

УДК 544.77:535.37

А. В. ПРУДНИКОВ<sup>1</sup>, М. В. АРТЕМЬЕВ<sup>2</sup>

## ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ РТУТЬЮ(II) В НАНОКРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь<sup>2</sup>НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Химический синтез полупроводниковых нанокристаллов (НК) тройных соединений  $Cd_xHg_{1-x}Se$ ,  $Cd_xHg_{1-x}Te$  является важной задачей, поскольку их люминесценция может варьироваться в широком спектральном диапазоне в зависимости от размера и химического состава нанокристаллов. Коллоидные НК двойного соединения  $CdSe$  обладают фотолюминесценцией (ФЛ) в диапазоне от 480 нм (2,58 эВ) для НК диаметром  $< 2$  нм до 690 нм (1,8 эВ, ширина запрещенной зоны для объемного  $CdSe$ ) для НК диаметром  $> 10$  нм. Химическое замещение ионов кадмия ионами ртути позволит сместить полосы люминесценции в ближнюю ИК-область. Нанокристаллы  $Cd_xHg_{1-x}Se$  и  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , обладающие интенсивной люминесценцией в ближней ИК-области, могут быть использованы в качестве материалов для оптоэлектронных приложений, создания усилителей оптического сигнала в оптоволоконных средствах связи, люминесцентных маркеров для биологических и аналитических приложений, в оптической криптографии.

Ранее уже сообщалось о попытках синтеза нанокристаллов состава  $Cd_xHg_{1-x}Te$ ,  $Zn_xHg_{1-x}Se$ ,  $Cd_xPd_{1-x}Se$  путем низкотемпературного замещения ионов кадмия на ионы ртути, главным образом в водных растворах [1—3]. Меньше известно о химическом замещении в НК  $CdSe$ , так как в стандартных условиях  $HgSe$  и  $HgTe$  обладают кубической кристаллической решеткой (сфалерит), в то время как  $CdSe$  может иметь как кубическую, так и гексагональную (вюрцит) кристаллические решетки, в зависимости от условий синтеза. В данной работе исследуются процессы химического замещения  $Cd$  на  $Hg$  в НК  $CdSe$  различной формы и кристаллической структуры методами оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения процессов химического замещения были синтезированы НК  $CdSe$  различной формы и кристаллической структуры, обладающие ярко выраженной экситонной люминесценцией в области 580—610 нм. Сферические НК  $CdSe$  со средним размером 3,5—3,9 нм гексагональной (вюрцит) и кубической (сфалерит) кристаллическими структурами получали методами высокотемпературного металлоорганического синтеза согласно [4, 5]. Наностержни (НС)  $CdSe$  со средним диаметром 3,5 нм и средней длиной около 18 нм были получены по методике, описанной в работе [6]. Синтезированные НК очищали осаждением метанолом из коллоидного раствора в хлороформе. Очищенные НК растворя-

ли в толуоле с добавлением олеиламина в количестве 30 об. % для стабилизации коллоидных НК и увеличения квантового выхода люминесценции. Размер и концентрация полученных НК CdSe определяли согласно опубликованным методикам по величине оптического поглощения первого экситонного перехода в полученных коллоидных растворах [7]. К коллоидному раствору НК, нагретому до 30 °С, при постоянном перемешивании добавляли раствор бензоата ртути(II) (Aldrich) в диметиловом эфире триэтиленгликоля в количестве 100 мол. % относительно молярной концентрации CdSe в коллоидном растворе. Через определенные промежутки времени отбирали пробы для регистрации спектров поглощения и люминесценции НК. Для проведения рентгеноструктурного анализа НК нанокристаллы осаждали из коллоидного раствора метанолом, промывали и сушили при комнатной температуре до порошкообразного состояния.

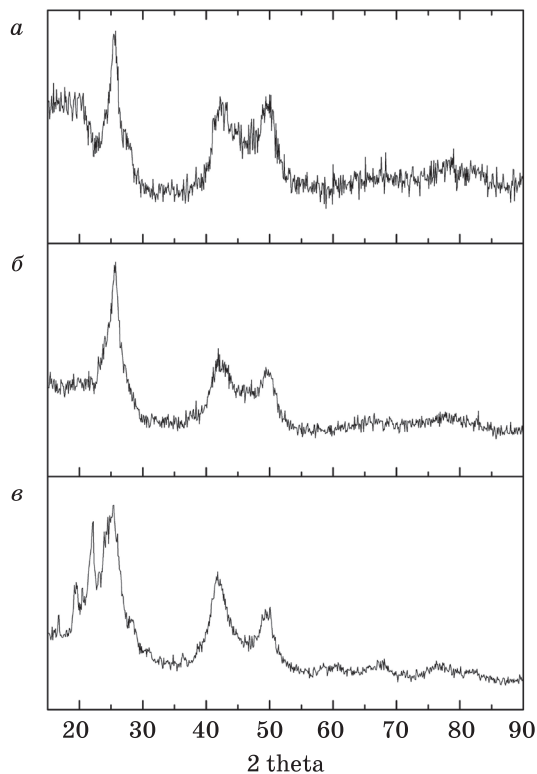
Оптические спектры поглощения коллоидных растворов в толуоле снимали на спектрометре OceanOptics HR-2000, спектры ФЛ — на флуориметре Fluoromax 2. Все спектры снимали при комнатной температуре и в кварцевой кювете 10 мм. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0. Просвечивающую электронную микроскопию НК и элементный анализ осуществляли с помощью электронного микроскопа LEO-604.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

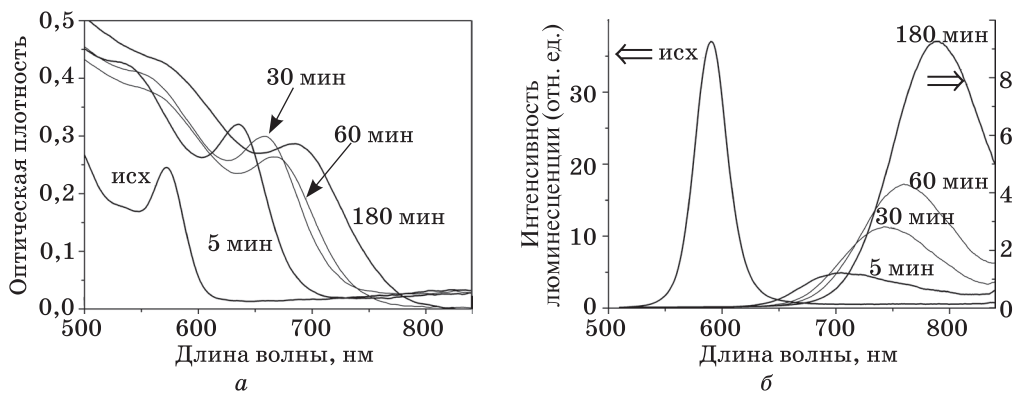
На рисунке 1 приведены рентгенограммы НК CdSe с гексагональной (*W*-CdSe) и кубической (*ZB*-CdSe) кристаллическими структурами, а также рентгенограмма НК  $Cd_xHg_{1-x}Se$ , полученных добавлением к НК *W*-CdSe 100 мол. % бензоата ртути(II) относительно молярной концентрации CdSe в коллоидном растворе. Размерное уширение рефлексов на дифрактограмме затрудняет однозначное определение кристаллической структуры НК  $Cd_xHg_{1-x}Se$ , однако с большой долей вероятности она носит преимущественно гексагональный характер. Следует отметить, что, по данным ПЭМ, средний размер НК до и после замещения не изменяется в пределах статистической ошибки.

При добавлении раствора бензоата ртути к коллоидным растворам *W*-CdSe и *ZB*-CdSe в обоих случаях замещение поверхностных атомов кадмия происходит достаточно быстро, что видно по резкому изменению окраски растворов. На рис. 2 и 3 представлены спектры поглощения и ФЛ НК CdSe при различных временах замещения. Дальнейшее замещение атомов кадмия на атомы ртути для НК с различной кристаллической структурой приводит к схожим изменениям в спектрах поглощения: наблюдается спектральный сдвиг экситонных полос в длинноволновую область (см. рис. 2, *а* и 3, *а*), что свидетельствует о формировании НК с меньшей шириной запрещенной зоны, характерной для тройного соединения  $Cd_xHg_{1-x}Se$ .

В то же время формирование упорядоченной кристаллической фазы смешанного соединения  $Cd_xHg_{1-x}Se$ , образующегося при замещении атомов кадмия, в НК *W*-CdSe и *ZB*-CdSe происходит по-разному, что заметно по значительному уширению экситонных полос в спектрах поглощения *W*-CdSe (рис. 3, *б*) и интенсивности ФЛ. В обоих случаях в спектрах ФЛ (см. рис. 2, *б* и 3, *б*) в начальный период замещения происходит резкое тушение интенсивности ФЛ, что связано с неомогенным распределением ионов ртути по объему нанокристалла и форми-



**Рис. 1.** Рентгенограммы НК CdSe: а — ZB-CdSe; б — W-CdSe; в —  $Cd_xHg_{1-x}Se$ , полученный из W-CdSe после добавления в раствор бензоата ртути(II) в количестве 100 мол. % относительно концентрации атомов кадмия



**Рис. 2.** Спектры поглощения (а) люминесценции (б), снятые в течение различного периода времени после добавления к раствору НК ZB-CdSe бензоата ртути(II) в количестве 100 мол. % относительно концентрации атомов кадмия

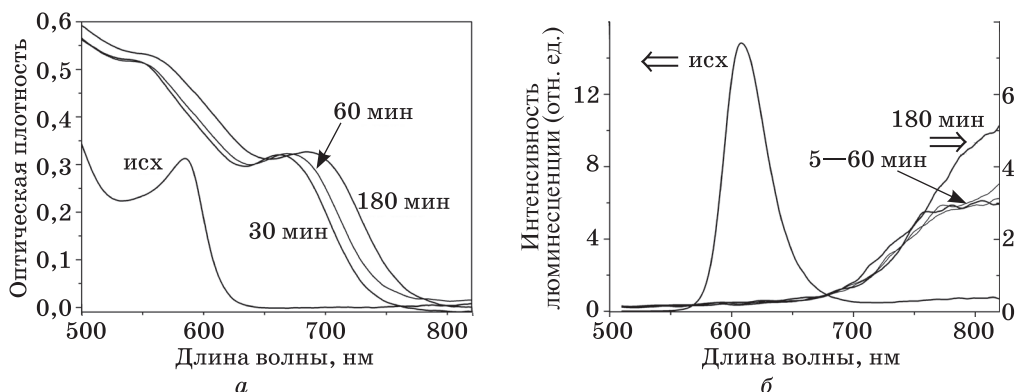


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б), снятые в течение различного периода времени после добавления к раствору НК  $W$ -CdSe бензоата ртути(II) в количестве 100 мол. % относительно концентрации атомов кадмия

рованием на поверхности НК CdSe дефектной оболочки HgSe, обеспечивающей эффективную безызлучательную рекомбинацию возбужденных экситонов. Длительное замещение в течение 180 мин в случае НК  $ZB$ -CdSe приводит к гомогенному распределению ионов ртути и упорядочиванию кристаллической структуры формирующейся фазы  $Cd_xHg_{1-x}Se$ , изоструктурной фазе исходных НК  $ZB$ -CdSe. Это вызывает уменьшение количества дефектов и увеличение вероятности излучательной рекомбинации экситонов (см. рис. 2, б). Соотнесение величины красного сдвига спектров ФЛ и сдвига полос экситонного поглощения в случае  $ZB$ -CdSe подтверждает экситонную природу наблюдаемой ФЛ. Можно предположить, что формирование бездефектной люминесцентной структуры становится возможным благодаря изоструктурности кристаллических структур  $ZB$ -CdSe и HgSe.

В случае  $W$ -CdSe различие в кристаллической структуре  $W$ -CdSe и HgSe приводит к формированию НК  $Cd_xHg_{1-x}Se$  с большим количеством дефектов, играющих роль центров безызлучательной рекомбинации. Замещение в течение 180 мин вызывает формирование слабоинтенсивной и сильно уширенной полосы ФЛ (см. рис. 3, б) со значительным стоксовым сдвигом относительно соответствующей полосы в спектре поглощения.

При замещении ионов кадмия на ионы ртути в случае наностержней  $W$ -CdSe в первые минуты наблюдается такая же динамика, как и в случае сферических НК  $W$ -CdSe (рис. 4, а, б).

При длительных временах замещения, порядка 180 мин, наблюдается рост интенсивности ФЛ, при этом, исходя из спектрального положения полос ФЛ и поглощения, можно сделать вывод о преимущественно экситонной природе ФЛ. Наблюдаемый рост интенсивности ФЛ со временем обработки может быть вызван формированием наногетероструктур с локальными участками HgSe, которые можно рассматривать как квантовые точки HgSe в наностержнях CdSe. Аналогичные наногетероструктуры наблюдали ранее при химическом замещении ионов кадмия ионами серебра в наностержнях CdS [8]. В таких наногетероструктурах должен наблюдаться быстрый перенос зарядов из области с большей шириной запрещенной зоны (CdSe или  $Cd_xHg_{1-x}Se$ ) в область с меньшей шириной

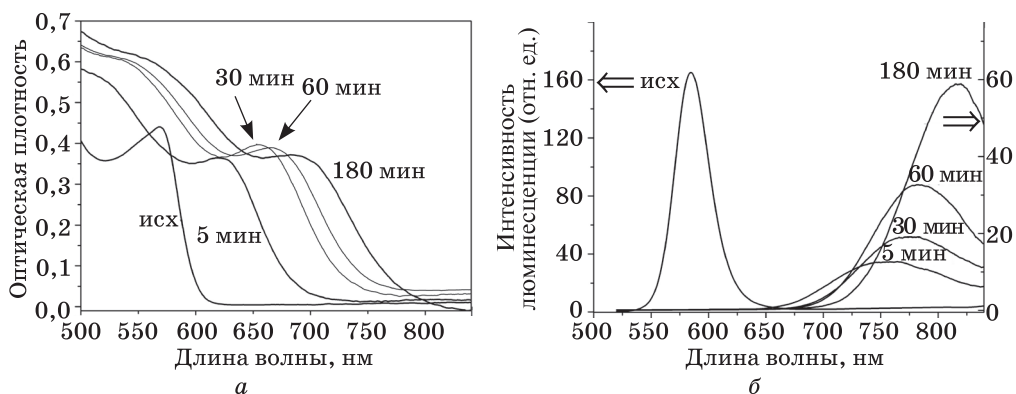


Рис. 4. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б), снятые в течение различного периода времени после добавления к раствору наностержней  $W$ -CdSe бензоата ртути(II) в количестве 100 мол. % относительно концентрации атомов кадмия

ной (HgSe) с последующей излучательной рекомбинацией экситонов в квантовых точках HgSe. При этом основной вклад в экситонное поглощение будут давать участки  $Cd_xHg_{1-x}Se$ , что и обуславливает наблюдаемый большой стоксовый сдвиг между полосами поглощения и ФЛ (см. рис. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическое замещение ионов кадмия ионами ртути в коллоидных НК CdSe является простым и перспективным методом получения гомогенных НК  $Cd_xHg_{1-x}Se$  с интенсивной люминесценцией в ближней ИК-области. Принципиальным моментом является проведение процесса замещения в изоструктурных материалах — НК CdSe кубической модификации, изоструктурной кубической модификации HgSe. Это обуславливает формирование бездефектных НК  $Cd_xHg_{1-x}Se$  с высоким квантовым выходом ФЛ. Химическое замещение в наностержнях CdSe с гексагональной кристаллической решеткой, по-видимому, позволяет получать наногетероструктуры типа «квантовые точки в наностержнях» с эффективной излучательной рекомбинацией через узкозонные квантовые точки HgSe.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Rogach A. L., Euchmüller A., Hickey S. G. et. al. // Small. 2007. Vol. 3. P. 536—557.
2. Liu F.-C., Chen Y.-M., Lin J.-H. et. al. // J. Coll. Interface. Sci. 2009. Vol. 337. P. 414—419.
3. Wark S. E., Hsia C. H., Soon D. H. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 9550—9555.
4. Shen H., Wang H., Tang Z. et. al. // Cryst. Eng. Comm. 2009. Vol. 11. P. 1733—1738.
5. Peng X., Manna L., Yang W. et. al. // Nature. 2000. Vol. 404. P. 59—61.
6. Peng Z., Peng X. // Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 3347—3353.
7. Yu W. W., Qu W., Peng X. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 2854—2860.
8. Robinson R. D., Sadtler B., Demchenko D. O. // Science. 2007. Vol. 317. P. 355—358.

Поступила в редакцию 25.01.2011.