

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАТОНКИХ НАНОСВИТКОВ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Д. С. Дайбаге^{1,2,3}, И. А. Захарчук¹, А. В. Осадченко¹, А. С. Селюков^{1,4},
С. А. Амброзевич¹, М. Л. Скориков¹, Р. Б. Васильев⁵

Представлены результаты исследования люминесцентных и колориметрических свойств ультратонких наноструктур CdSe, свернутых в виде свитков, толщина которых составляет 2.5 монослоя. Показано, что фотолюминесценция исследуемых образцов обусловлена как межзонными переходами, что соответствует фиолетовой области видимого спектра, так и переходами с участием поверхностных состояний, что соответствует практически всему оптическому диапазону. Исследована динамика релаксации возбужденных состояний, отвечающих данным переходам. Рассчитаны цветовые координаты и доминирующая длина волны для ультратонких наносвитков, а также произведен анализ колориметрических характеристик исследуемых наночастиц в сравнении с более толстыми наносвитками и квазидвумерными нанокристаллами CdSe из литературных источников.

Ключевые слова: наносвитки, селенид кадмия, фотолюминесценция, хроматическая диаграмма.

На сегодняшний день широко исследуются процессы и механизмы экситонной и рекомбинационной фотолюминесценции (ФЛ) коллоидных нанокристаллов [1, 2] и, в

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: daibagya@mail.ru.

² Московский политехнический университет, 107023 Россия, Москва, Большая Семеновская, 38.

³ МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1.

⁴ Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук, 125190 Россия, Москва, ул. Усиевича, 20.

⁵ МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1.

частности, нанопластин CdSe [3, 4]. Оказалось, что квазидвумерные наночастицы CdSe с большими латеральными размерами могут сворачиваться в наносвитки [5, 6]. Интерес к наноструктурам обусловлен возможностью управлять их оптическими спектрами, изменяя лишь размер наночастиц [7], что открывает определенные перспективы для решения различных задач оптики и нанофотоники [8]. В работах различных авторов показано, что фотолюминесценция, обусловленная межзонными переходами в квазидвумерных полупроводниковых нанокристаллах и наносвитках CdSe, толщина которых варьируется от 1 нм и более, приходится на энергетический диапазон, составляющий менее 2.75 эВ [3, 4, 6, 9]. Уменьшение толщины нанопластин CdSe привело бы к смещению пика экситонной люминесценции в коротковолновую область спектра, что потенциально позволило бы использовать их в светодиодах, излучающих в сине-фиолетовой части видимого диапазона.

Ультратонкие наноструктуры селенида кадмия с толщиной 2.5 монослоя (МС, атомная плоскость Cd + атомная плоскость Se) были синтезированы коллоидным методом в соответствии с опубликованной ранее процедурой [5, 10, 11].

Спектр оптического поглощения раствора наноструктур CdSe в гексане был зарегистрирован с помощью спектрофотометра Specord M40. Наночастицы, диспергированные в толуоле, помещались в кварцевую кювету с длиной оптического пути 5 мм. Спектр регистрировался в диапазоне от 200 до 900 нм.

Для измерений ФЛ частицы высаживались на кварцевую пластинку и высушивались. В качестве источника оптического возбуждения для измерения спектров ФЛ был использован импульсный перестраиваемый лазер Coherent Mira 900, излучающий на длине волны 350 нм, длительность импульсов составляла 3 пс, частота повторения импульсов была выбрана 76 МГц, средняя мощность излучения – 96 мкВт. Образец облучался под углом 45° со стороны подложки. Излучение ФЛ образца собиралось в направлении, противоположном отражению, и передавалось в спектрометр Ocean Optics Maya 2000Pro с ПЗС-матрицей, чувствительной в диапазоне от 200 до 1100 нм.

Положения максимумов полос поглощения и люминесценции определялись при помощи вычисления производных второго порядка для спектров оптического поглощения и фотолюминесценции исследуемых полупроводниковых наноструктур CdSe.

Кривые затухания фотолюминесценции ультратонких наночастиц CdSe были получены по методу времякоррелированного счета одиночных фотонов. Для возбуждения люминесценции исследуемых нанокристаллов был использован лазер Coherent Mira 900 с длиной волны излучения 350 нм, средней мощностью 3 мкВт и длительностью импуль-

сов 3 пс. Частота повторения импульсов лазера составляла 1.9 МГц. Излучение образца передавалось в сопряженный с монохроматором фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) PicoQuant PMA-C 192-N-M, чувствительный в диапазоне от 250 до 850 нм. ФЭУ был подключен к плате счета одиночных фотонов PicoQuant TimeHarp 100.

Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Колориметрические характеристики были определены по методике, описанной в [12].

На рис. 1 представлена зависимость оптической плотности D от длины волны для коллоидных наночастиц CdSe (сплошная линия), а также соответствующая зависимость второй производной (пунктирная линия). В дифференциальном спектре оптической плотности наблюдаются два ярко выраженных локальных минимума на длинах волн 3.14 эВ и 3.31 эВ, которые обусловлены переходами носителей заряда из подзон тяжелых (hh) и легких (lh) дырок в зону проводимости.

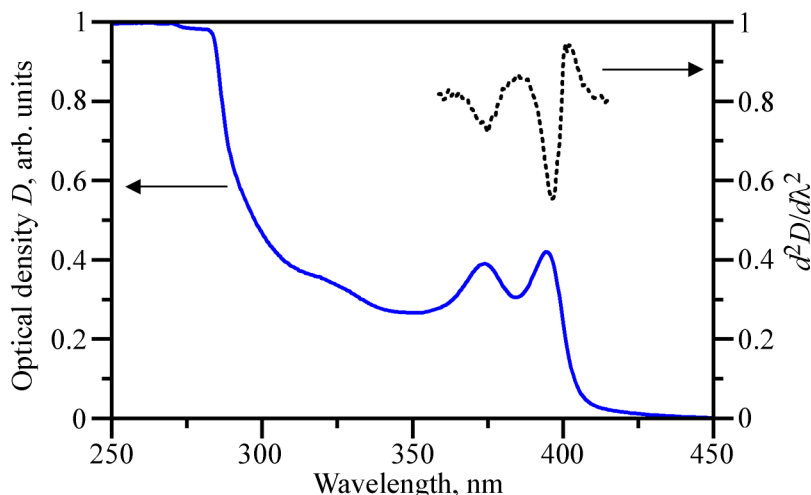


Рис. 1: Сплошная кривая – спектр поглощения наносвитков CdSe; пунктирная кривая – дифференциальный спектр оптического поглощения наночастиц CdSe.

Поскольку параметр (толщина нанопластин), отвечающий за размерное квантование, при сворачивании нанопластин в наносвитки не изменяется, то его можно оценить с помощью эмпирической модели, приведенной в работе [13]. Таким образом толщина исследуемых наноструктур CdSe составила порядка 0.77 нм, что соответствует 2.5 МС [13, 14].

На рис. 2 изображен спектр ФЛ полупроводниковых наносвитков CdSe (сплошная линия), а также зависимость его второй производной от длины волны (пунктирная линия). Положения максимумов пиков ФЛ определялись аналогично по дифференциальному спектру. Первый локальный минимум приходится на длину волны 3.12 эВ. Наблюдаемая в этой области полоса ФЛ, полная ширина на полувысоте которой составляет 0.16 эВ, обусловлена межзонными переходами. Отсутствие в синей области спектра второй более коротковолновой полосы ФЛ, вызванной межзонными переходами, обусловлено малым временем преобразования легкой дырки в тяжелую по сравнению с временем излучательной релаксации. Второй локальный минимум дифференциального спектра ФЛ находится в длинноволновой области спектра и приходится на длину волны 2.06 эВ. Эта полоса люминесценции, полная ширина на полувысоте которой составляет 0.71 эВ, обусловлена рекомбинацией носителей заряда на поверхностных состояниях (ловушках) в исследуемых наноструктурах [9].

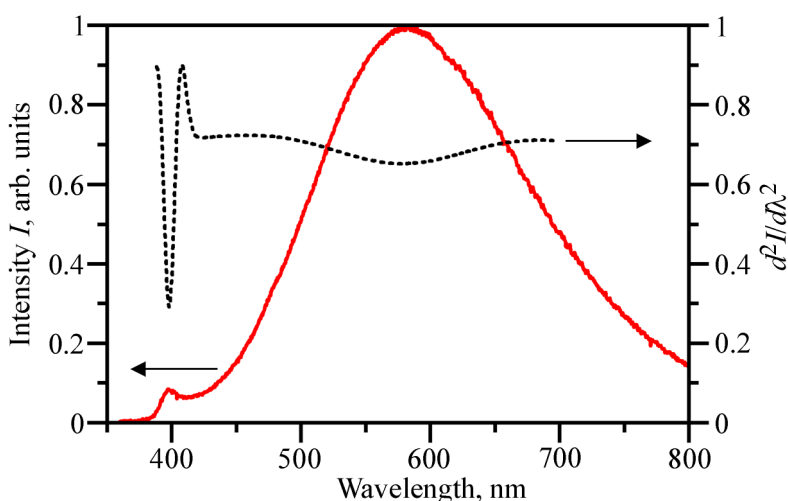


Рис. 2: Сплошная кривая – спектр ФЛ наносвитков CdSe; пунктирная кривая – дифференциальный спектр ФЛ наночастиц CdSe.

Полосы поглощения и ФЛ исследуемых наночастиц CdSe оказываются смещены в высокоэнергетическую область спектра относительно объемного кристалла CdSe [15], что обусловлено проявлением квантово-размерного эффекта.

На рис. 3 представлены кинетические зависимости фотолюминесценции исследуемых коллоидных наночастиц CdSe при комнатной температуре. Кривая 1 характеризует затухание экситонной люминесценции, а кривая 2 – рекомбинационную люминесценцию. Видно, что эти кривые имеют неэкспоненциальный вид. Для аппроксимации кривых затухания была использована сумма трех экспонент [9]:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 a_i \exp(-t/\tau_i),$$

где a_i – амплитуда и τ_i – время затухания i -ой компоненты. Коэффициент детерминации равен 0.996, что соответствует высокой точности выбранной аппроксимации. Полученные при аппроксимации значения параметров приведены в табл. 1. Они показывают, что при экситонной люминесценции релаксация возбужденного состояния происходит значительно быстрее, чем при рекомбинационной, что является общей закономерностью для полупроводниковых нанокристаллов [16, 17].

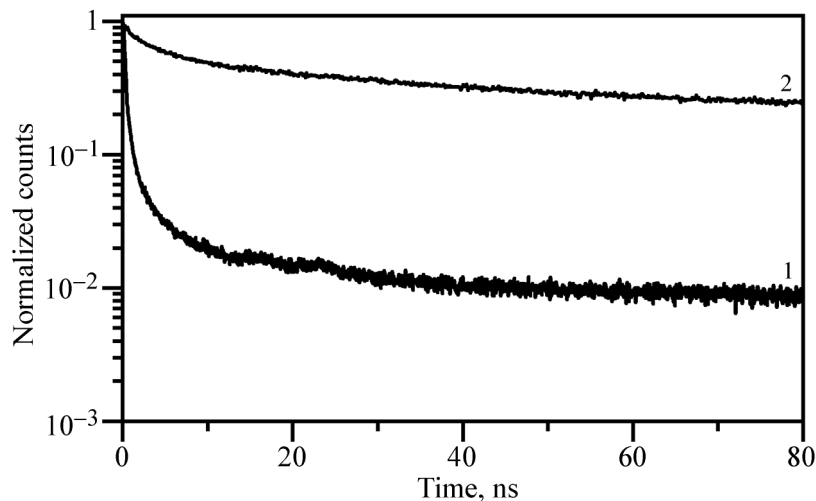


Рис. 3: Кинетические зависимости ФЛ наносвитков CdSe. Кривая 1 получена в максимуме полосы экситонной люминесценции (3.12 эВ), кривая 2 – в максимуме полосы, обусловленной поверхностными состояниями (2.06 эВ).

Т а б л и ц а 1

Параметры трехэкспоненциального разложения для кривых затухания наночастиц, соответствующих полосе экситонной люминесценции (3.12 эВ) и полосе, обусловленной поверхностными состояниями (2.06 эВ)

i	Кривая 1		Кривая 2	
	a_i	τ_i , нс	a_i	τ_i , нс
1	1.01	0.31	0.34	2.52
2	0.09	2.89	0.25	18.84
3	0.02	115.03	0.35	213.94

Расчитанные цветовые координаты ($x; y$) в пространстве CIE 1931 для исследуемых наносвитков представлены в табл. 2. Результаты расчетов сравнивались с данными, полученными авторами работы [9], для квазидвумерных нанокристаллов CdSe, толщина которых составляет от 3 до 5 МС, и для более толстых наносвитков CdSe с толщиной 1.2 нм [6].

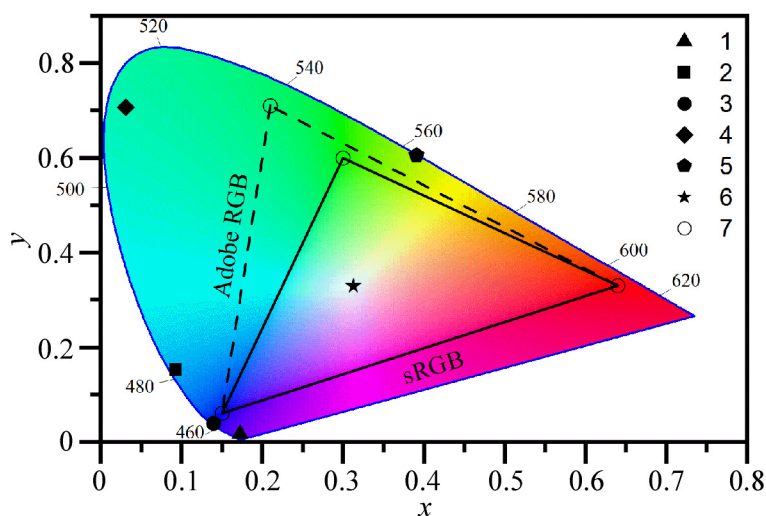


Рис. 4: Хроматическая диаграмма: 1 – межзонная ФЛ исследуемых нанокристаллов CdSe; 2 – межзонная ФЛ наносвитков CdSe из [6]; 3, 4 и 5 – межзонная ФЛ плоских наночастиц CdSe из [9]; 6 – стандартное излучение CIE D65 (белый свет); 7 – вершины пространств sRGB (ограничено сплошной линией) и Adobe RGB (ограничено пунктирной линией).

Цветовые координаты, полученные для ФЛ, связанной с межзонами переходами, в наноструктурах CdSe с толщиной 2.5 МС, находятся на краю хроматической диаграм-

мы (рис. 4) в сине-фиолетовой области, что свидетельствует о высокой чистоте цвета $CP = 97.6\%$ (табл. 2). Доминирующая длина волны составила $\lambda^* = 431$ нм. Рассчитанные в этой работе параметры λ^* и CP для коллоидных наночастиц CdSe, толщина которых варьируется от 3 до 5 нм и наносвитков толщиной 1.2 нм, также приведены в табл. 2.

Высокая чистота цвета люминесценции, обусловленной межзонными переходами в исследуемых коллоидных полупроводниковых наноструктурах CdSe, потенциально позволяет использовать эти наночастицы в качестве источников коротковолнового видимого излучения в светодиодах. Это повысило бы цветовой охват дисплеев на основе таких устройств.

Т а б л и ц а 2

Цветовые координаты, доминирующая длина волны и чистота цвета экситонной ФЛ в пространстве CIE 1931. Также приведены литературные данные для плоских наночастиц CdSe толщиной от 3 до 5 нм [9] и наносвитков из работы [6]

Вещество	x	y	λ^* , нм	CP , %
1	0.17	0.005	431	97.6
2 [6]	0.09	0.15	481	96.9
3 [9]	0.14	0.04	463	98.8
4 [9]	0.03	0.71	509	93.3
5 [9]	0.39	0.6	563	99.2

В настоящей работе исследованы люминесцентные свойства и колориметрические характеристики ультратонких наночастиц селенида кадмия, свернутых в виде свитков. Показано, что фотолюминесценция исследуемых наноструктур обусловлена как переходами с участием поверхностных состояний, так и межзонными переходами. Уменьшение толщины наночастиц привело к смещению полос спектров поглощения и ФЛ в сине-фиолетовую область видимого диапазона, что обусловлено квантово-размерным эффектом. Использование ультратонких нанокристаллов CdSe в качестве источников фиолетового излучения позволило бы получить новое качество дисплеев на основе светодиодов с такими эмиттерами ввиду высокой чистоты цвета их экситонной фотолюминесценции $CP = 97.6\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] D. Kushavah, P. K. Mohapatra, P. Ghosh, et al., *Materials Research Express* **4**(7), 075007 (2007). DOI: 10.1088/2053-1591/aa7a4f.
- [2] Д. С. Дайбаге, С. А. Амброзевич, А. С. Перепелица и др., *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики* **22**(6), 1098 (2022). DOI: 10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103.
- [3] A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, A. G. Vitukhnovsky, et al., *Journal of Applied Physics* **113**(18), 184306 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4804255>.
- [4] A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, et al., *Nano Letters* **12**(6), 3151 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1021/nl301071n>.
- [5] D. A. Kurtina, A. V. Garshev, I. S. Vasil'eva, et al., *Chemistry of Materials* **31**(23), 9652 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02927>.
- [6] Р. Б. Васильев, М. С. Соколикова, А. Г. Витухновский, и др., *Квантовая электроника* **45**(9), 853 (2015). DOI: 10.1070/QE2015v045n09ABEH015827.
- [7] J. Yu, R. Chen, *InfoMat* **2**(5), 905 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1002/inf2.12106>.
- [8] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chemical reviews* **104**(1), 293 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1021/cr030698+>.
- [9] А. С. Селюков А. Г. Витухновский, В. С. Лебедев, и др., *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **147**(4), 687 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776115040238>.
- [10] B. M. Saidzhonov, V. B. Zaytsev, M. V. Berekchiian, R. B. Vasiliev, *Journal of Luminescence* **222**, 117134 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117134>.
- [11] D. A. Kurtina, V. P. Grafova, I. S. Vasil'eva, et al., *Materials* **16**(3), 1073 (2023). DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16031073>.
- [12] М. М. Гуревич, *Цвет и его измерение* (АН СССР, Ленингр. отд-ние, 1950).
- [13] S. Christodoulou, J. I. Climente, J. Planelles, et al., *Nano Letters* **18**(10), 6248 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02361>.
- [14] F. D. Ott, A. Riedinger, D. R. Ochsenbein, et al., *Nano Letters* **17**(11), 6870 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03191>.
- [15] С. И. Расмагин, И. К. Новиков, *Физика и техника полупроводников* **53**(4), 508 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782619040249>.
- [16] M. S. Smirnov, O. V. Ovchinnikov, *Journal of Luminescence* **227**, 117526 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>.

- [17] Д. С. Дайбаге, С. А. Амброзевич, А. С. Перепелица и др., Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки **3**(108), 100 (2023). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-100-117>.

Поступила в редакцию 21 июля 2023 г.

После доработки 5 октября 2023 г.

Принята к публикации 6 октября 2023 г.