

## Оптические свойства нанокристаллов CdS, легированных цинком и медью

© Ю.А. Ницук<sup>1</sup>, М.И. Киосе<sup>1</sup>, Ю.Ф. Ваксман<sup>1</sup>, В.А. Смынтына<sup>1</sup>, И.Р. Яцунский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина

<sup>2</sup> Университет им. Адама Мицкевича, 61-712 Познань, Польша

E-mail: nitsuk@onu.edu.ua

(Получена 17 сентября 2018 г. Принята к печати 9 октября 2018 г.)

Коллоидным методом получены нанокристаллы CdS. Легирование примесями Zn и Cu осуществлялось в процессе выращивания нанокристаллов. Исследованы спектры оптического поглощения и фотолюминесценции. По низкоэнергетическому смещению края фундаментального поглощения определена максимальная концентрация оптически активной примеси меди. Показано, что длинноволновая люминесценция нанокристаллов CdS и CdS:Zn обусловлена оптическими переходами на донорно-акцепторных парах. В нанокристаллах CdS:Cu оптическое поглощение и фотолюминесценция видимой области спектра обусловлены рекомбинационными переходами с участием основного состояния иона  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ . ИК-поглощение и фотолюминесценция квантовых точек CdS:Cu обусловлены внутрицентровыми переходами в пределах иона  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ .

DOI: 10.21883/FTP.2019.03.47291.8982

### 1. Введение

Полупроводниковые нанокристаллы группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  входят сегодня все большее применение в современной электронике. Существующие методы синтеза позволяют получать нанокристаллы с узким распределением по размерам, заданной морфологией поверхности и высокой стабильностью. Возможность управления шириной запрещенной зоны и перестройкой длины волны люминесценции делают их применение перспективным в оптоэлектронике. Люминесцентные полупроводниковые наночастицы с широким спектром поглощения и ярко выраженными узкими пиками люминесценции в видимой и ближней ИК-областях спектра являются весьма перспективными для медицинской диагностики [1].

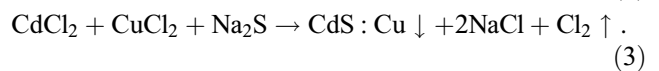
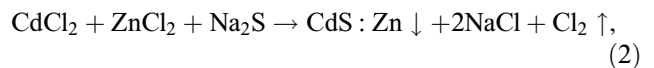
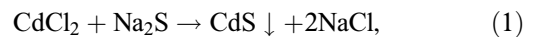
В ряду полупроводниковых нанокристаллов группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  наиболее изученными являются нанокристаллы CdS. Преимуществами данного материала являются дешевый и простой способ получения, высокий квантовый выход излучения в видимой области спектра [2]. Многочисленные исследования люминесцентных свойств нанокристаллов сульфида кадмия показали, что в спектрах излучения доминируют широкие неэлементарные полосы излучения, локализованные в области 450–800 нм [3,4]. Изменение размеров наночастиц, обусловленное варьированием различных технологических параметров (концентрации прекурсоров и стабилизаторов роста, pH и температуры среды и др.), приводит лишь к перераспределению интенсивности элементарных линий излучения при неизменном их спектральном положении.

Цель данной работы — поиск способа управления спектральным положением полос длинноволнового излучения нанокристаллов CdS путем легирования примесями цинка и меди, установление природы оптических и

люминесцентных переходов в нелегированных нанокристаллах CdS и нанокристаллах CdS:ZnCdS:Cu.

### 2. Методика эксперимента

В работе исследовались нанокристаллы сульфида кадмия, полученные химическим методом из коммерческих реактивов Beijing Reagent Company. В качестве источника ионов кадмия выступал хлорид кадмия, а ионов серы — сульфид натрия. При легировании медью или цинком в раствор 10% хлорида кадмия добавлялся 10% раствор хлорида цинка или хлорида меди. Реакции синтеза наночастиц осуществлялись в 5% растворе желатинаты и имели следующий вид:



После удаления ненужных продуктов реакции коллоидный раствор наночастиц наносился на кварцевую подложку и помещался в термостат до высыхания полимерной пленки. Для исследований методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) раствор наносился на кремниевые подложки. На рентгеновских дифрактограммах доминирующими выявлены пики, которые соответствуют плоскостям (100), (002), (102), (110), (103) в CdS (рис. 1, a). Аналогичные плоскости были обнаружены в кристаллах CdS:Zn (рис. 1, b) и кристаллах CdS:Cu (рис. 1, c).

Для установления природы оптических и люминесцентных переходов в исследуемых нанокристаллах,

Оптические характеристики нанокристаллов CdS, CdS : Zn, CdS : Cu в области края поглощения

№ образца	Тип нанокристалла	$E_g$ , эВ	$\Delta E_g$ , мэВ	$R$ , нм
1	CdS, 0.01%CdCl <sub>2</sub> , 0.01%Na <sub>2</sub> S	3.12	0.72	4.8
2	CdS, 0.02%CdCl <sub>2</sub> , 0.02%Na <sub>2</sub> S	3.02	0.62	5.3
3	CdS, 0.03%CdCl <sub>2</sub> , 0.03%Na <sub>2</sub> S	2.95	0.55	5.8
4	CdS, 0.1%CdCl <sub>2</sub> , 0.1%Na <sub>2</sub> S	2.46	0.06	17.0
5	CdS : Zn, 0.02ZnCl <sub>2</sub> + 0.01%ZnCl <sub>2</sub> , 0.02%Na <sub>2</sub> S	3.19	0.79	4.7
6	CdS : Zn, 0.02ZnCl <sub>2</sub> + 0.02%CdCl <sub>2</sub> , 0.02%Na <sub>2</sub> S	3.3	0.9	4.4
7	CdS : Cu, 0.02%ZnCl <sub>2</sub> + 0.001%CuCl <sub>2</sub> , 0.02%Na <sub>2</sub> S	2.89	0.49	6.0
8	CdS : Cu, 0.02%ZnCl <sub>2</sub> + 0.005%CuCl <sub>2</sub> , 0.02%Na <sub>2</sub> S	2.73	0.33	7.3
9	CdS : Cu, 0.02%ZnCl <sub>2</sub> + 0.01%CuCl <sub>2</sub> , 0.02%Na <sub>2</sub> S	2.68	0.28	8.0

определения среднего размера наночастиц и концентрации оптически активной примеси исследовались спектры оптической плотности и фотолюминесценции. С этой целью была отобрана серия образцов с разным количеством исходных и примесных компонентов (см. таблицу).

Спектры оптической плотности измерялись при помощи монохроматора МДР-6 с дифракционными решетками 1200 штр/мм для видимой области спектра и 600 штр/мм для ИК-области. В качестве приемника излучения для видимой области спектра использовал-

ся фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100. Регистрация ИК-излучения осуществлялась ИК-фоторезистором ФР-1П, работающим в режиме регистрации по переменному току.

Спектры видимой фотолюминесценции измерялись на призменном спектрографе ИСП-51. Регистрация излучения проводилась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100. ИК-фотолюминесценция исследовалась на монохроматоре МДР-6 и регистрировалась ИК-фоторезистором. Возбуждение люминесценции осуществлялось светодиодами Edison Opto Corporation с максимумами излучения на 375, 400, 460, 550 и 640 нм и азотным импульсным лазером ИЛГИ-503 с длиной волны 331.7 нм. Исследования оптической плотности и фотолюминесценции проводились при комнатной температуре.

В нанокристаллах CdS : Cu для выяснения природы центров, ответственных за люминесцентные и оптические свойства, проводились измерения в температурном диапазоне 293–423 К. В процессе измерений температура из указанного диапазона поддерживалась постоянной с помощью криостата.

### 3. Исследование оптической плотности

Спектры оптической плотности нелегированных нанокристаллов CdS представлены на рис. 2. Установлено, что уменьшение концентрации исходных хлорида кадмия и сульфида натрия с 0.1 до 0.01% приводит к смещению ширины запрещенной зоны в сторону больших энергий от 2.46 до 3.12 эВ, о чем свидетельствует изменение окраски коллоидных растворов от оранжевой до бесцветной.

По величине смещения ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ) относительно объемного кристалла с использованием приближения эффективных масс по формуле из работы [5] оценивался средний радиус наночастиц

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}} \quad (4)$$

Здесь  $h$  — постоянная Планка;  $\mu = ((m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1})^{-1}$ , где  $m_e^* = 0.19m_e$ ,  $m_h^* = 0.8m_e$  — соответственно эффек-

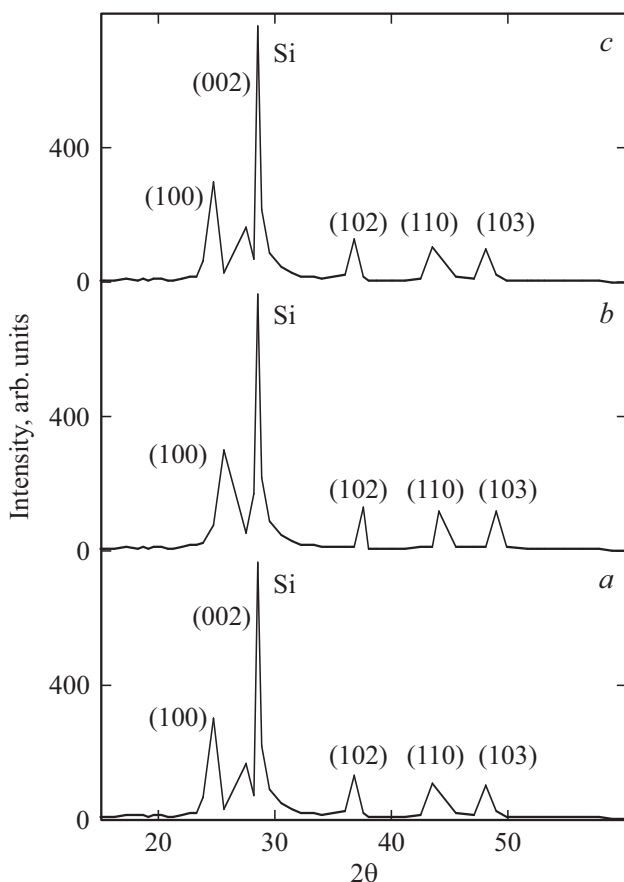


Рис. 1. Рентгенограммы нанокристаллов CdS (a), CdS : Cu (b) и CdS : Zn (c).

тивные массы электрона и дырки в сульфиде кадмия,  $m_e$  — масса свободного электрона;  $\Delta E_g$  — разность между шириной запрещенной зоны в наночастице и объемном кристалле CdS (2.4 эВ). Результаты расчетов представлены в таблице. Полученные результаты расчетов подтверждаются исследованиями, выполненными

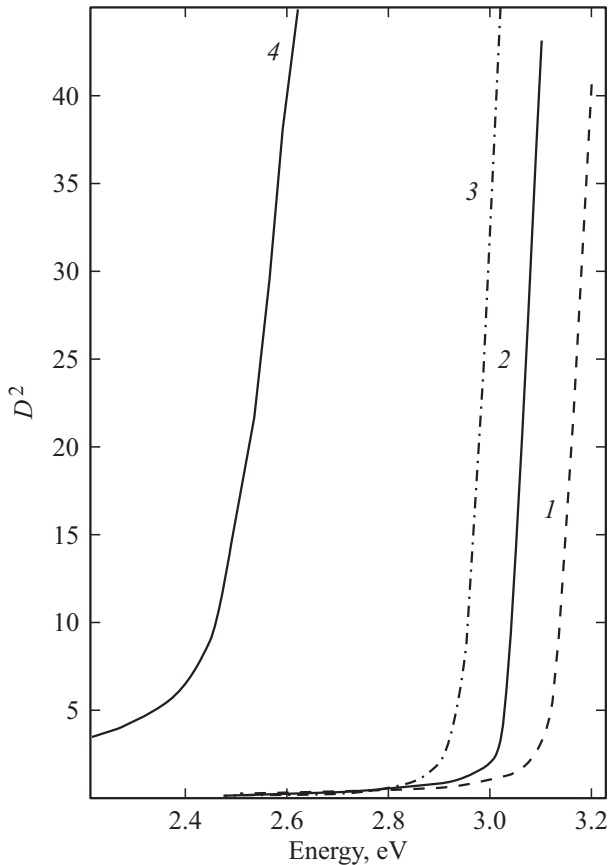


Рис. 2. Спектры оптической плотности нанокристаллов CdS. Образец 1 (1), образец 2 (2), образцы 3 (3) и 4 (4).

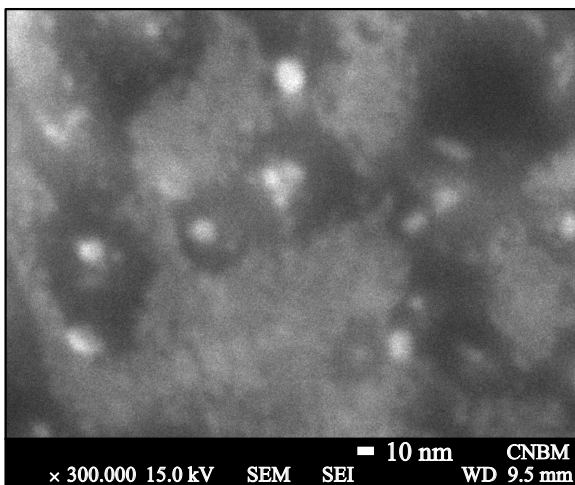


Рис. 3. СЭМ-изображения нанокристаллов CdS (образец 2).

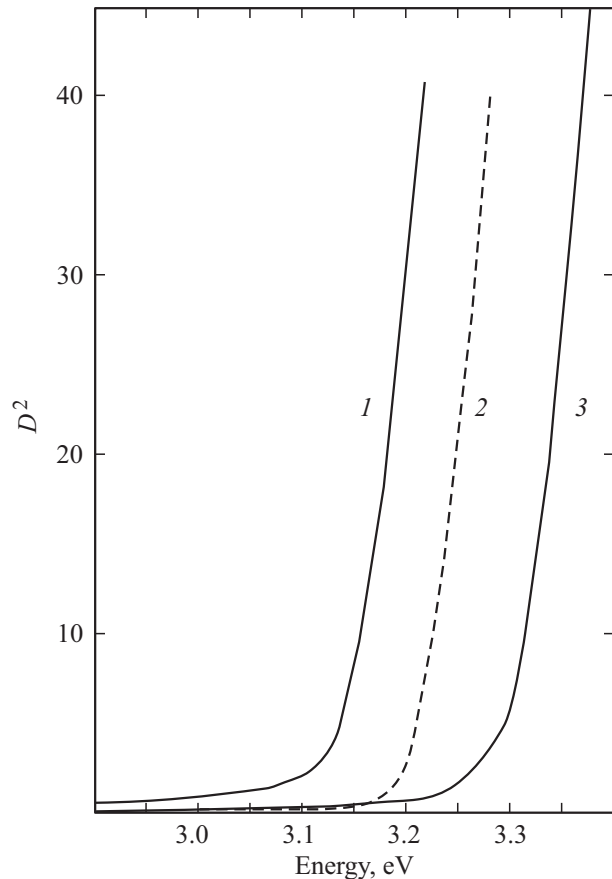


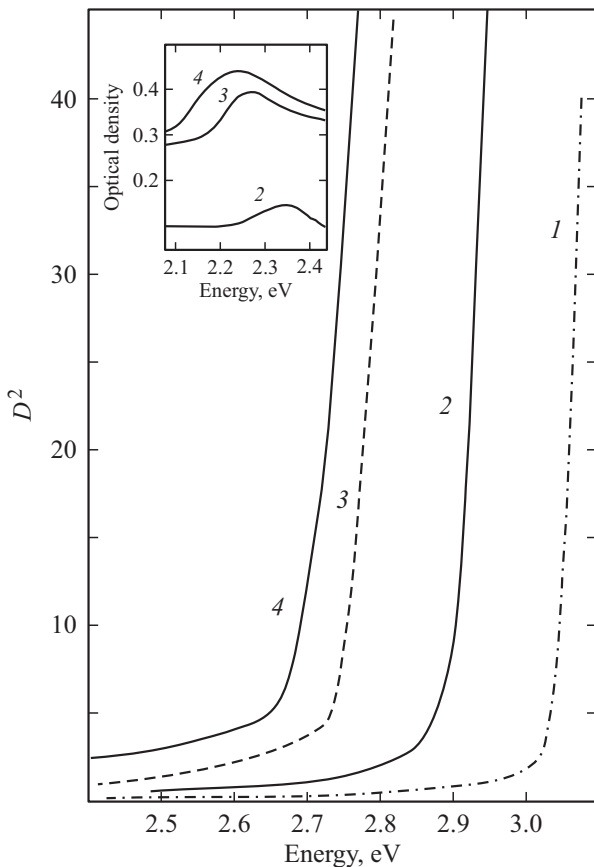
Рис. 4. Спектры оптической плотности нанокристаллов CdS (1) и CdS : Zn (2, 3). Образцы 1 (1), 5 (2) и 6 (3).

с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-изображения образца 2 представлены на рис. 3, где видно образование наночастиц размером 3–6 нм (рис. 3).

При легировании цинком край поглощения смещается в область больших энергий (рис. 4). При этом величина смещения возрастает с увеличением концентрации цинка. Аналогичное „синее“ смещение наблюдалось ранее в работе [6]. Увеличение ширины запрещенной зоны при легировании цинком может быть объяснено образованием тройного соединения  $Cd_xZn_{1-x}S$ , что в работе [6] связано с увеличением периода решетки. На дифрактограммах сильно легированных нанокристаллов CdS : Zn (рис. 1, c) наблюдается смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов.

В области 2.4–1.4 эВ в спектрах оптической плотности нанокристаллов CdS и CdS : Zn каких-либо особенностей не обнаружено.

В нанокристаллах, легированных медью, наблюдается низкоэнергетическое смещение с увеличением концентрации  $CuCl_2$  (рис. 5). Данное смещение можно объяснить как увеличением размера частиц, так и межпримесным кулоновским взаимодействием, которое характерно для примесей переходных элементов [7–11].



**Рис. 5.** Спектры оптической плотности нанокристаллов CdS (1) и CdS:Cu (2-4). Образцы 3 (1), 7 (2), 8 (3) и 9 (4). На вставке — спектры оптической плотности нанокристаллов CdS:Cu в видимой области.

С помощью соотношения [12]

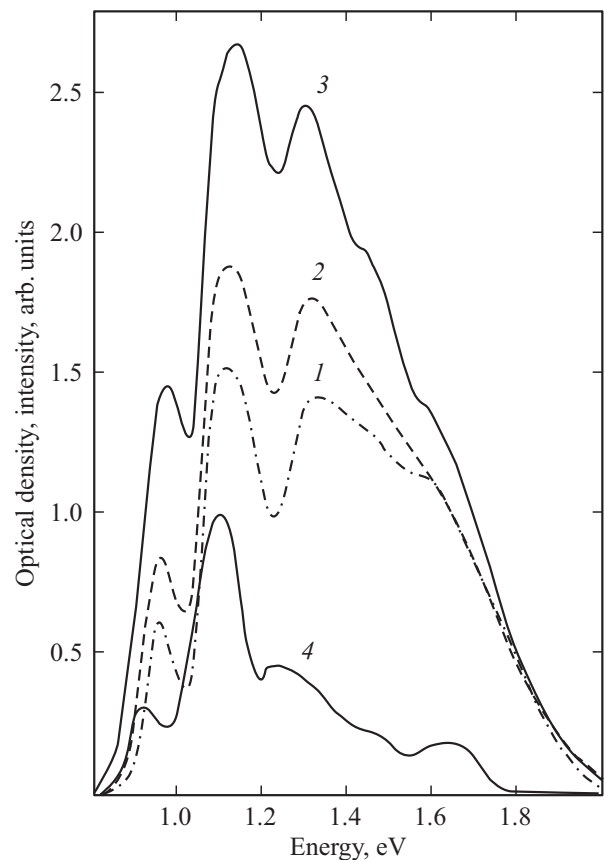
$$\Delta E_{gN} = 2 \cdot 10^5 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{eN^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s}, \quad (5)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $N$  — концентрация примеси меди в  $\text{см}^{-3}$ ,  $\epsilon_s = 8.9$  — статическая диэлектрическая проницаемость сульфида кадмия, по величине смещения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_{gN}$  между нелегированными наночастицами CdS (образец 2) и легированными нанокристаллами CdS:Cu (образцы 7, 8, 9) рассчитывалась концентрация в исследуемых нанокристаллах CdS:Cu. Максимальная концентрация оптически активной примеси меди составила  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  в нанокристаллах, содержащих 0.01%  $\text{CuCl}_2$ . При уменьшении концентрации  $\text{CuCl}_2$  до 0.005 и до 0.001% концентрация оптически активной примеси меди уменьшается до  $8 \cdot 10^{20}$  и  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Высокие концентрации оптически активной примеси меди свидетельствуют об эффективном встраивании атомов меди в подрешетку кадмия при используемом методе легирования.

Также известно, что легирование полупроводниковых соединений примесями переходных элементов приводит к появлению линий поглощения в видимой и ИК обла-

стях спектра. В исследуемых нанокристаллах CdS:Cu в видимой области наблюдается полоса примесного поглощения (рис. 5, см. вставку). Увеличение концентрации примеси меди приводит к увеличению поглощения в этой области, а максимум поглощения смещается в низкоэнергетическую область с 2.49 до 2.28 эВ. Величина смещения коррелирует с изменением ширины запрещенной зоны нанокристаллов CdS:Cu. При увеличении температуры нанокристаллов от 293 до 423 К полоса поглощения смещается в низкоэнергетическую область на 0.05 эВ. Такое смещение соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны CdS. Подобное поведение характерно для линий поглощения, обусловленных оптическими переходами типа примесный уровень  $\rightarrow$  зона. По разнице между значениями ширины запрещенной зоны в нанокристаллах CdS:Cu и максимумом линии поглощения определена глубина залегания примесного уровня меди от потолка валентной зоны, которая составила 0.4 эВ. Из сравнения с объемными кристаллами можно предположить, что такая глубина залегания соответствует основному состоянию  $^2T_2(D)$  иона  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ .

В ИК-области спектры поглощения характеризуются линиями, локализованными на 0.86, 1.12 и 1.32 эВ (рис. 6, кривые 1-3). При увеличении концентрации ле-



**Рис. 6.** Спектры оптической плотности (1-3) и фотолюминесценции (4) нанокристаллов CdS:Cu в ИК-области. Образцы 7 (1), 8 (2, 4), 9 (3).

гирующей примеси поглощение возрастало, а положение данных линий оставалось неизменным, неизменным оно оставалось при изменении температуры исследуемых образцов. Такое поведение характерно для линий внутрицентрового поглощения. Для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в объемных кристаллах единственная линия внутрицентрового поглощения обусловлена переходами  ${}^2T_2(D) \rightarrow {}^2E(D)$  [13].

Согласно данным работы [14], наблюдаемые в исследуемых нанокристаллах три линии поглощения могут быть объяснены тригональным искажением кристаллического поля, влияющим на величину кристаллического поля  $Dq$ .

Другой причиной может быть влияние размеров кристаллитов на величину кристаллического поля  $Dq$  [15].

Мы предполагаем, что существование триплета можно объяснить образованием в результате реакции наночастиц  $\text{CdS}:\text{Cu}$ , в которых ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в различном окружении лигандов — тетраэдрическом, октаэдрическом, тригональном. Согласно данным работы [16], наименьшее расщепление имеет место в тетраэдрическом окружении. И в нашем случае линия с минимальной энергией хорошо совпадает с тетраэдрически скоординированными линиями поглощения  $\text{Cu}^{2+}$  для объемных кристаллов CdS. Более высокоэнергетические линии соответствуют октаэдрическому и тригональному окружению. При этом тригональное окружение претерпевает значительные искажения, что проявляется в наличии серии слаборазрешенных линий поглощения в области 1.4–1.6 эВ. В подтверждении нашей гипотезы выступает присутствие дифракционных пиков, соответствующих разным кристаллическим плоскостям (рис. 1).

#### 4. Исследование фотолюминесценции

Нелегированные нанокристаллы CdS при комнатной температуре характеризуются широкими неэлементарными полосами видимого излучения, локализованными в области 1.6–2.8 эВ (рис. 7). В кристаллах с малой концентрацией прекурсоров (0.01–0.03%) при разложении на элементарные гауссовы составляющие выделяются шесть элементарных линий излучения, локализованных на 1.6, 1.8, 2.02, 2.12, 2.36 и 2.6 эВ соответственно (рис. 7). Высокоэнергетическая линия излучения смещалась в область больших энергий с уменьшением концентрации прекурсоров. Установлена корреляция положения данной линии излучения с шириной запрещенной зоны. Это позволяет сделать предположение о экситонной природе этих линий излучения. Большое смещение (0.2 эВ) позволяет предположить наличие экситонов, связанных на точечном дефекте. Условия синтеза с малыми концентрациями прекурсоров кадмия позволяют предположить, что такими дефектами могут быть вакансии кадмия, выступающие акцепторами.

Положение остальных пяти линий излучения не зависело от изменения ширины запрещенной зоны нанокристаллов и совпадает с исследованными ранее линиями излучения на донорно-акцепторных парах в объемных

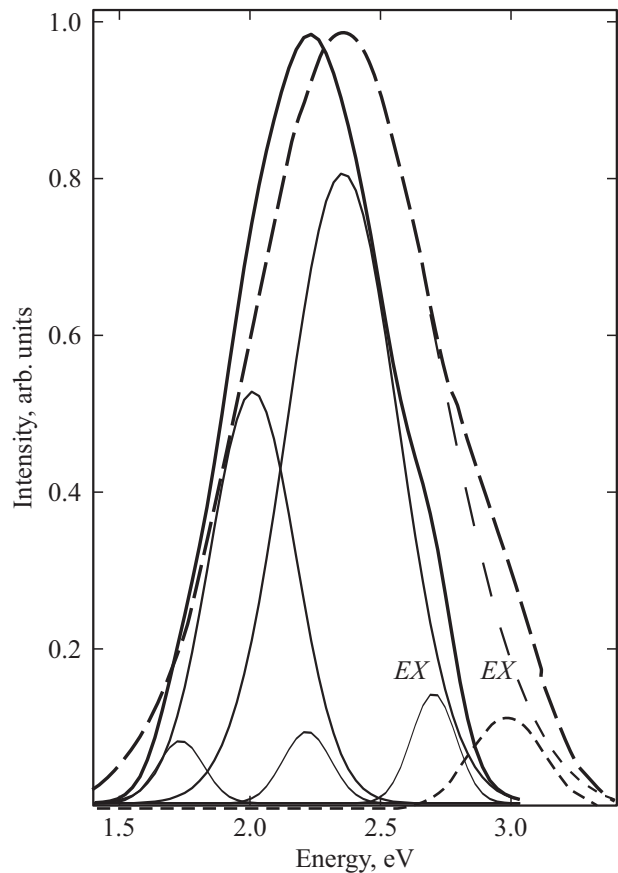


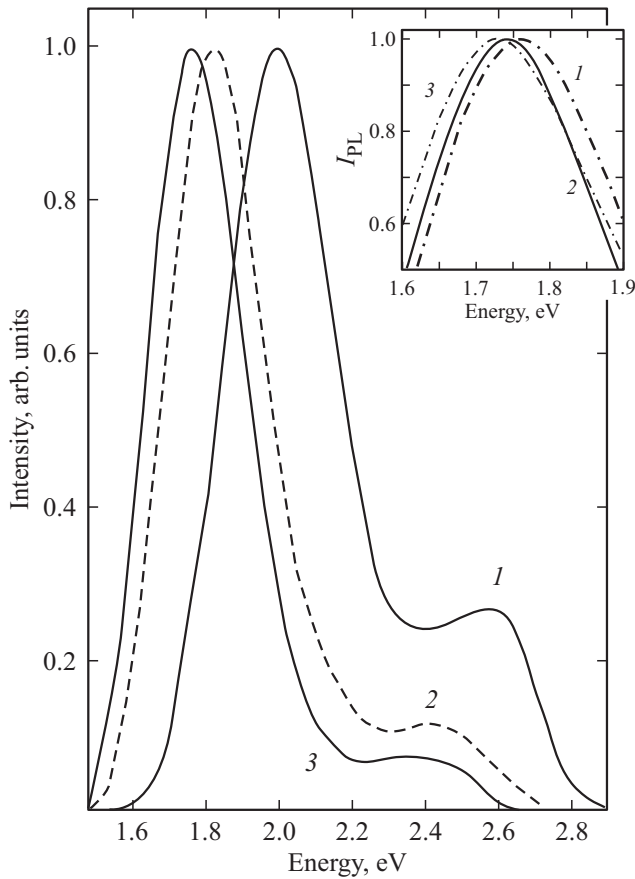
Рис. 7. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdS (образец 3) (сплошная линия) и CdS : Zn (образец 6) (пунктирная линия).

кристаллах CdS. Линии излучения на 1.6 и 1.8 эВ обусловлены переходами с участием  $(V_S^+, V_{Cd}^{2-})^-$  с различным расстоянием между парами [17]. Линии излучения на 2.02 и 2.12 эВ связываются с центрами  $(Cd_i^+, V_{Cd}^{2-})^-$  с различным расстоянием между парами [18]. Линия излучения на 2.36 эВ связывается с нейтральными вакансиями  $(V_S^+, V_{Cd}^-)^*$  [19].

При увеличении концентрации прекурсоров в нанокристаллах увеличивается доля межузельных атомов кадмия  $Cd_i^+$ . Это подтверждается тем, что в таких образцах присутствуют только линии излучения на 2.02 и 2.12 эВ.

В кристаллах CdS : Zn сохраняется структура и спектральный состав пяти линий излучения на донорно-акцепторных парах. Преобладающей становится линия излучения на 2.36 эВ, а экситонная линия излучения вместе с краем поглощения смещается в область больших энергий (рис. 7). Подобное смещение линий экситонного излучения наблюдали ранее в работе [6].

Легирование медью в процессе выращивания нанокристаллов приводит к тушению линий излучения на донорно-акцепторных парах, а линия экситонного излучения смещается в область меньших энергий по сравнению с экситонной линией нелегированных нанокристал-



**Рис. 8.** Спектры фотолуминесценции нанокристаллов CdS:Cu. Образцы 7 (1), 8 (2), 9 (3). На вставке — спектры фотолуминесценции образца 9, измеренные при 293 (1), 353 (2) и 423 К (3).

лов CdS (рис. 8). Установлено уменьшение интенсивности этой линии с увеличением концентрации меди, что можно объяснить замещением вакансий кадмия атомами меди в процессе синтеза.

В длинноволновой области в нанокристаллах CdS:Cu появляется полоса излучения, интенсивность излучения которой возрастала с увеличением концентрации меди. Максимум излучения смещался с 2 эВ при концентрации меди 0.001% до 1.78 эВ при концентрации 0.01% (рис. 8). Величина этого смещения совпадает с концентрационным изменением ширины запрещенной зоны и полосы поглощения в видимой области спектра (рис. 5) нанокристаллов CdS:Cu. Температурное смещение данных линий излучения из видимой области спектра в ближнюю ИК-область при нагревании от 293 до 423 К (рис. 8, см. вставку) соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны CdS. Максимальная интенсивность излучения наблюдается при возбуждении квантами света с энергиями 2.6 и 2.25 эВ, что хорошо перекрывается с полосами примесного поглощения в этих нанокристаллах. Это позволяет предположить, что центры, ответственные за поглощение и люминесценцию имеют идентичную природу. Согласно данным

работы [20], излучение в этой области обусловлено переходами электронов из зоны проводимости на основное состояние  $^2T_2(D)$  иона  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ . Величина стокового смещения во всех образцах составила 0.5 эВ.

В средней ИК-области в нанокристаллах CdS:Cu при возбуждении квантами света с  $E_{\text{ex}} = 2.25$  эВ наблюдается серия из трех линий излучения на 0.92, 1.1 и 1.24 эВ (рис. 6, кривая 4). Их положение оставалось неизменным при увеличении температуры образцов и концентрации примеси, а интенсивность возрастала с увеличением концентрации  $\text{CuCl}_2$  до 0.03%. Такое поведение характерно для линий внутрицентрового излучения. Данные линии излучения коррелируют с исследованными ранее линиями поглощения (рис. 6, кривые 1-3). Величина стокового смещения составила 30–60 мЭВ.

Следует отметить, что с увеличением концентрации  $\text{CuCl}_2$  до 0.05% наблюдается концентрационное тушение ближней и средней ИК-фотолуминесценции.

## 5. Заключение

Проведенные исследования позволили сформулировать следующие выводы.

1. Изменением концентрации прекурсоров можно влиять на размер наночастиц и спектральный состав длинноволновой самоактивированной люминесценции нанокристаллов CdS.

2. Добавление примеси цинка приводит к высокоэнергетичному смещению экситонной люминесценции CdS. В самоактивированном излучении доминирующим становится зеленое свечение с максимумом излучения на 2.36 эВ.

3. Легирование медью приводит к низкоэнергетическому смещению края фундаментального поглощения и линий экситонного излучения CdS. По величине смещения определена максимальная концентрация оптически активной примеси меди в нанокристаллах CdS, которая составила от  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в нанокристаллах CdS, содержащих 0.001%  $\text{CuCl}_2$ , до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  в нанокристаллах CdS, содержащих 0.01%  $\text{CuCl}_2$ .

4. Видимое излучение нанокристаллов CdS:Cu характеризуется полосой примесного излучения, обусловленной излучательными переходами из зоны проводимости на основное состояние  $^2T_2(D)$  иона  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ .

5. ИК-поглощение и фотолуминесценция нанокристаллов CdS:Cu обусловлены внутрицентровыми оптическими переходами в пределах ионов  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$ , находящихся в разных типах окружения.

## Список литературы

- [1] С.В. Ремпель, А.Д. Левин, А.Ю. Садагов, А.А. Ремпель. ФТТ, **57** (6), 1088 (2015).
- [2] В.И. Кочубей, Д.И. Кочубей, Ю.Г. Конюхова, И.В. Забенков, С.И. Татаринев, Е.К. Волкова. Опт. и спектр., **109** (2), 182 (2010).

- [3] В.Г. Ключев, Фам Тхи Хан Мьен, Ю.С. Бездетко. Конденсированные среды и межфазные границы, **16** (1), 27 (2014).
- [4] V. Smyntyna, V. Semenenko, V. Skobeeva, N. Malushin. Beilstein J. Nanotechnology, **5** (1), 355(2014).
- [5] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Нанокристаллические материалы* (М., Физматлит, 2000) с. 224.
- [6] D.V. Korbutyak, S.V. Tokarev, S.I. Budzulyak, A.O. Kuryk, V.P. Kladko, Yu.O. Polishchuk, O.M. Shevchuk, H.A. Pchuk, V.S. Tokarev. Phys. Chem. Sol. St., **14** (1), 222 (2013).
- [7] Ю.Ф. Ваксман, В.В. Павлов, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. ФТП, **39** (4), 401 (2005).
- [8] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. ФТП, **44** (4), 463 (2010).
- [9] Yu.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Yu.A. Nitsuk, Yu.N. Purto, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. Func. Mater., **14** (4), 426 (2007).
- [10] Ю.А. Ницук. ФТП, **48** (2), 152 (2014).
- [11] I. Radevici, N. Nedeoglo, K. Sushkevich, D. Nedeoglo, H. Huhtinen, P. Paturi. Physica B: Condens. Matter, **503**, 11 (2016).
- [12] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, П.В. Шапкин. ФТП, **35** (8), 920 (2001).
- [13] T. Telahun, U. Scherz, P. Thurian, R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser. Phys. Rev. B, **53** (3), 1274 (1996).
- [14] S.Y. Wu, H.M. Zhang, H.N. Dong, X.F. Wang, Y.X. Hu. Phys. Chem. Minerals., **36**, 483 (2009).
- [15] Р. Шимкив, С. Свелеба, И. Карпа, И. Катеринчук, И. Куньо, О. Фищич. *Тез. докл. конф. по физике полупроводников „Лашкаревские чтения“* (Киев, Украина, 2011) с. 59.
- [16] Дж. Маррелл, С. Кеттл, Дж. Теддер. *Химическая связь* (М., Мир, 1980) гл. 12, с. 249. [Пер. с англ.: J.N. Murrell, S.F. A. Kettle, J.M. Tedder. *The Chemical Bond* (Wiley, 1978) p. 249].
- [17] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, Г.С. Пекарь, М.К. Шейнкман. УФЖ, **18** (5), 732(1973).
- [18] В.В. Горбунов, С.С. Остапенко, М.А. Танатар, М.К. Шейнкман. ФТТ, **23** (11), 3320(1981).
- [19] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, М.К. Шейнкман. ФТП, **9** (5), 1620 (1975).
- [20] V.E. Lashkarev, M.K. Sheinkman, I.B. Ermolovic. *Proc. Int. Conf. II-VI compounds* (N. Y., USA, 1967) p. 711.

Редактор А.Н. Смирнов

## Optical properties of CdS nanocrystals, doped with zinc and copper

Yu.A. Nitsuk<sup>1</sup>, M.I. Kiose<sup>1</sup>, Yu.F. Vaksman<sup>1</sup>, V.A. Smyntyna<sup>1</sup>, I.R. Yatsunskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Odessa I.I. Mechnikov National University, 65082 Odessa, Ukraine

<sup>2</sup> Adam Mickiewicz University, 61-614 Poznan, Poland

**Abstract** Nanocrystals of CdS were obtained by colloidal method. Doping with Zn and Cu impurities was carried out during the growth process. The optical absorption and photoluminescence spectra are investigated. The maximum concentration of the optically active copper impurity is determined from the low-energy shift of the fundamental absorption edge. It is shown that the long-wavelength luminescence of CdS and CdS : Zn nanocrystals is due to optical transitions at the donor-acceptor pairs. In CdS : Cu nanocrystals, the optical absorption and photoluminescence of the visible spectral region are due to recombination transitions involving the ground state of the  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$  ion. IR absorption and photoluminescence of CdS : Cu quantum dots are due to intracenter transitions within the  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$  ion.