

УДК 539.26+535.34+535.37+620.179.152.1

САМООРГАНИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА В СУПЕРСТРУКТУРЫ

Е.В. Ушакова^а, В.В. Голубков^б, Е.О. Осколков^а, А.П. Литвин^а, П.С. Парфенов^а, А.В. Баранов^а

^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, el.ushakova@gmail.com

^б Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской Академии наук, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация

Аннотация. Методом рентгеновского структурного анализа (рассеяние рентгеновского излучения под малыми углами) показано, что структуры, полученные в результате самоорганизации на подложке квантовых точек сульфида свинца, представляют собой упорядоченные массивы. Самоорганизация квантовых точек происходит при медленном испарении растворителя из кюветы. Кювета представляет собой тонкий слой слюды с приклеенным на нее тефлоновым кольцом. По положению пиков рассеяния на дифрактограмме была рассчитана кристаллическая структура полученных упорядоченных структур. Такие структуры обладают ромбической сингонией с примитивной кристаллической решеткой. Вычисленные параметры решетки: $a = 21,1$ нм; $b = 36,2$ нм; $c = 62,5$ нм. Размеры структур составили десятки микрон. Исследованы спектральные свойства полученных суперструктур из квантовых точек сульфида свинца и кинетические параметры их люминесценции. Полоса поглощения суперструктур уширена по сравнению с полосой поглощения квантовых точек в растворе, полоса люминесценции немного смещена в красную область спектра, при этом ширина полосы практически не изменилась. Время затухания люминесценции полученных структур значительно уменьшилось по сравнению с изолированными квантовыми точками в растворе, но совпадает для плотно упакованных ансамблей квантовых точек сульфида свинца. Такие суперструктуры могут быть использованы для создания элементов солнечных батарей с улучшенными параметрами.

Ключевые слова: квантовая точка, сульфид свинца, самоорганизация, суперкристалл, рентгеновский структурный анализ.

SELF-ORGANIZATION OF LEAD SULFIDE QUANTUM DOTS INTO SUPERSTRUCTURES

E.V. Ushakova^a, V.V. Golubkov^b, E.O. Oskolkov^a, A.P. Litvin^a, P.S. Parfenov^a, A.V. Baranov^a

^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, el.ushakova@gmail.com

^b Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199034, Russian Federation

Abstract. The method of X-ray structural analysis (X-ray scattering at small angles) is used to show that the structures obtained by self-organization on a substrate of lead sulfide (PbS) quantum dots are ordered arrays. Self-organization of quantum dots occurs at slow evaporation of solvent from a cuvette. The cuvette is a thin layer of mica with teflon ring on it. The positions of peaks in SAXS pattern are used to calculate crystal lattice of obtained ordered structures. Such structures have a primitive orthorhombic crystal lattice. Calculated lattice parameters are: $a = 21,1$ (nm); $b = 36,2$ (nm); $c = 62,5$ (nm). Dimensions of structures are tens of micrometers. The spectral properties of PbS QDs superstructures and kinetic parameters of their luminescence are investigated. Absorption band of superstructures is broadened as compared to the absorption band of the quantum dots in solution; the luminescence band is slightly shifted to the red region of the spectrum, while its bandwidth is not changed much. Luminescence lifetime of obtained structures has been significantly decreased in comparison with the isolated quantum dots in solution, but remained the same for the lead sulfide quantum dots close-packed ensembles. Such superstructures can be used to produce solar cells with improved characteristics.

Keywords: quantum dot, lead sulfide, self-organization, super-crystal, X-ray structural analysis.

Введение

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы или квантовые точки (КТ) – это монодисперсные кластеры с абсолютными размерами меньше радиуса экситона Бора [1]. Поскольку энергетический зазор между верхним уровнем дырок и нижайшим уровнем электронов определяется размером КТ, открывается возможность управлять значением энергии фундаментального перехода за счет синтеза нанокристаллов различного диаметра. Благодаря своим уникальным оптоэлектронным свойствам и продолжительной фотостабильности, КТ и структуры на их основе привлекают интерес ввиду широких перспектив применений в различных областях, в том числе и в современном материаловедении [2, 3]. Среди множества полупроводниковых материалов одним из многообещающих для применения в устройствах инфракрасного (ИК) диапазона является класс коллоидных КТ халькогенидов свинца, таких как сульфид свинца (PbS), квантовые переходы которых лежат в ближней ИК области спектра (0,8–3,0 мкм). Они обладают высоким коэффициентом экстинкции в ближнем ИК диапазоне спектра, малой эффективной массой носителей заряда [4], возможностью осуществлять мультиэкситонную генерацию, большими значениями времен затухания люминесценции [5] и др. Исходя из этого, материалы, основанные на упорядоченных структурах из PbS КТ, являются перспективными для создания более эффективных преобразователей солнечной энергии.

Одним из способов получения упорядоченных структур является самоорганизация нанокристаллов на подложке. Самоорганизация – это самопроизвольное упорядочение частиц и расположение их в некую структуру. Многие исследования за последнее время посвящены таким структурам из полупроводниковых и металлических наночастиц, самоорганизованных в сверхрешетки [2]. Более того, некоторые КТ могут собираться в крупные кристаллы, так называемые суперкристаллы [6, 7], структура кото-

рых может быть определена с помощью рентгеновского структурного анализа. Несмотря на интенсивные исследования, материалы, основанные на самоорганизованных структурах, еще далеки от применения. Было установлено, что такие структуры крайне чувствительны к ряду параметров, например, к размеру КТ, типу растворителя и лигандов, находящихся на их поверхности [6]. Именно поэтому изучение влияния таких параметров процесса самоорганизации структур из нанокристаллов является актуальным. В связи с этим целью настоящей работы стало исследование процесса формирования объемных структур на основе PbS КТ и дальнейшее изучение оптических свойств полученных структур.

Экспериментальные методы исследования

Для определения пространственной структуры полученных структур на подложке, а также размера образующих ее КТ использовался метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ) [8]. Спектры поглощения КТ в растворе и в объемной структуре были исследованы при помощи спектрофотометра Shimadzu UV3600. Для исследования спектральных и кинетических параметров люминесценции нами была использована оригинальная установка, аналогичная описанной в работах [9–11].

Для обработки полученных экспериментальных данных использовались программы Origin 8.0. Индицирование дифрактограмм РМУ выполнялось с использованием программного комплекса PDWin 3.0, разработанного научно-производственным предприятием «Буревестник».

Приготовление образцов

Для изготовления наночастиц был применен высокотемпературный органометаллический синтез в органическом растворе – метод горячей инъекции [12]. Общим подходом в таком методе синтеза наночастиц халькогенидов свинца является использование реакции между солями свинца (с олеиновой и лауриновой кислотами) и металлоорганическими реагентами серы (комплексы серы с октадецемом, олеиламином или триоктилфосфином). В качестве реакционной среды использовались смеси октадецена, олеиламина и триоктилфосфинооксида. Реакция проводилась при температуре 70–170 °С в атмосфере аргона с использованием стандартного химического оборудования для работы в инертной атмосфере, включая вакуумную сушилку. В качестве растворителя для дальнейших исследований использовался четыреххлористый углерод. Таким образом, были получены PbS КТ, спектры поглощения и люминесценции которых приведены на рис. 1. Концентрация КТ в растворе составляла $4,76 \cdot 10^{-6}$ М/л. Пик поглощения находится на 1175 нм, пик люминесценции – на 1270 нм.

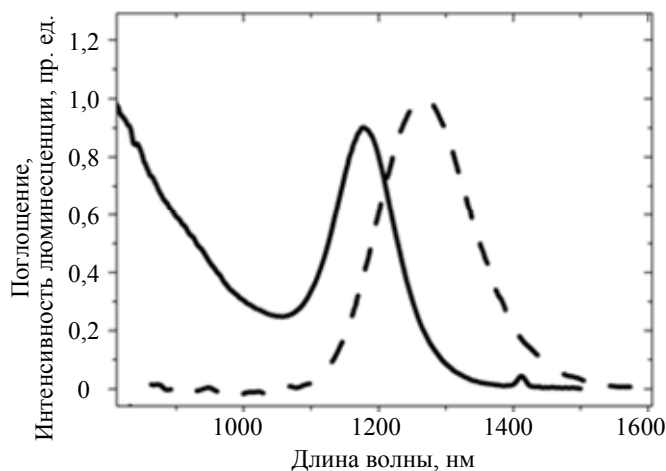


Рис. 1. Спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (штриховая линия) PbS КТ в растворе четыреххлористого углерода

Кювета для РМУ измерений представляет собой тонкий слой слюды с приклеенным на нее тефлоновым кольцом. Объемные структуры изготавливались методом, основанным на испарении насыщенного раствора открытым способом. В нашем случае медленное испарение растворителя из стокового раствора КТ приводит к самоорганизации КТ на подложке тонкого слоя слюды. Объем стокового раствора в кювете составил 300 мкл.

Результаты и обсуждение

Были получены дифрактограммы от приготовленного образца через различные промежутки времени. Измерения проводились с интервалом 15 мин, чтобы посмотреть кинетику высыхания раствора и образования суперкристалла. На рис. 2 приведены полученные типичные угловые зависимости РМУ. В легенде на рис. 2 указаны время испарения раствора и интенсивность первичного пучка рентгеновского рассеяния.

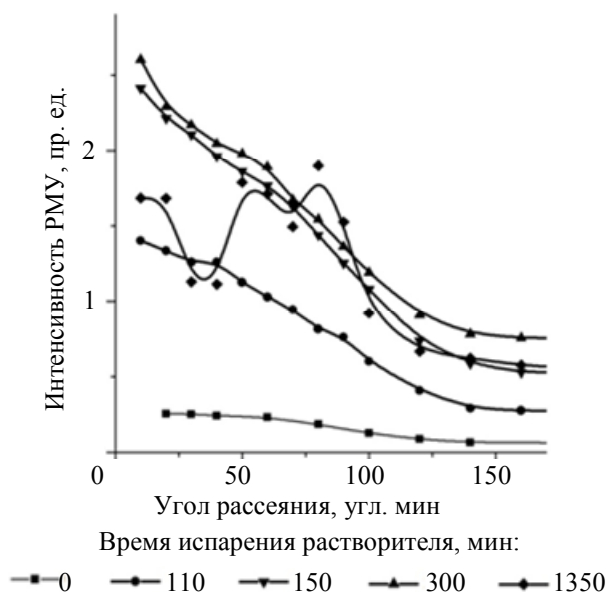


Рис. 2. Интенсивность рассеяния РМУ. В легенде указано время испарения четыреххлористого углерода

Из рис. 2 видно, что в самом начале эксперимента и вплоть до 110 мин испарения растворителя угловые зависимости сигнала РМУ представляют собой классические угловые зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния изолированными частицами, находящимися в растворе. Такие зависимости описываются формулой Гинье [11]:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \ln(Nn^2I_e) - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \cdot R_0^2 \cdot \varepsilon^2, \quad (1)$$

где I – измеряемая интенсивность рассеяния рентгеновского излучения; I_0 – интенсивность первичного пучка; N – число частиц в системе; n – число электронов в частице; $\varepsilon = 2\theta$; $I_e = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^2}$ – интенсивность по Томсону. Отрезок, отсекаемый по оси ординат графика зависимости, позволяет определить число частиц в системе N , а угловой коэффициент наклона – электронный радиус инерции R_0 . Анализ углового распределения интенсивности рассеяния позволяет определить размеры и форму неоднородностей, а также среднее расстояние между ними. Размер КТ, вычисленный по формуле (1), составил 4 нм.

При увеличении времени испарения четыреххлористого углерода из раствора, начиная со 150 мин, происходит увеличение интенсивности рассеяния около 10 угл. мин и наблюдается появление широкого пика, находящегося примерно на 60 угл. мин. Спустя 20 ч после приготовления образца в угловых зависимостях интенсивности РМУ наблюдается два широких пика, находящихся на 54 и 80 угл. мин. Такие пики свидетельствуют о плотной аморфной упаковке КТ [13]. Спустя почти 30 ч после приготовления образца была получена угловая зависимость интенсивности РМУ, схожая с дифрактограммами обычных кристаллов. Она приведена на рис. 3.

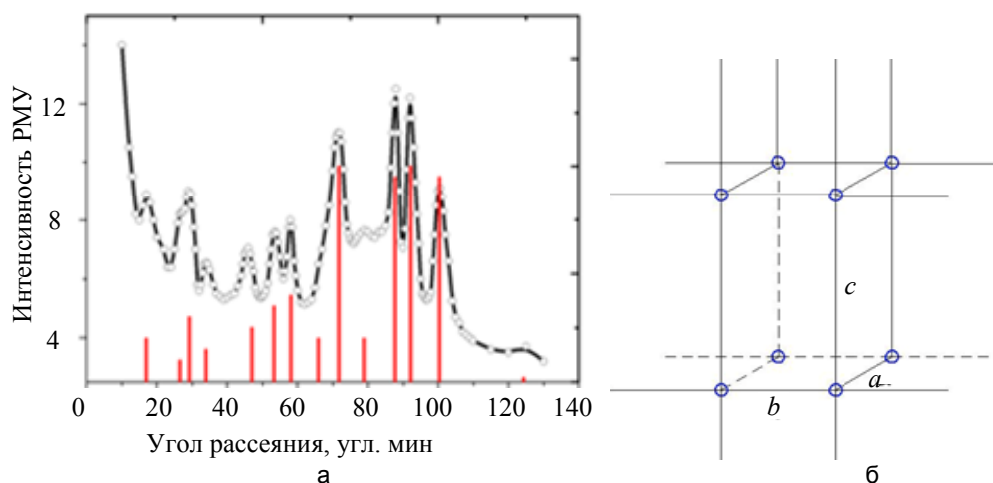


Рис. 3. Угловая зависимость интенсивности РМУ образца КТ PbS с размером 4 нм после высыхания растворителя (более 24 ч) (а); ячейка кристаллической решетки полученной суперструктуры (б)

Полученные данные были обработаны с помощью программы индирования пиков рассеяния. Вычисленные положения пиков и их интенсивности показаны на рис. 3 красными линиями. Видно, что они полностью совпадают с полученными экспериментальными данными. В результате индирования экспериментальной дифрактограммы оказалось, что полученный суперкристалл имеет ромбическую сингонию с примитивной решеткой. Вычисленные параметры решетки составляют: $a = 21,1$ нм; $b = 36,2$ нм; $c = 62,5$ нм. Ячейка кристаллической решетки с полученными параметрами показана на рис. 3, б, в узлах решетки находятся КТ. На рис. 4 приведена фотография выращенных структур, полученная с помощью конфокального микроскопа.

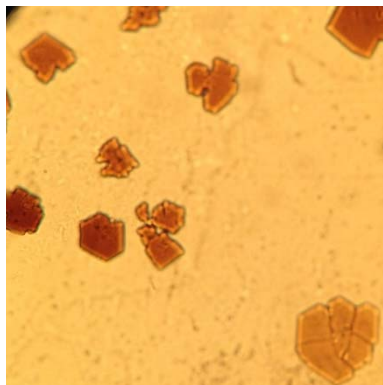


Рис. 4. Микрофотография суперкристаллов из PbS КТ, с использованием объектива с $100\times$ увеличением. Размер изображения 100×100 мкм

На микрофотографии отчетливо видны разветвленные структуры, находящиеся в полимерной пленке. Мы предполагаем, что существует некий центр зарождения суперкристалла, из которого растут ветви, причем грани этих ветвей имеют довольно четкие границы.

На рис. 5 приведены спектры поглощения и люминесценции PbS КТ в растворе и организованные в суперкристалл.

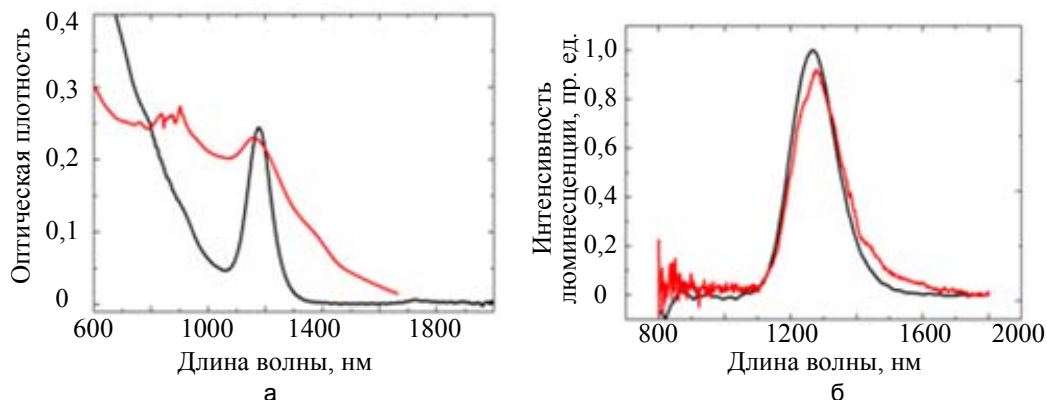


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) PbS КТ с размером 4 нм в растворе четыреххлористого углерода (черная кривая) и организованные в суперкристалл (красная кривая)

Полоса поглощения суперкристалла находится на 1160 нм, также наблюдается плечо примерно на 1355 нм. Из сравнения спектров поглощения суперкристалла и коллоидного раствора КТ видно, что полоса поглощения суперкристалла уширена и сдвинута немного в коротковолновую область. Пик полосы люминесценции расположен на 1285 нм, ширина на половине высоты (FWHM) составляет 148 нм. Полоса люминесценции суперкристалла из КТ немного сдвинута в красную область.

Нами также была исследована кинетика затухания люминесценции суперкристалла. Кривая затухания люминесценции приведена на рис. 6. Затухание люминесценции КТ хорошо описывается биэкспоненциальной зависимостью:

$$I(t) = A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2}.$$

Для анализа кинетики затухания люминесценции мы использовали среднее время релаксации люминесценции:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum A_i \cdot \tau_i^2}{\sum A_i \cdot \tau_i},$$

где A_i и τ_i – амплитуды и времена затухания i -го компонента. Среднее время затухания составило 233 нс, что практически совпадает с полученным ранее значением для плотно упакованных ансамблей КТ [14].

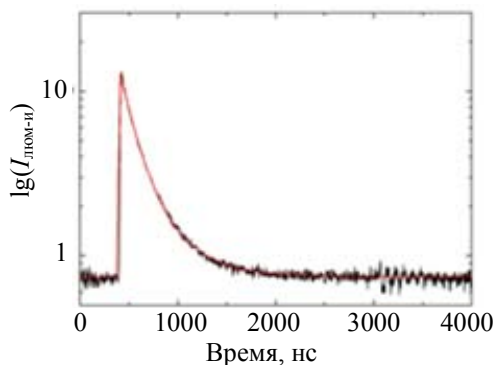


Рис. 6. Кривая затухания люминесценции суперкристалла из PbS КТ с размером 4 нм (черная линия); моделирование экспериментальных данных с помощью биэкспоненциальной зависимости (красная линия). Для удобства представления интенсивность люминесценции по оси ординат приведена в логарифмической шкале

Заключение

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что самоорганизованная структура из квантовых точек сульфида свинца, полученная путем испарения растворителя из коллоидного раствора квантовых точек на слюде, представляет собой суперкристалл. Полученные структуры имеют микронные размеры. Методом рассеяния рентгеновского излучения в области малых углов определено, что полученная структура обладает ромбической сингонией с примитивной кристаллической решеткой. При образовании суперкристалла из квантовых точек наблюдается уширение полосы поглощения по сравнению с коллоидными квантовыми точками, что связано с упорядочением квантовых точек и образованием объемных структур, как было ранее предсказано в [15]. При этом ширина полосы люминесценции практически не изменилась. Более глубокое понимание процессов самоорганизации квантовых точек в 3D-структуры требует проведения дальнейших исследований формирования объемных суперструктур на основе коллоидных квантовых точек разных размеров.

Полученные данные об объемных самоорганизованных структурах из нанокристаллов PbS представляют существенный интерес для разработки элементов солнечных батарей на основе тонких слоев квантовых точек халькогенидов свинца, поглощающих свет в прозрачной для кремниевых элементов ближней инфракрасной области спектра.

Литература

1. Федоров А.В., Баранов А.В. Оптика квантовых точек // Оптика наноструктур / Под ред. А.В. Федорова. СПб.: Недра. 2005. 326 с.
2. Collier C.P., Vossmeier T., Heath J.R. Nanocrystal superlattices // Annual Review of Physical Chemistry. 1998. V. 49. N 1. P. 371–404.
3. Algar W.R., Tavares A.J., Krull U.J. Beyond labels: a review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction // Analytica Chimica Acta. 2010. V. 673. N 1. P. 1–25.
4. Giansante C., Carbone L., Giannini C., Altamura D., Ameer Z. et al. Colloidal arenethiolate-capped PbS quantum dots: optoelectronic properties, self-assembly, and application in solution-cast photovoltaics // The Journal of Physical Chemistry C. 2013. V. 117. N 25. P. 13305–13317.
5. Ushakova E.V., Litvin A.P., Parfenov P.S., Fedorov A.V., Artemyev M., Prudnikov A.V., Rukhlenko I.D., Baranov A.V. Anomalous size-dependent decay of low-energy luminescence from PbS quantum dots in colloidal solution // ACS Nano. 2012. V. 6. N 10. P. 8913–8921.
6. Scheele M., Hanifi D., Zherebetsky D., Chourou S.T., Axnanda S. et al. PbS nanoparticles capped with tetrathiafulvalenetetracarboxylate: utilizing energy level alignment for efficient carrier transport // ACS Nano. 2014. V. 8. N 3. P. 2532–2540. doi: 10.1021/nm406127s
7. Quan Z., Xu H., Wang C., Wen X., Wang Y. et al. Solvent-mediated self-assembly of nanocube superlattices // Journal of the American Chemical Society. 2014. V. 136. N 4. P. 1352–1359.
8. Small Angle X-Ray Scattering. Eds. Glatter O., Kratky O. NY-London: Academic Press, 1982. 515 p.
9. Parfenov P.S., Baranov A.V., Veniaminov A.V., Orlova A.O. A complex for the fluorescence analysis of macro- and microsamples in the near-infrared // Journal of Optical Technology. 2011. V. 78. N 2. P. 120–123.
10. Parfenov P.S., Litvin A.P., Baranov A.V., Ushakova E.V., Fedorov A.V., Prudnikov A.V., Artemyev M.V. Measurement of the luminescence decay times of PbS quantum dots in the near-IR spectral range // Optics and Spectroscopy. 2012. V. 112. N 6. P. 868–873.

11. Parfenov P.S., Litvin A.P., Baranov A.V., Veniaminov A.V., Ushakova E.V. Calibration of the spectral sensitivity of instruments for the near infrared region // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2011. V. 78. N 3. P. 433–439.
12. de Mello Donegá C., Liljeroth P., Vanmaekelbergh D. Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals // *Small*. 2005. V. 1. N 12. P. 1152–1162.
13. Ушакова Е.В., Голубков В.В., Литвин А.П., Парфенов П.С., Баранов А.В. Самоорганизация квантовых точек сульфида свинца разного размера // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2013. № 6 (86). С. 127–132.
14. Litvin A.P., Parfenov P.S., Ushakova E.V., Fedorov A.V., Artemyev M.V., Prudnikov A.V., Golubkov V.V., Baranov A.V. PbS quantum dots in a porous matrix: optical characterization // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. V. 117. N 23. P. 12318–12324.
15. Vaimuratov A.S., Rukhlenko I.D., Fedorov A.V. Engineering band structure in nanoscale quantum-dot supercrystals // *Optics Letters*. 2013. V. 38. N 13. P. 2259–2261.

- | | |
|-------------------------------------|---|
| <i>Ушакова Елена Владимировна</i> | – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, el.ushakova@gmail.com |
| <i>Голубков Валерий Викторович</i> | – доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской Академии Наук, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация, golubkov@isc1.nw.ru |
| <i>Осколков Евгений Олегович</i> | – лаборант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, zhekiс@gmail.com |
| <i>Литвин Александр Петрович</i> | – инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, litvin88@gmail.com |
| <i>Парфенов Петр Сергеевич</i> | – кандидат технических наук, доцент, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, qrspeter@pochta.ru |
| <i>Баранов Александр Васильевич</i> | – доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, a_v_baranov@yahoo.com |
| <i>Elena V. Ushakova</i> | – PhD, junior research scientist, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, el.ushakova@gmail.com |
| <i>Valery V. Golubkov</i> | – D.Sc., senior research scientist, Head of the laboratory, Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 199034, Saint Petersburg, Russian Federation, golubkov@isc1.nw.ru |
| <i>Evgeniy O. Oskolkov</i> | – assistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, zhekiс@gmail.com |
| <i>Alexander P. Litvin</i> | – engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, litvin88@gmail.com |
| <i>Peter S. Parfenov</i> | – PhD, Associate professor, Associate professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, qrspeter@pochta.ru |
| <i>Alexander V. Baranov</i> | – D.Sc., Professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, a_v_baranov@yahoo.com |

*Принято к печати 10.09.14
Accepted 10.09.14*