

UOT 621.315.592

**CdSe/ZnS - NANOZƏRRƏCİKLƏRİNİN LÜMINESSENSİYASI****M.Ə.CƏFƏROV, E.F.NƏSİROV, S.A.MƏMMƏDOVA****Bakı Dövlət Universiteti  
maarif.jafarov@mail.ru**

*İşdə  $A^2B^6$  tip birləşmələrin nanokristallarının lüminessensiya mərkəzlərinin fiziki təbiətinin modeli təklif edilmişdir. Nanokristallar məsələli silisium üzərində sulu məhluldan kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmışdır və 30–50 nm ölçülərə malikdirlər. Güman edilir ki, artıq bu ölçüdə nanokristalların kristal qəfəsi qüsurlarının dörd növü yaranır, hansılar ki, mikro- və monokristallar üçün öz-özünə aktivləşən lüminessensiya mərkəzlərini yaradırlar. Qadağan olunmuş zonanın kənarlarının vəziyyətini və qüsurların səviyyələrini hesablamaq üçün effektiv kütlə modelindən istifadə olunmuşdur. Effektiv kütlənin modelindən istifadə edilməklə hesablamaların nəticələriylə lüminessensiyanın spektrlərinin dörd hissəyə ayrılmasının nəticələrinin müqayisəsi göstərir ki, yaranan xətə eksperimentin səhvinə üstələmir. Bunun əsasında nəticə çıxarılmışdır ki,  $A^2B^6$  tip birləşmələrin nanokristallarında öz-özünə aktivləşən lüminessensiya mərkəzləri kristal qəfəsin aşağıdakı qüsurlarından yaranır:  $V_A$ -in kation vakansiyaları,  $[V_A - V_B]^0$  donor-akseptor cütlikləri,  $A$ , düyünlərarası atomlar və  $[V_A^{2-} - O_B^{2+}]^0$  kompleksləri.*

**Açar sözlər:** zink sulfid, kadmium sulfid, nanokristal, lüminessensiya mərkəzi

Yaxşı məlumdur ki, nanozərrəciklərin sintezi üsulları və şərtləri həm hissəciklərin ölçülərinə, həm də onların xüsusiyyətlərinə böyük təsir göstərir. İdeal halda sintez metodları yüksək təmizliyə, səthin verilmiş morfologiyasına, yüksək sabitliyə və bir-birindən az fərqlənən ölçülərə malik kristallik nanozərrəciklərin alınmasına gətirməlidir. Bu materialların unikal xüsusiyyətləri, qadağan edilmiş zonanın eninin idarə oluna bilməsi və lüminessensiyanın dalğa uzunluğunun yerdəyişmə imkanları onların tətbiqini olduqca perspektivli edir. Bu gün nanozərrəciklərin sintezinin bir çox metodu bizə məlumdur, amma nanostrukturun davamlı və sabit yaradılmasının metodikasının reallaşdırılmasıyla bağlı çoxlu problemlər var [1-3].

İndiki zamanda elmi-tədqiqat işlərində nanostrukturaların və nanokristalların fiziki xassələrinin öyrənilməsinə böyük diqqət ayrılır. Nanokristalların optik xassələrinin öyrənilməsi xüsusi maraq kəsb edir. Optik udulma spektrindən nanokristalların həm ölçüsünü, həm də qadağan olunmuş zonanın kənarı yaxınlığında kvant keçidlərinin enerjisini qiymətləndirmək olar. Aparılmış tədqiqatların nəticəsi onu göstərir ki, bu nanokristallar kifayət qədər lüminessensiyanın yüksək kvant çıxışına malikdirlər. Ona görə də belə strukturların həm

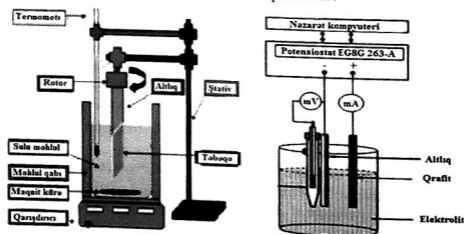
optoelektronikanın elementlərində, həm də idarə olunan dalğa uzunluğuna malik şüalandırıcılarda tətbiqi real perspektivə malikdir [4-6].

Bu işdə nanozərrəciklərin optik xarakteristikalarına nanozərrəciklərin səth vəziyyətinin dəyişikliklərinin təsirinin öyrənilməsi üçün, sintez etdiyimiz  $A^2B^6$  tip birləşmələrinin nanozərrəciklərinin lüminessensiyalarını tədqiq etmişik.

### Sintezin metodikası

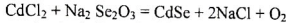
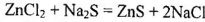
Biz nanozərrəcikləri otaq temperaturunda məsaməli silisiumun səthində sintez etmişik. Məsaməli silisiumda nanozərrəciklərin sintezinin üstünlüyü ondan ibarətdir ki, nanozərrəciklərin ölçülərinin artması üçün müəyyən məhdudiyətlər yaranır və bu ölçülər məsamələrin ölçülərindən böyük olur.

Əvvəlcədən silisium lövhələrin səthinin müxtəlif çirklənmələrdən və təbii oksid qatının kimyəvi yolla təmizlənməsi üsulu həm inkubasiya dövrünə, həm də məsaməli silisiumun alınmış qatlarının lateral biricinsliyinə təsir edir. Müxtəlif çirkləndirmələrdən lövhələrin ilkin təmizləməsi üçün adətən aseton, metanol, izopropil spirti və deionlaşdırılmış su kimi orqanik həlledicilərdə yuyulmadan istifadə edirik. Həmçinin bu həlledicilərdə birlikdə bir çox hallarda ultrasəsə təmizlənmə tətbiq etmişik. Bu işdə məsaməli silisiumun qatları xüsusi müqaviməti uyğun olaraq 0.1- 40 Om·sm və 0.1 – 7.5 Om·sm olan, hər iki tərəfdən cilalanmış, p - tip və n - tip Si-un monokristallik lövhələrinin kimyəvi aşındırması metoduyla alınmışdır. Aşılavıcı məhlul kimi 49%-li flüorit, 65%-li azot və buzlu sirkə turşusunun ( $HF:HNO_3:CH_3COOH$ ) 1200:1:0-dan 1200:1:1800-ə qədər həcmi nisbətində qarışığı seçilmişdir. Aşındırma lövhənin yalnız bir tərəfində teflon hücrədə qarışığı seçilmişdir. Aşındırma lövhənin yalnız bir tərəfində teflon hücrədə qarışığı seçilmişdir. Aşındırma lövhənin yalnız bir tərəfində teflon hücrədə qarışığı seçilmişdir. Aşındırma mühitində aparılır. Aşındırmadan sonra nümunələr bidistillə edilmiş su və izopropil spirti ilə yuyulur, azot axımında qurudulur.



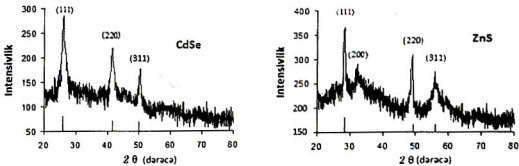
$A^2B^6$  tip birləşmələrin nanokristallarının sintezi məsaməli silisium alından dərhal sonra həmin teflon hücrədə həyata keçirilir. Sintez növbəti

reaksiyalar üzrə aparılır:



Bunun üçün əvvəlcə kadmium xlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ) və natriumun sulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) komponentlərinin molyar nisbətdə hesablanmış miqdarları götürülür, ayrı-ayrılıqda bidistillə olunmuş su ilə məhlul hazırlanır. Sonra isə növbə ilə məsaməli silisium yerləşdirilmiş qaba tökülür və fasiləsiz qarışdırılır. Nümunələr azotla qurudulduqdan sonra onların bir hissəsi termik işlənməyə məruz qalmışlar.

Alınmış kristalların struktur xassələri Rentgen Difraktometri vasitəsilə araşdırılmışdır (Model X-ray Seifert XRD 3003 T/T,  $2\theta$  bucağının  $20^\circ$ - $80^\circ$  aralığında  $\text{CuK}_\alpha$  şüalandırıcı ilə ( $\lambda = 0.15406$  nm). Nümunələrin morfoloqiyası və formasını öyrənmək üçün Solver P47 tipli atom güc mikroskopundan (AGM) və 15kV - 20 kV sürətləndirici potensiala malik Skanedic Elektron Mikroskopundan (SEM) [Model: LEO 1430VP] istifadə olunmuşdur. Nümunələrin lüminessensiya və həyəcanlanma spektrləri LS55 tipli spektrofluorimetin köməyi ilə alınmışdır. Şəkil 1-də  $A^2B^6$  tip birləşmələrin nanohissəciklərin rentgen difraksiya spektrləri verilmişdir. RDS nanokristallarının əsasən  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  və  $\{311\}$  müstəvilərinə malik Zink Blende quruluşunda olduğunu ortaya qoyur. Kristalların kubik və heksaqonal fazaya malik olması spektrdəki piklərin vəziyyətinə görə JCPDS standartları ilə müəyyən edilmişdir.



Şək. 1.  $A^2B^6$  tip birləşmələrin nanohissəciklərin rentgen difraksiya spektrləri.

Hissəciklərin ölçüləri və ölçülərə görə paylanması RDS spektrindən Deby-Şerer [dd] düsturundan (1 düsturu) istifadə edərək 20 nm – 50 nm aralığında olduğu müəyyən edilmişdir. Hazırlanmış ZnS nanohissəciklərin qəfəs parametrləri massiv kristalda olduğundan (5,41 Å) fərqli olaraq 5,38-5,41 Å aralığında dəyişir.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Harada ki,  $\beta$  – maksimumların yarımeni,  $\theta$  – Breqq bucağı,  $K$  – 0,94-ə bərabər götürülmüş sabit,  $\lambda$  – rentgen şüasının dalğa uzunluğudur və 1,54 Å-dır.

Lüminessensiyanın spektrləri 450 nm-dən 800 nm-ə qədər spektrin görülən sahəsində geniş zolaqları təşkil edir. Nümunənin hamısı üçün zolaqların

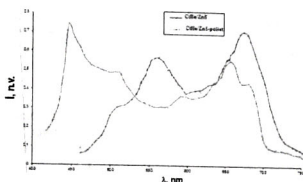
enləri 80 nm-dən 150 nm -ə qədər dəyişir. Bu o deməkdir ki, zolaqlar elementar deyil və hərəsi bir neçə daha dar zolaqdan ibarətdir, hansılar ki, lüminessenssiyanın müxtəlif mərkəzləri tərəfindən yaranır. Yuxarıda qeyd etmişdik ki, nanozərrəciklərin lüminessensiya xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün onun səthini daha böyük qadağan edilmiş zonaya malik dielektriklə örtməyə çalışırlar. Biz qabıq kimi ZnS-i seçmişik. CdSe-nin qadağan edilmiş zonasının eni 2,42 eV, ZnS-in isə 3,54 eV-dir, buna görə CdSe/ZnS nanozərrəcikləri yaxşı lüminessenssiyaya malikdir. CdSe/ZnS yarımkeçirici nanozərrəciklərinin alınması üçün, yuxarıda təsvir edilmiş üsulla, natrium sulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) artıqlığı şərti ilə məhlula kiçik dozalarla sink xlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ) əlavə edilir. Suyun təsirindən CdSe/ZnS nanozərrəciklərinin fotolüminessenssiyasının sönməsinin azaldılması üçün nanozərrəciklərin səthi, həmçinin polietilenqlikolun molekulyar qatı ilə örtülür. Bunun üçün məhlula 10% polietilenqlikolun sulu məhlulu əlavə edilir.

AGM-in köməyi ilə CdSe/ZnS nümunələrinin səthinin tədqiqi zamanı alınmış şəkillərdə ölçüləri 30-50 nm olan nanozərrəciklər müşahidə olunur. Belə ölçülər böyük nanozərrəciklərin kimyəvi çökdürmə üsulu üçün tipikdir. Təsvirlərin analizi göstərir ki, nanozərrəciklər sferik formaya malikdir.

Məlumdur ki, sulu məhlulda asılı halda olan CdSe və CdSe/ZnS nanozərrəcikləri zəif lüminessensiya edirlər. Ona görə də biz məsələli silisium üzərində yalnız polietilenqlikol qatıyla örtülmüş CdSe/ZnS nanozərrəciklərinin fotolüminessenssiyasını tədqiq etmişik.

Şəkil 2-də CdSe və CdSe/ZnS-in qurudulmuş nanozərrəciklərinin lüminessenssiyasının spektrləri göstərilmişdir. Spektrlərdə iki təcrid edilmiş zolaq müşahidə olunur: 375 nm dalğa uzunluğu ilə həyəcanlandırdıqda maksimumu 520 nm-da; və 475 nm dalğa uzunluğu ilə həyəcanlandırdıqda maksimumu 630 nm-da. Maksimumu 630 nm olan zolaq CdSe nanozərrəcikləriylə olan nümunənin lüminessensiya spektrlərində müşahidə olunmur. Buradan belə bir nəticə çıxartmaq olar ki, CdSe nanozərrəciklərinin ZnS qabığıyla örtülməsi maksimumu 630 nm-da olan zolağın yaranmasına gətirib çıxarmışdır.

Tədqiq edilmiş CdSe-nin sabitləşdirilməmiş nanozərrəciklərində yalnız aşqar-vakansiya dipollarla şərtlənən 520 nm oblastında zolaq müşahidə olunur. Suyu qarşılıqlı təsir bu lüminessenssiyanı qismən söndürür, ona görə ki, CdSe (II)-nin koordinasiya-doymamış səth atomları ilə əlaqələnən suyun molekullarının iştirakıyla əlavə şüalandırıcı olmayan mərkəzlər yaranır. Nanozərrəciklərin propilenqlikolla sabitləşməsi bu lüminessenssiyanı məhv edir, ancaq 410 nm və 608 nm-də iki zolaq yaranır. Ancaq birinci zolaq ZnS-in lüminessenssiyasına aiddir, çünki əksətmə spektrlərinə əsasən, bu zolaq CdSe udma kənarına nəzərən böyük enerjilər oblastında, ZnS udma kənarına nəzərən isə kiçik enerjilər oblastında yerləşir.



Şək.2. CdSe/ZnS-in nanozərrəciklərinin lüminessensiyasının spektrləri

Adətən 600 nm oblastındakı zolağı tərkibində kadmiumun dünyünlərərası atomları olan vakansiya komplekslərilə əlaqələndirirlər. CdSe/ZnS-in qurudulmuş nümunələrində müşahidə olunan həmin zolaq mühit dəyişikliyinə və nanozərrəciklərin öz aralarında qarşılıqlı təsirinə görə uzundalğalı sahəyə yerini dəyişmişdir. Beləliklə, ətraf mühitə nanozərrəciklərin həyəcanlanma enerjisinin itkilərinin azaldılması spektrin kiçik enerjili sahəsində lüminessensiyanın yaranmasına gətirir. Enerjinin bir hissəsi CdSe/ZnS nanozərrəciklərində ZnS-in lüminessensiyasının həyəcanlanmasına gətirir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Смытнына В.А., Скобева В.М., Малущин Н.В., Струц Д.А. Влияние примеси марганца на люминесценцию нанокристаллов CdS, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* T. 3(9), 2/2012
2. Hasanzadeh I J., Taherkhani A. and Ghorbani M. Luminescence and Structural Properties of ZnS:Cu Nanocrystals Prepared Using a Wet Chemical Technique. *Chinese Journal of Physics*. v. 51, No. 3, June 2013.
3. Xiyang Ma, Jingwei Song, Zhangsen Yu, The Light Emission Properties of ZnS:Mn Nanoparticles. *Thin Solid Films*, V. 519, ISSUE 15, 31 May, 2011, pp. 5043–5045,
4. Gonzalez-Diaz B., Guerrero-Lemus R., Mendez-Ramos J., Diaz-Herrera B., Diaz-Herrera B., Rodriguez V.D. Gradual Oxidation of Stain Etched Porous Silicon Nanostructures applied to Silicon-based Solar Cells, Sensors and Actuators. *A 150* (2009), pp. 97-101.
5. Subha R., Nalla V., Yu J.H. et al., "Efficient Photoluminescence of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS Quantum Dots Excited by Two-Photon Absorption in Near-Infrared Window II," *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, No. 40, pp. 20905–20911, 2013.
6. Zhang W., Li Y., Zhang H., Zhou X. and Zhong X. "Facile Synthesis of Highly Luminescent Mn-doped ZnS Nanocrystals," *Inorganic Chemistry*, v. 50, No. 20, pp. 10432–10438, 2011.
7. Wang Y.B., Liang X.H., Ma X. et al., "Simple and Greener Synthesis of Highly Photoluminescence Mn<sup>2+</sup>-Doped ZnS Quantum Dots and its Surface Passivation Mechanism," *Applied Surface Science*, v. 316, pp. 54–61, 2014.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОЧАСТИЦ CdSe / ZnS

М.А.ДЖАФАРОВ, Э.Ф.НАСИРОВ, С.А.МАМЕДОВА

### РЕЗЮМЕ

В работе была предложена модель физической природы центров люминесценции нанокристаллов соединений типа  $A^2B^6$ . Нанокристаллы получены химическим осаждением из водного раствора на пористом кремнии и имеют размер 30-50 нм. Предполагается, что существует четыре типа кристаллических дефектов нанокристаллов этого размера, которые создают самоактивирующие центры люминесценции для микро- и монокристаллов. Для расчета состояния грани запрещенной зоны и уровня дефектов была использована модель эффективной массы. Сравнение результатов расчета модели эффективной массы с результатами разделения спектра люминесценции на четыре части показывает, что ошибка не превышает погрешность эксперимента. На основании этого результата сделаны выводы, что самоактивированные центры люминесценции нанокристаллов соединений типа  $A^2B^6$  образуются из следующих дефектов кристаллических решеток:  $V_A$  - вакансии катионов,  $[V_A - V_B]^0$  донорно-акцепторные пары, межузельные атомы  $A_i$  и  $[V_A^2 - O_B^{2+}]^0$  комплексы.

**Ключевые слова:** снжк-сульфид, кадмий сульфид, нанокристалл, центры люминесценции

## LUMINESCENCE OF THE CdSe / ZnS NANOPARTICLES

M.A.JAFAROV, E.F.NASIROV, S.A.MAMMADOVA

### SUMMARY

A model of the physical nature of luminescence centers of nanocrystals of  $A^2B^6$  compounds was proposed. Nanocrystals are obtained by chemical deposition from an aqueous solution on porous silicon and have a size of 30-50 nm. It is assumed that there are four types of crystal defects of nanocrystals of this size, which create self-activating luminescence centers for micro- and single crystals. An effective mass model was used to calculate the state of the band gap edge and the level of defects. The comparison of the calculation results of the effective mass model with the results of the separation of the luminescence spectrum into four parts shows that the error does not exceed the experimental error. On the basis of this result it is concluded that some activity of the luminescence spectra of nanocrystals of the  $A^2B^6$  type compounds formed the following defects in the crystal lattice:  $V_A$  - vacancy cations,  $[V_A - V_B]^0$  donor-acceptor pairs, and interstitial atoms  $A_i$  and  $[V_A^2 - O_B^{2+}]^0$  complexes.

**Key words:** zinc sulphide, cadmium sulphide, nanocrystalline, luminescent centers

*Redaksiyaya daxil oldu: 22.11.2018-ci il*

*Çapa imzalandı: 10.12.2018-ci il*