СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe

SYNTHESIS AND STUDY OF STRUCTURAL AND RADIATIVE PROPERTIES OF CdSe NANOCRYSTALS

Татьяна ГОГЛИДЗЕ, ORCID: 0000-0002-3727-7412
Георге ГИЛЕЦКИЙ, ORCID: 0000-0002-0791-5567
Серджиу ВАТАВУ, ORCID: 0000-0001-7328-126X
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: dumitru.nedeoglo@usm.md

Селенид кадмия (CdSe) – прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны E_g(300K) = 1,74 эВ, обладающий высокой фоточувствительностью в спектральной области 720-730 нм. В последние несколько десятилетий значительно возрос интерес к исследованию оптических свойств низкоразмерных кристаллов этого соединения, связанный с возможностью управлять длиной волны люминесцентного излучения, варьируя размерами кристаллов. Это позволяет использовать их в качестве центров излучательной рекомбинации в органических светодиодах [1], активной среды в лазерах [2] и элементов квантовой электроники [3].

Целью данной работы являлись разработка оптимальной технологии синтеза структурно совершенных нанокристаллов, их рентгенодифракционный анализ и тестирование люминесцентных характеристик полученных нанопорошков. Отработка технологии химического синтеза ультрадисперсных порошков селенида кадмия осуществлялась тремя методами: гидрохимическим, сольвотермальным и микроволновым. Исследовалось влияние состава рабочего раствора и условий синтеза на качество синтезируемого материала. Установлено, что наиболее подходящим методом синтеза является сольвотермальный метод.

Исходный раствор для синтеза CdSe содержал следующие основные компоненты:

- источник кадмия – соли хлористоводородной и уксусной кислот;
- источник селена – двуокись селена;
- осадитель – гидроксид натрия, водный раствор аммиака;
- стабилизатор – полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт (ПВС), глицерин;
- окислитель – гидразин-гидрат;
- растворитель – водно-спиртовая смесь.

Синтез нанопорошков CdSe сольвотермальным методом осуществлялся при температуре 160°C в герметичном автоклаве. Время синтеза варьировалось от 5,5 до 29 часов.

Исследование дифракции рентгеновских лучей на нанопорошках CdSe (рис.1), полученных сольвотермальным методом, было проведено в конфигурации θ-2θ при использовании дифрактометра Panalytical Empyrean с рентгеновской трубкой, имеющей медный анод ($\lambda_{K\alpha1}$=1,54060 Å, $\lambda_{K\alpha2}$=1,54439 Å). Анализ дифракционной картины был выполнен при помощи программы HighScorePlus. Анализ дифрактограмм с использованием метода$\theta - 2\theta$ Ритвельда [4], с учетом scaling factor для каждой фазы, позволил сделать количественный анализ нанопорошков. Размеры кристаллитов были определены методом Williamson-Hall [5], модифицированным под функцию профиля дифракционной линии Pseudo-Voight [6].

Анализ дифрактограмм нанопорошков показал, что в результате использования в качестве источников $CdCl_2$ и SeO_2, а в качестве осадителей NaOH и N_2H_4, без применения стабилизатора, была получена смесь CdSe(hex. P63 mc) и $Cd(OH)_2$, в которой концентрация CdSe, будучи пропорциональной времени синтеза, при $t_{sint=}$23 часа имела максимальное значение 61,9%. При добавлении стабилизатора ПЭГ концентрация CdSe достигала 67,9%, а размеры кристаллитов (D) изменялись в пределах от 9,8 нм до 14,2 нм. Присутствие стабилизатора ПЭГ приводит к формированию смеси, содержащей CdSe в двух фазах. При длительности синтеза, равной 23 часа, смесь имеет следующий состав: 14,9 % CdSe(hex. P63mc), 42,4% CdSe(cubic F-43m), 3,3% $CdCO_3$, 39,4% $Cd(OH)_2$. При этом размеры кристаллитов гексагональной фазы составляют 9,9 нм, а кубической – 8,1 нм.

При добавлении стабилизатора NH_4OH к ПЭГ и времени синтеза $t_{sint=}$29 часов формируется смесь следующего состава: 18,5 % CdSe(hex. P63mc), 45,2 % CdSe(cubic F-43m), 9,2 % $CdCO_3$ и 27,1 % $Cd(OH)_2$ с D(CdSe(hex. P63mc)) = 12,6 нм, D(CdSe(cubic F-43m)) = 8 нм.

Замена источника $CdCl_2$ на ацетат кадмия и сохранение стабилизаторов NH_4OH и ПЭГ, при $t_{sint=}$25 часов, приводит к формированию смеси, состав которой состоит из 25,7% CdSe(hex. P63mc), 31 % CdSe(cubic F-43m), 22,6% $CdCO_3$ и 20,7% $Cd(OH)_2$ с D(CdSe(hex. P63mc)) = 11,6 нм, D(CdSe(cubic F-43m)) = 8,1 нм. При использовании стабилизатора ПВС и времени синтеза $t_{sint=}$23 часа получается смесь следующего состава: 22,7 % CdSe(hex. P63mc), 37,5 % CdSe(cubic F-43m), 11,7 % $CdCO_3$ и 28,1 % $Cd(OH)_2$ с D(CdSe(hex. P63mc)) = 8,7 нм, D(CdSe(cubic F-43m)) = 6,9 нм.

Во всех случаях минимальные нанометрические размеры кристаллитов CdSe получены при использовании ацетата кадмия и ПВС в качестве стабилизатора: D(CdSe(hex. P63mc)) = 8,7 нм, D(CdSe (cubic F-43m)) = 6,9 нм. Максимальная концентрация CdSe получается в нанопорошках, синтезированных с использованием $CdCl_2$ и ПЭГ, а именно 67,9%. Полученные нанопорошки соответствуют данным из ICDD PDF 4+: CdSe cubic (F-43m) ICDD 04-018-6744 и CdSe hexagonal (P63mc)

ICDD 01-086-8906. Установлено также, что содержание CdSe в конечном продукте растет с увеличением длительности синтеза. Оптимальное время синтеза составляет 23-25 часов (рис. 1, вставка).

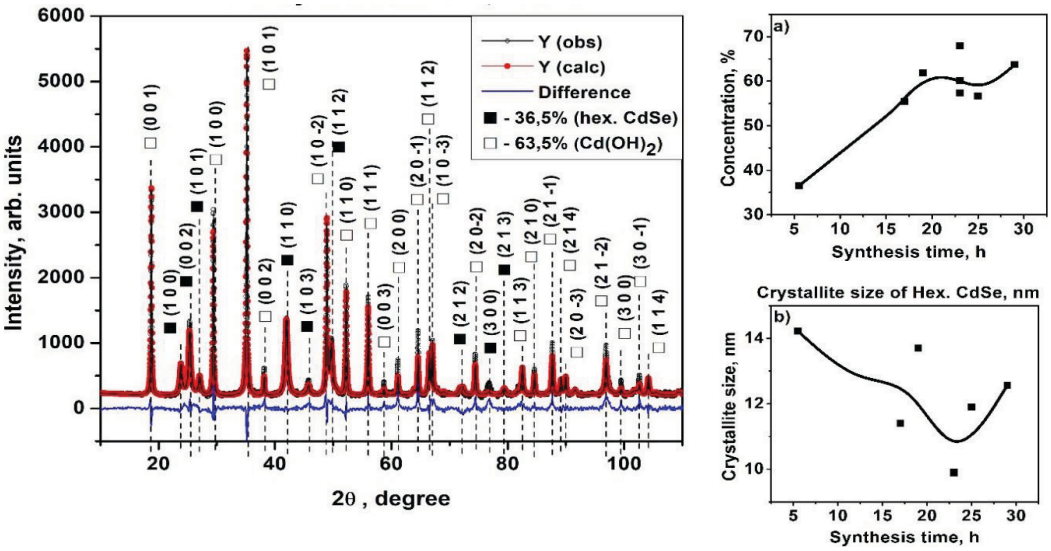


Рис 1. Типичная дифрактограмма селенида кадмия и её индексация для образцов, полученных сольвотермальным методом (время синтеза 5,5 часа). На вставке представлена массовая доля CdSe hexagonal+cubic в нанопорошках (a) и размеры нанокристаллитов CdSe hexagonal (b) в зависимости от времени синтеза.

Люминесцентные характеристики полученных нанопорошков измерялись при комнатной температуре и температуре жидкого азота в интервале длин волн от 450 нм до 800 нм при возбуждении лазерным излучением длиной волны 410 нм. Для более точного выявления длинноволновый составляющей спектра излучения образцов дополнительно измерялись спектры фотолюминесценции (ФЛ) с использованием цветного фильтра КС11, установленного на входной щели монохроматора и отрезающего коротковолновую область спектра до 620 нм. На рисунке 2, в качестве примера, приведены спектры ФЛ при 300К одного образца CdSe, полученного сольвотермальным методом.

В спектре ФЛ, измеренном без фильтра, наблюдается широкая структурная полоса излучения с максимумом при 600 нм и перегибом на ее длинноволновом крыле (кривая 1). Спектр излучения, измеренный с использованием фильтра, (кривая 2) представляет собой элементарную полосу с максимумом при 680 нм, что соответствует бесфононной аннигиляции свободных экситонов в CdSe [7].

Следует отметить, что экситонный максимум в спектрах ФЛ полученных нанопорошков смещен в коротковолновую область по сравнению с объёмным образцом [7] или тонкими эпитаксиальными пленками [8], что, по-видимому, связано с размерными эффектами, возникающими при переходе от монолитных к ультрадисперсным материалам.

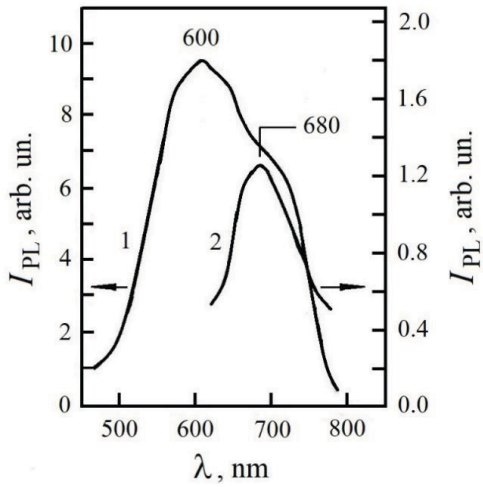


Рис. 2. Спектры ФЛ нанопорошка CdSe, полученного сольвотермальным методом. Кривые: 1 – без фильтра КС11, 2 – с фильтром. Т = 300К

***Литература*:**

1. ANIKEEVA, P.O., MADIGAN, C.F., HALPERT, J.E., BAWENDI, M.G., BULOVIĆ, V. Electronic and excitonic processes in light-emitting devices based on organic materials and colloidal quantum dots. În: Phys. Rev. B, 2008, vol.78, p. 085434.
2. SHCHEKIN, O.B., DEPPE, D.G. *1.3 μm InAs quantum dot laser with T_o=161 K from 0 to 80°C*. În: Appl. Phys. Lett. 2002, vol. 80, p. 3277.
3. GORMAN, J., HASCO, D.G., WILLIAMS, D.A. *Charge-Qubit Operation of an Isolated Double Quantum Dot*. În: Phys. Rev. B, 2005, vol.95, p. 090502.
4. RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. În: J. Appl. Cryst., 1986, vol. 2(2), pp. 65-71.
5. LANGFORD, J. L. În: E. Prince, J.K. Stalick (Eds.), Accuracy in Powder Diffraction II, NIST Spec. Publ. 846, (1992), pp. 110-126.
6. HILL, R.J., HOWARD, C.J. Quantitative Phase Analysis from Powder Diffraction Data using the Rietveld Method. În: J. Appl. Cryst., 1987, vol.20, p. 467.
7. ГРОСС, Е.Ф., ПЕРМОГОРОВ, С.А., РАЗБИРИН, Б.С. Аннигиляция экситонов и экситон-фононное взаимодействие. În: Успехи Физических наук, 1971, т. 103, вып. 3, с. 431.
8. СЕНОКОСОВ, Э.А., ЧУКИТА, В.И., ОДИН, И.Н., ЧУКИЧЕВ, М.В. Особенности перестройки с ростом уровня возбуждения спектров экситонной катодолюминесценции эпитаксиальных слоев CdSe. În: ФТП, 2014, т. 48, вып. 2. с. 203.

Данная работа выполнена при поддержке гранта PM: 20.80009.5007.12.