так званий, ефект Мосса-Бурштейна) та у червоному зрушенні спектрів люмінесценції. Для сильно легованих напівпровідників p-типу спостерігається червоний зсув як на спектрах поглинання, так і на спектрах люмінесценції (Рис. 1 (а) правий), через високу щільність станів в області валентної зони, внаслідок чого ефект Мосса-Бурштейна нівелюється червоним зсувом за рахунок виникнення «хвостів» Урбаха.

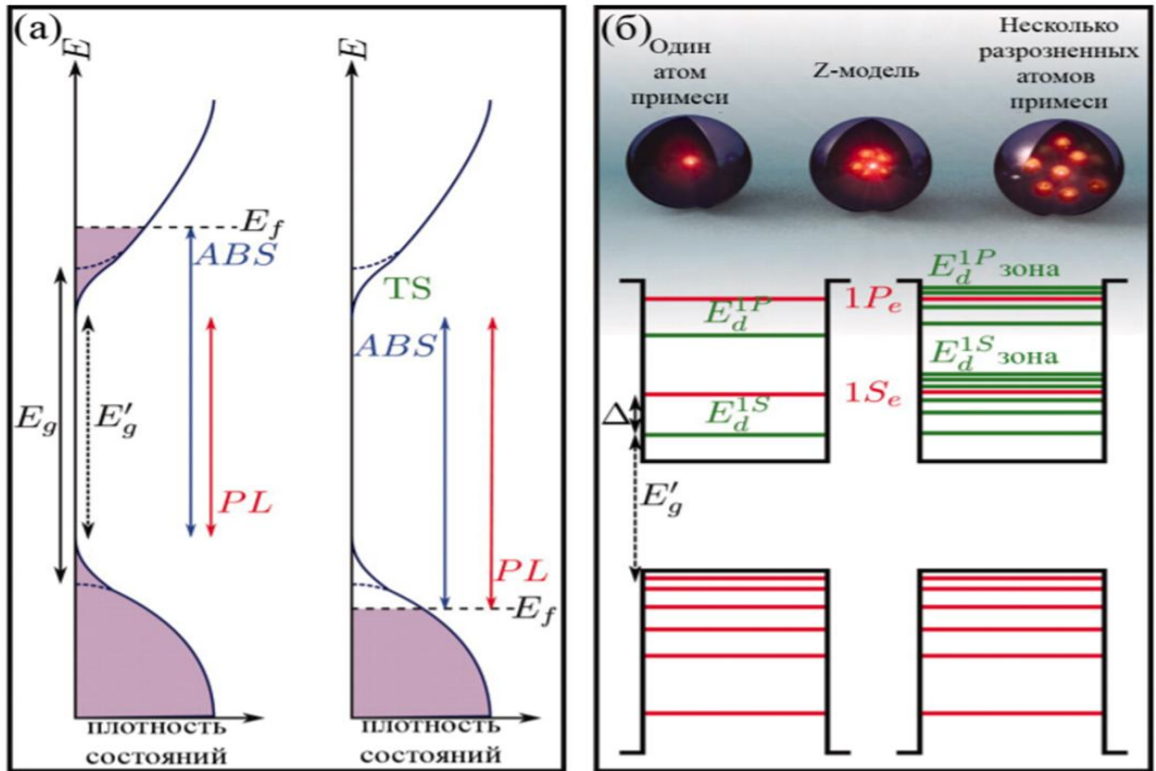


Рис.1 - Діаграма, що ілюструє вплив сильного легування на властивості (а) об'ємних (n-тип лівий та p-тип правий) та (б) нанокристалічних (n – тип з одним атомом домішки лівий та декількома атомами домішки правий) напівпровідників. Зеленим кольором показані рівні домішки.

Зовсім інша ситуація складається при легуванні КТ через дискретну природу енергетичних станів КТ. В цьому випадку введення в КТ лише одного атома домішки (Рис. 1 (б) лівий, для домішки n-типу) призводить до появи рівнів домішки, які суттєво впливають на щільність станів.

Існує кілька різних класифікацій домішкових центрів у напівпровідниках. Відповідно до кристалохімічного критерію домішкові центри в напівпровідниках можна класифікувати на вузельні та міжвузельні. По типу вбудовування домішкових рівнів в енергетичний спектр напівпровідника розрізняють: дрібні (вводять у заборонену зону напівпровідника енергетичні рівні безпосередньо поблизу країв дозволених зон E_c і E_v) і глибокі (навпаки, дають рівні, що віддаляються

на великий енергетичний проміжок від E_c та E_v углиб забороненої зони), а також резонансні та антирезонансні рівні в залежності від розташування в зонах провідності та валентної відповідно. Важливе значення має ще одна класифікація — характером хімічного зв'язку домішкового атома з власними атомами кристала:

1) Водородоподібні домішки утворюють з напівпровідниковим кристалом розчин заміщення. У цьому випадку валентність атомів, що заміщує і замінюється, відрізняються на ± 1 .

Донорна домішка, тобто домішка з одним надлишковим електроном по відношенню до атому, що заміщується, після термічної іонізації віддає свій зайвий електрон напівпровіднику (легування n-типу), а акцепторна домішка, тобто яка містить на один електрон менше, ніж атом, що заміщується, може надати напівпровіднику одну дірку (легування p-типу). Ці надлишкові електрони та дірки можуть бути носіями електричного струму, що має велике практичне значення. У випадку нанокристалів, де носії заряду обмежені в малому обсязі, спостерігається явище автоіонізації допантів n і p-типу без термічної активації, що нехарактерно для об'ємних напівпровідників.

Наукові роботи, присвячені легуванню напівпровідникових КТ, відрізняються не тільки природою атомів, що вводяться, а й способами їх введення. Існує кілька підходів до створення легованих напівпровідникових КТ. Найбільш розповсюджений підхід – додавання прекурсора домішки у процесі синтезу. Основною метою є отримання нанокристалів з рівномірним розподілом домішки, що є вкрай важкодосяжним завданням.

Модель Тернбулла говорить про те, що розчинність домішки при переході від об'ємного кристала до нанорозмірів залишається незмінною, внаслідок чого кількість домішки на один кристал виявляється низькою. Крім того, при такому підході домішка розподілена за кристалами

статистично нерівномірно. Модель Тернбулла є чисто статистичною та не враховує зміни фізичних властивостей при зменшенні розмірів кристалів, а також не пояснює низький вміст у КТ домішки, добре розчинної в об'ємному напівпровіднику, наприклад Mn у напівпровідниках типу A₂B₆.

Ще одна модель пояснює труднощі отримання легованих нанокристалів з точки зору термодинаміки. Йдеться про виключення домішки з критичного зародка. За рахунок невідповідності кристалічних радіусів, включення атома домішки в зародок неминуче зменшить виграш в енергії, пов'язаний з переходом до термодинамічно вигідної фази. Тоді, при фіксованому розмірі, енергія утворення легованого зародка завжди буде вищою, а радіус критичного зародка буде більшим у порівнянні з чистою фазою. З термодинамічного погляду також пояснюється самоочищення нанокристалів, тобто виштовхування домішки з обсягу нанокристалу. Ця модель заснована на припущенні про те, що нанокристал знаходиться в термодинамічній рівновазі зі своїм оточенням, включаючи хімічну рівновагу між джерелом домішки та складовими частинами нанокристалу (насправді, говорити про термодинамічну рівновагу кристала можна тільки в тому випадку, якщо він один). При цьому система прагне мінімізувати вільну енергію Гіббса. Обмеження цієї моделі полягає в тому, що для самоочищення необхідною умовою є можливість дифузії домішки обсягом нанокристалла.

Вирішального кроку до розуміння процесу легування досягла група на чолі з Erwin, який вперше успішно легував Mn²⁺ КТ CdSe. Автори запропонували кінетичну модель легування і зробили висновок, що в основі легування лежить адсорбція домішки поверхні зростаючого нанокристалу. Якщо час, який домішка знаходиться в адсорбованому стані на поверхні КТ, можна порівняти зі швидкістю росту КТ, то домішка виявляється включеною до структури нанокристалу. Автори визначили три основних фактори, що впливають на час перебування домішки на

поверхні КТ: структура поверхні, форма КТ та стабілізатор, який повинен бути не надто сильно пов'язаним із поверхнею КТ, щоб не заважати адсорбції домішки на поверхні.

Ще один спосіб легування КТ — метод катіонного обміну. Легування відбувається при додаванні до заздалегідь синтезованих КТ прекурсора, що містить легуючу домішку. При такому підході атоми легуючої домішки замінюють атоми вихідного напівпровідника. У деяких випадках ефективність катіонного обміну вкрай висока, що призводить до повного заміщення вихідних атомів атомами домішки. В результаті катіонного обміну КТ зберігають свою форму та розмір, якщо розмір більший, ніж ширина зони хімічної реакції. Катіонний обмін можна звернути назад шляхом додавання надлишку прекурсора, що містить вихідний метал.

До простих методів синтезу легованих КТ можна віднести метод, коли попередньо синтезують фрагмент напівпровідника, що містить атоми домішки, після чого такі кластери використовують як прекурсор для зростання нанокристалів. Так, для легування Mn КТ ZnSe Peng та співавтори використовували заздалегідь синтезовані зародки MnSe та покривали їх оболонкою із ZnSe. Отримані КТ відрізнялися термічною стабільністю, високими квантовими виходами люмінесценції та люмінесценцією в діапазоні 545-610 нм залежно від товщини оболонки та природи ліганду. Аналогічним чином отримували КТ ZnSe, леговані Cu.

Існує невелика кількість робіт, присвячених легуванню КТ фосфіду Індія. Brock та колеги синтезували КТ InP, леговані марганцем, у координуючому розчиннику. Зміст марганцю у зразках досягав 6 атомів на один нанокристал діаметром 34 нм. Методом ЕПР встановили, що більшість домішки знаходиться поблизу поверхні КТ. Спектри люмінесценції легованих КТ трохи зрушені до червоної області. Крім того, спостерігалася парамагнітна поведінка з магнітним моментом 5.9 μB на атом Mn. Автори запропонували синтез легованих марганцем КТ InP в

некоординуючий розчинник. Структура та оптичні властивості отриманих КТ виявилися схожими з властивостями нелегованих зразків, проте магнітні властивості можна порівняти з феромагнетизмом розведених магнітних напівпровідників. Хіе та Peng синтезували КТ InP, леговані міддю Cu:InP, а також леговані міддю та покриті оболонкою ZnSeCu: InP/ZnSe. Мідь-місткий прекурсор вводили після завершення зростання вихідних КТ InP з міристату індія та P(TMS)₃ у некоординуючому розчиннику. Синтезовані КТ мали інтенсивний пік домішкової люмінесценції в червоній та ближній ІЧ-області спектру (630-1100 нм), довжина хвилі цього піку залежала від розміру вихідних КТ.

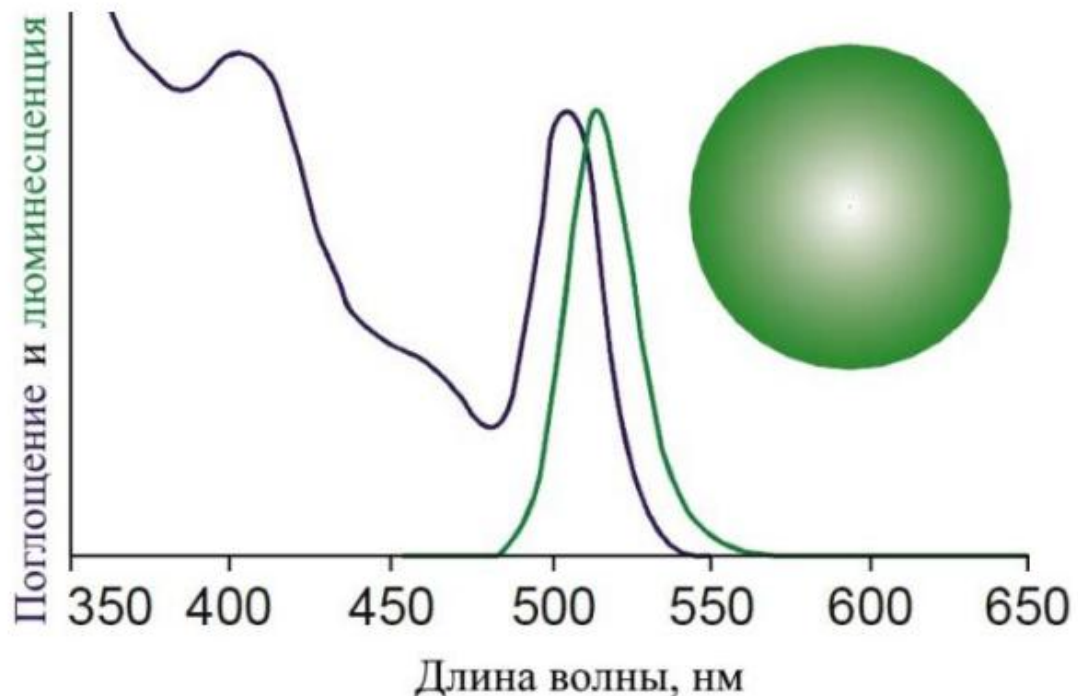


Рис.2. Характерні спектри поглинання (синя крива) та люмінесценції (зелена крива) напівпровідникових нанокристалів (квантових точок).

Як видно з характерного («ідеального») спектру поглинання нанокристалів, крива поглинання має в довгохвильовій області спектру максимум, відповідальний за утворення пов'язаної пари, що відповідає розміру нанокристалу. Ця смуга схожа на максимум у діапазоні люмінесценції як формою, так і за шириною. За даними спектрами можна судити про кількісний склад випромінюючих центрів, їх середній розмірі та концентрації. Крива поглинання продовжується до ультрафіолетової області, де розташовується ще один максимум. Цей максимум з'являється у спектрі внаслідок переходу електрона на вищі рівні у зоні провідності.

1.2. Вплив легування домішками на оптичні та люмінесцентні властивості напівпровідникових нанокристалів

В [7,8] предпринято спробу дослідити, як включення міді впливає на оптичні властивості КТ CdSe, спектри оптичного поглинання CdSe з домішками Cu та без них розраховуються в межах наближення незалежних частинок. Для КТ CdSe розрахований найнижчий пік поглинання добре узгоджується з експериментами [9,10]. Очевидно, що легування Cu в CdSe призводить до різних спектрів поглинання від первісного, як можна побачити на рис.3. У видимій області (основний рисунок на рис.3) лише один зразок, легований Cu індукує високоінтенсивні піки поглинання в діапазоні 408–502 нм для CuCdSe(S), 380–428 нм для CuCdSe (CI) і 445–574 нм для CuCdS (CII). В експериментах посилення спектрів поглинання в діапазоні довжин хвиль від 390 до 600 нм також спостерігали в НК CdSe, легованих Cu [11,12,13]. Коли леговані двома або трьохзарядними атомами Cu, піки поглинання є відносно слабкішими в тому ж діапазоні довжин хвиль. Ці результати вказують на те, що оптична інтенсивність легованого Cu CdSe у видимій області сильно корелює з вмістом легованої Cu. Подібна

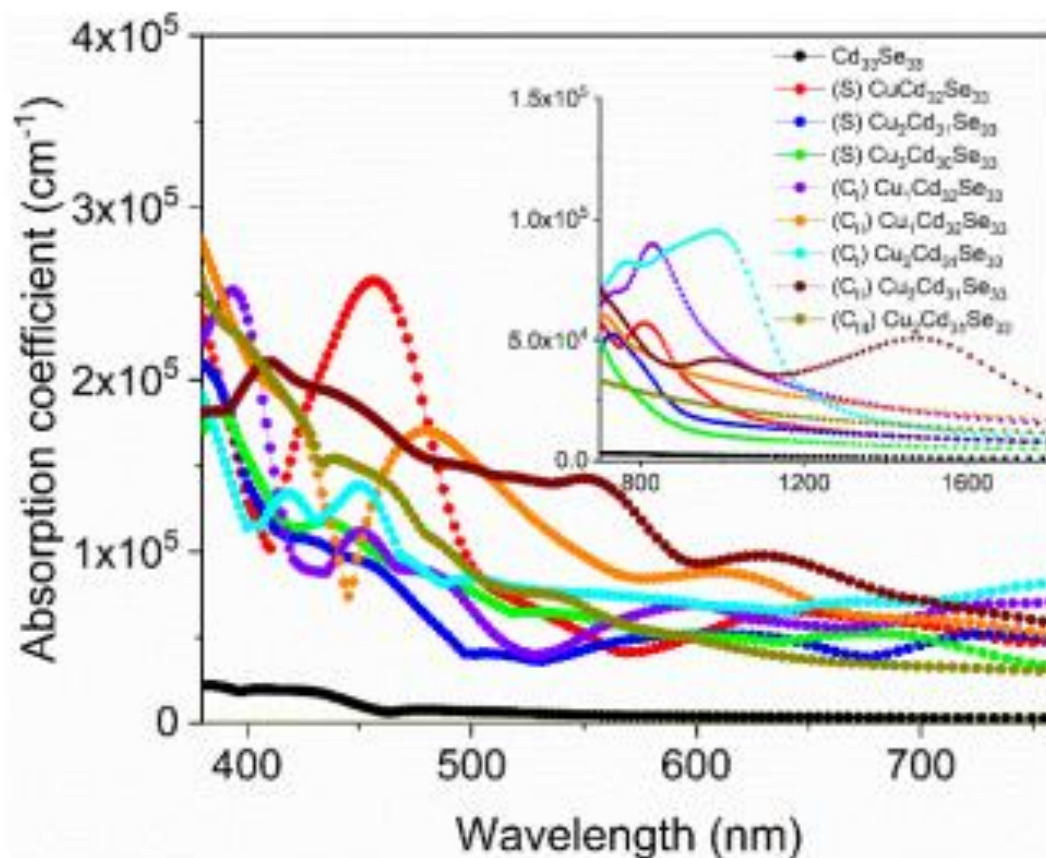


Рис. 3. Спектри поглинання нанокристалів CdSe (чорна крива) та CdSe:Cu (інші кольори).

тенденція в спектрах, що залежать від концентрації домішок спостерігалась на квантових точках CdSe, легованих домішкою срібла Ag. Ці нові властивості поглинання є результатом електронних переходів з орбіталей Se 4p у валентній зоні до Se 4p і Cd 5s стану в зону провідності.

В інфрачервоній області зразки $\text{Cu}_2\text{Cd}_{31}\text{Se}_{33}$ (CII) (вставка на рис.3) мають більш сильний пік поглинання, ніж інші КТ CdSe між 815 та 1161 нм. $\text{Cu}_2\text{Cd}_{31}\text{Se}_{33}$ має унікальний пік поглинання від 1148 до 1777 нм. Ці особливості поглинання індукуються в основному електронними збудженнями від Se 4p-орбіталей на вершині валентної зони до Cu 3d-орбіталей у забороненій зоні.

Як проаналізовано в [7], домішки Cu показують ступінь окиснення +2 в $\text{Cu}_2\text{Cd}_{31}\text{Se}_{33}$ (CI) і $\text{Cu}_2\text{Cd}_{31}\text{Se}_{33}$ (CII), тоді як в інших КТ виявляють ступінь окиснення +1. Результат вказує на те, що включення Cu^{2+} в КТ $\text{Cd}^{33}\text{Se}^{33}$ може викликати сильніше оптичне поглинання в інфрачервоному

режимі, ніж Cu^+ . Це можна пояснити тим, що 3d-стани Cu^{2+} знаходяться вище рівня Фермі і знаходяться поблизу краю валентної зони. Така електронна структура може призвести до малоімовірних електронних переходів з валентної зони до рівнів домішок і, таким чином, посилюється оптичне поглинання в довгохвильовому діапазоні.

Таким чином, результати [7] свідчать про те, що включення Cu може значно покращити спектри оптичного поглинання поглинання КТ $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$ у видимому діапазоні та розширення краю поглинання в інфрачервону область. Крім того, на оптичне поглинання легovanого Cu $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$ у видимому діапазоні в основному впливає концентрація легуючої домішки Cu , тоді як поглинання в інфрачервоній області тісно пов'язане зі ступенем окислення Cu .

Детальні дослідження спектрів поглинання квантових точок $\text{CdSe}:\text{Cu}$ проведено в [14]. Спектри поглинання легованих і нелегованих КТ показано на рис. 4(a).

Найнижчі енергетичні смуги екситонного переходу (позначені літерою X) обох зразків розташовані при довжині хвилі ~ 550 нм. Смуга X розширюється в легованих КТ порівняно з нелегованими зразками, причому, на думку авторів [14], розміри легованих і нелегованих квантових точок подібні (рис. 5). Основна відмінність між двома цими зразками - це поява розширюваного хвоста поглинання до ~ 700 нм для КТ $\text{Cu}:\text{CdSe}$. Ця особливість не може виникнути з розсіювання, оскільки КТ були добре дисперговані в гептані. Подібні особливості добре описані для квантових точок з домішкою Cu [15], включаючи процедури синтезу, переходи передачі заряду (перехід СТ) від міжвузельного стану Cu^* до краю зони провідності (ЗВ) КТ (рис. 4а вставка) [15]. Таке припущення додатково підтверджується появою нової смуги СТ в поглинанні та випромінюванні.

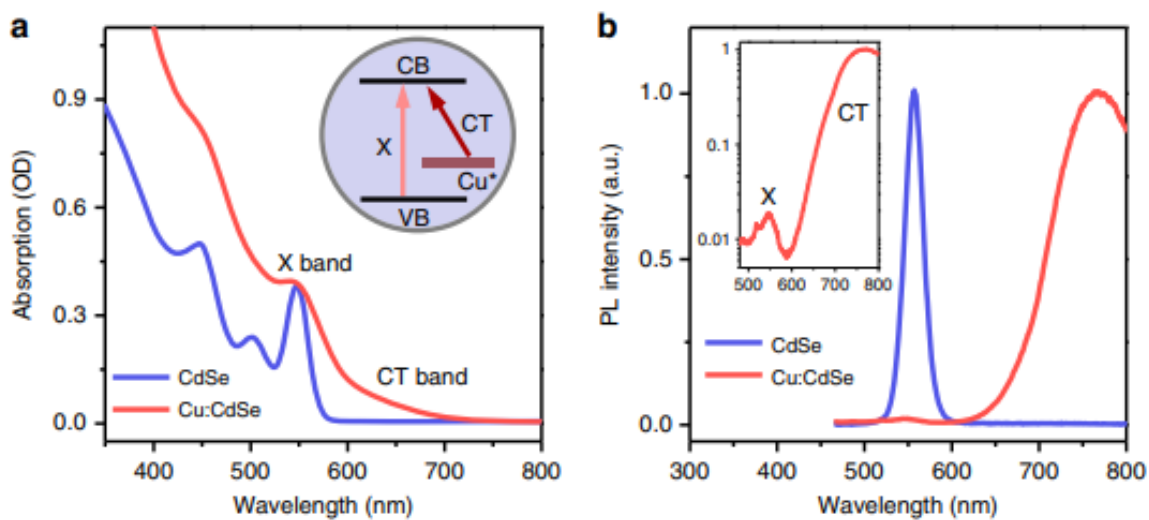


Рис. 4. Спектри оптичного поглинання (а) та фотолюмінесценції (б) квантових точок CdSe (сині криві) та CdSe:Cu (червоні).

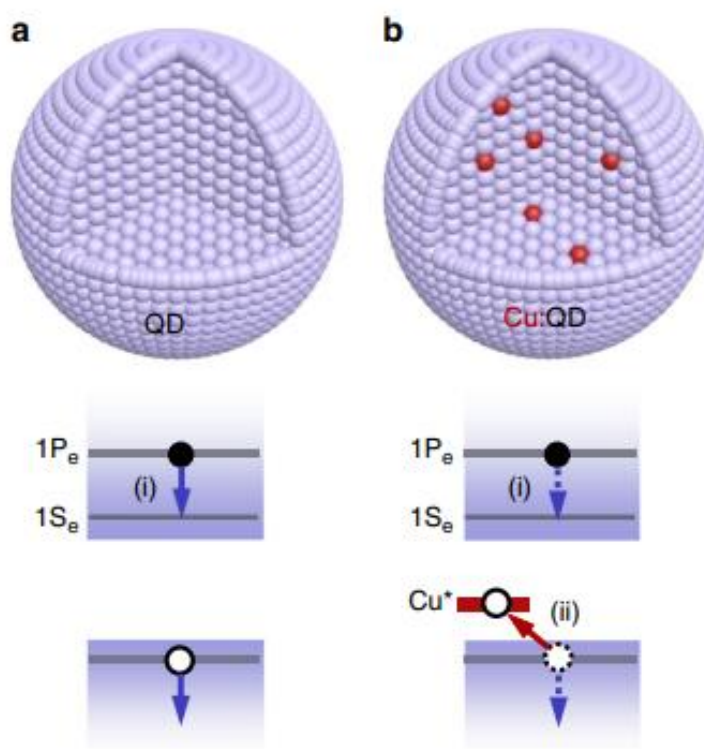


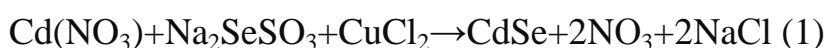
Рис. 5. Будова та зонна схема наночастинки CdSe (а) та CdSe:Cu (б).

На рис. 4б показано спектри фотолюмінесценції (ФЛ) CdSe і КТ Cu:CdSe; перший демонструє випромінювання в Х-смузі при ~ 560 нм, тоді як в останньому переважає широке, червоне зміщене випромінювання з центром на ~ 780 нм, яке можна віднести до СТ - смуги (тобто рекомбінація електрону з зони провідності і дірки, захопленої станом Cu*). Тим не менш, логарифмічна залежність спектру ФЛ КТ Cu:CdSe (рис. 2б вставка) показує, що він також має слабке випромінювання смуги Х. Зазначено [15], що відносна інтенсивність випромінювання в діапазонах Х і СТ може бути контрольована кількістю Cu, включеної в КТ, із збільшенням концентрації домішки Cu більш різко виділяється смуга СТ випромінювання. Ця подвійна емісійна поведінка була обумовлена конкуренцією між випромінюваннями діапазонів Х і СТ [16], або співіснуванням в ансамблі легованих і нелегованих КТ [15].

2. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ Cu-ЛЕГУВАННЯ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ CdSe

2.1. Технологія отримання дослідних зразків

В роботі досліджувались нанокристали, які ми отримували методом колоїдного синтезу. Джерелом іонів кадмію був 10% водний розчин нітрату кадмію, а джерелом іонів селену 10% розчин селеносульфату натрію. Легування Cu проводили в процесі вирощування нанокристалів шляхом додавання до розчину нітрату кадмію 1% розчину хлориду міді:



Для контролювання розмірів нанокристалів використовували 5% розчин желатину. За данною методикою отримана серія зразків (Таблиця 1), колір яких змінювався від прозорого до блідно-жовтого. В результаті проведених експериментів (візуальне випромінювання), встановлено, що ефективно вбудовування атомів Cu в підгратку кадмію відбувається протягом 5 хвилин нагрівання розчину при $T=373$ К. Для дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції використовували плівки, що наносилися на покривні підкладки.

Таблиця 1.

Результати розрахунків оптичного поглинання

No.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SeSO_3	CuCl_2 concentrations,	E_g , eV	ΔE_g , eV	R , nm
1.	0.02 %	0.001% ($2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	3.18	1.48	3.1
2.	0.02 %	0.005 % ($2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$)	3.12	1.42	3.2
3.	0.02 %	0.01% ($4 \cdot 10^{19}$ cm^{-3})	2.9	1.2	3.5

2.2. Методика оптичних вимірювань

В роботі досліджено спектри оптичного поглинання нанокристалів CdSe та CdSe:Cu в області краю фундаментального поглинання напівпровідників (300-600нм) при температурі 293К.

З цією метою використаний спектрофотометр СФ-26 з призмою, що працює в інтервалі довжин хвиль 190-1100нм. В основу роботи спектрофотометра покладено принцип вимірювання відношення двох світлових потоків: потоку, що пройшов через досліджуваний зразок (I), і потоку (I_0), що пройшов через контрольний зразок (плівка чистої желатини). Оптична густина зразка визначається як

$$D = \ln \frac{I}{I_0}, (2)$$

Оскільки селенід кадмію є прямозонним напівпровідником, для визначення оптичної ширини забороненої зони спектри оптичної густини будувались в координатах $D^2(E)$. При цьому ділянка спектру, що відповідає за зона-зонні оптичні переходи спрямляється і за перетином прямої з віссю енергій визначається оптична ширина забороненої зони (Таблиця 1).

Схема установки дослідження спектрів оптичної густини нанокристалів показана на рис.6. Для вимірювання спектрів оптичної густини за різних температур можна використовувалася спеціальна камера (К), з якої відкачувалося повітря за допомогою насоса HR-150 (Н). У камері одночасно можна було розташувати два кристали – досліджуваний та контрольний. Контроль температури забезпечувався диференціальною мідь-константановою термопарою, що з'єднана з вольтметром В7-35 (mV). Для досягнення температури 77К використовувався рідкий азот, який заливався у внутрішній об'єм камери. Підвищення температури

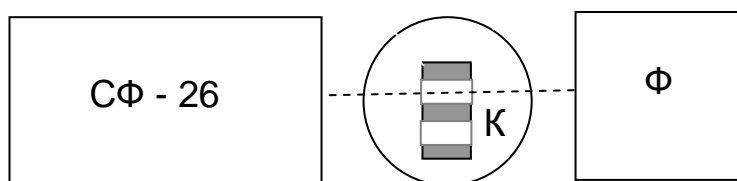


Рис.6. Схема установки вимірювання спектрів оптичної густини.

Для фіксації зразків та вимірювання спектрів оптичної густини при кімнатній температурі використовувалась каретка (К) в якій одночасно можна розташувати 4 зразки (один контрольний – з чистою желатиною, - та 3 досліджувані). Реєстрація світлового сигналу здійснювалася з допомогою блока фотоелементів (Ф). Для забезпечення роботи спектрофотометра в зазначеному інтервалі довжин хвиль використовуються два фотоелементи та два джерела випромінювання суцільного спектра. Сурм'яно-цезієвий фотоелемент із вікном з кварцового скла застосовувався для вимірювань в області 190-700нм. Киснево-цезієвий фотоелемент – для вимірювання в області 600-1100нм. Дейтерієва лампа призначається для роботи в області діапазону 190-350нм, а лампа розжарювання - для роботи в області діапазону від 340нм до 1100нм.

2.3. Дослідження оптичного поглинання нанокристалів CdSe:Cu

Дослідження оптичного поглинання проводили в діапазоні 340-600 нм. На рис.7, крива 1, приведений спектр поглинання нелегованих нанокристалів CdSe (зразок 1). По зсуву ширини забороненої зони ΔE в наближенні ефективних мас за формулою Вонга визначалися радіуси наночастинок:

$$r = \frac{h}{8m^*\Delta E}, \quad (3)$$

де $m^* = \frac{1}{\frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*}}$ - приведена ефективна маса.

Відомо, що зі збільшенням концентрації прекурсорів край поглинання зміщується в область менших енергій, що підтверджується зміною кольору розчинів. Це пов'язується зі збільшенням розмірів нанокристалів.

Встановлено, що легування домішкою Cu призводить до зсуву краю поглинання в область менших енергій порівняно з відповідними нелегованими нанокристалами (рис. 7, криві 2,3). Величина зсуву ΔE_g становить 20-70 нм. Така поведінка спектрів поглинання під час легування була раніше вивчена в [17] і пояснюється наявністю міждомішкової кулоновської взаємодії. З співвідношення

$$\Delta E_g(N) = \frac{2 \cdot 10^5}{1.6 \cdot 10^{-19}} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2 N^{\frac{1}{3}}}{4\pi\epsilon\epsilon_0}, \quad (4)$$

де N – концентрація домішки, Співвідношення було використано для визначення концентрації оптично активної домішки міді (див. Таблиця 1).

На низькоенергетичному крилі спектрів поглинання нанокристалів CdSe:Cu легування призводить до появи лінії поглинання, розташування якої корелює з шириною забороненої зони. Аналогічна лінія (СТ – лінія) поглинання спостерігалася раніше в [14] і пояснювалася переносом електронів з міжвузельних атомів міді в зону провідності. Порівнянням положення ліній поглинання і ширини забороненої зони була визначена глибина рівнів Cu_i в забороненій зоні CdSe:Cu, що становить 0.14 eV (рис. 8).

В області 460-800 нм ніяких особливостей у спектрах оптичного поглинання нанокристалів CdSe:Cu не виявлено.

D^2

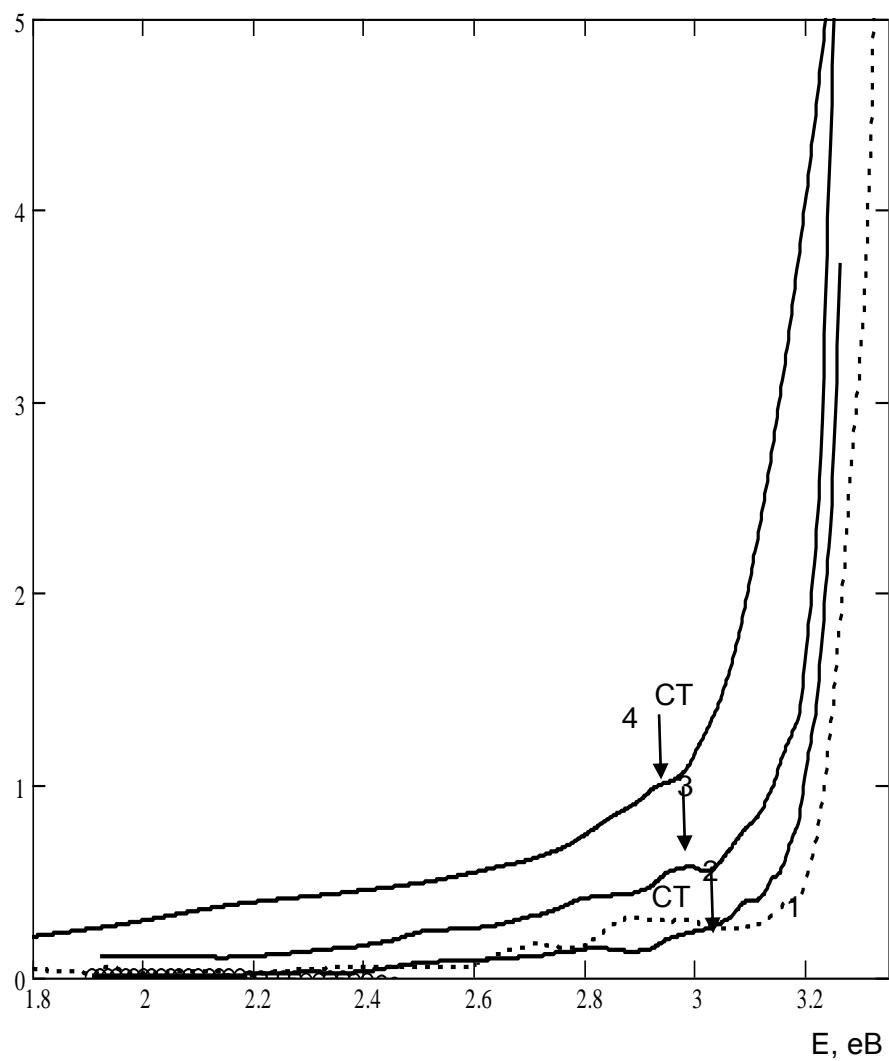


Рис. 7. Спектри оптичної густини нанокристалів CdSe (1) and CdSe:Cu (2-4). [CuCl₂] становить 0.001 (2), 0.005 (3) and 0.01%(4).

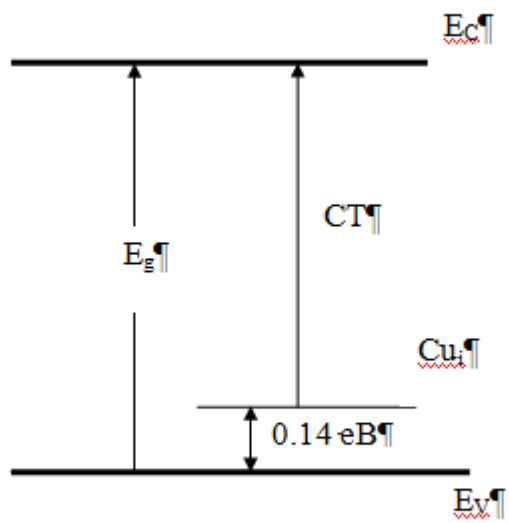


Рис. 7. Схеми оптичних переходів в нанокристалах $CdSe:Cu$

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень вдалося сформулювати наступні висновки:

1. Отримано нанокристали CdSe:Cu з розміром нанокристалітів 3-3.5 нм.
2. Встановлено, що легування міддю в процесі вирощування призводить до зсуву ширини забороненої зони наночастинок в область менших енергій.
3. За величиною зсуву ширини забороненої зони визначені концентрації оптично активної домішки Cu.
4. Показано, що легування домішкою Cu призводить до виникнення додаткової смуги поглинання, що обумовлена оптичними переходами з основного стану міжвузельного атома міді в зону провідності.
5. Визначена глибина залягання рівнів Cu_i в зоні провідності наночастинок CdSe.

_____Інна Чайчук

ЛІТЕРАТУРА

1. А. И. Гусев, Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства (Екатеринбург: ÓрО РАЇ: 1998).
2. Воронцова М. М., Малушин Н. В., Скобеева В. М., Смынтына В. А. Оптические и люминесцентные свойства нанокристаллов сульфида кадмия. // Научн. Сб. Фотоэлектроника — 2002. — № 11 — С.104–105.
3. Воронцова М. М., Скобеева В. М., Сминтина В. А Оптичні властивості наночастинок сульфїду кадмію у стабілізуючих розчинах // Журнал фізичних досліджень — 2004. — Т.8, — С. 89–92.
4. Alivisatos A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductors Nanocrystals.// J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P.13226–13239.
5. Ito Y, Matsuda K. and Kanemitsa Y. Photoluminescence intermittency in single CdSe nanoparticles: Environmental dependence //J. Lumin., 128 (2008)868–870.
6. V. Smyntyna, Skobeeva V., Malushin N.. The influence of illumination on the luminescence properties of gelatine-stabilized CdS nanocrystals // Materials of the meeting «Clusters and nanostructured materials». Uzhgorod — ‘Karpaty’, Ukraine, 9–12 October, 2006, pp.203 -204.
7. Zhao, F.; Hu, S.; Xu, C.; Xiao, H.; Zhou, X.; Zu, X.; Peng, S. Effect of Copper Doping on Electronic Structure and Optical Absorption of Cd₃₃Se₃₃ Quantum Dots. *Nanomaterials* 2021, 11, 2531. <https://doi.org/10.3390/nano11102531>.
8. Gajdoš, M.; Hummer, K.; Kresse, G.; Furthmüller, J.; Bechstedt, F.J.P.R.B. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B* 2006, 73, 045112.
9. Schmidt, W.G. Calculation of reflectance anisotropy for semiconductor surface exploration. *Phys. Status Sol. B* 2005, 242, 2751–2764.

10. Kudera, S.; Zanella, M.; Giannini, C.; Rizzo, A.; Li, Y.; Gigli, G.; Cingolani, R.; Ciccarella, G.; Spahl, W.; Parak, W.J.; et al. Sequential Growth of Magic-Size CdSe Nanocrystals. *Adv. Mater.* 2007, 19, 548–552.

11. Dutta, A.; Bera, R.; Ghosh, A.; Patra, A. Ultrafast Carrier Dynamics of Photo-Induced Cu-Doped CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 16992–17000.

12. Alpers, B.; Rubinstein, I.; Hodes, G. Identification of Surface States on Individual CdSe Quantum Dots by Room-Temperature Conductance Spectroscopy. *Phys. Rev. B* 2001, 63, 081303.

13. Whitham, P.J.; Knowles, K.E.; Reid, P.J.; Gamelin, D.R. Photoluminescence Blinking and Reversible Electron Trapping in Copper-Doped CdSe Nanocrystals. *Nano Lett.* 2015, 15, 4045–4051.

14. Lifeng Wang, Zongwei Chen, Guijie Liang, Yulu Li, Runchen Lai, Tao Ding, Kaifeng Wu Observation of a phonon bottleneck in copper-doped colloidal quantum dots //NATURE COMMUNICATIONS - 2019. V10:4532 | <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12558-y>

15. Knowles, K. E. et al. Luminescent colloidal semiconductor nanocrystals containing copper: synthesis, photophysics, and applications // *Chem. Rev.* -2016. V.116, 10820–10851.

16. Viswanatha, R., Brovelli, S., Pandey, A., Crooker, S. A. & Klimov, V. I. Copper-doped inverted core/shell nanocrystals with “permanent” optically active holes// *Nano Lett.* -2011. –V. 11, P. 4753–4758.

17. Vaksman Yu.F., Nitsuk Yu.A. et al. //Semiconductors. – 2001. - Vol. 35, No. 8, pp. 920–926.