

УДК 538.9+538.958

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CdTe КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С ИОНАМИ
МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

**А.В. Савельева, М.В. Мухина, А.О. Орлова, В.Г. Маслов, А.В. Баранов,
А.В. Федоров**

Представлены результаты исследования динамики агрегации CdTe квантовых точек (КТ) в водных растворах в присутствии в растворе ионов свинца и хрома (Pb^{2+} , Cr^{3+}) с использованием методов абсорбционного и люминесцентного анализа, включая измерения времен затухания люминесценции КТ. Показано, что в присутствии ионов свинца происходит образование достаточно стабильных кластеров определенного размера, демонстрирующих наличие процесса переноса энергии фотовозбуждения внутри кластера

Ключевые слова: CdTe квантовые точки, кластеры, ионы свинца, перенос энергии.

Введение

Получение наноструктур субмикронных размеров с заданными оптическими свойствами в настоящее время является актуальной задачей nanoиндустрии. Полупроводниковые нанокристаллы, или квантовые точки (КТ), размеры которых во всех трех измерениях составляют единицы нанометров, весьма привлекательны в качестве «строительных блоков» для создания таких наноструктур, например, с использованием процессов самоорганизации нанокристаллов в жидком растворе [1]. Важно, что благодаря эффекту пространственного ограничения трансляционного движения квазичастиц в квантовых точках их оптическими свойствами можно управлять, меняя их размер [2]. Следовательно, можно менять и оптические параметры наноструктур на основе квантовых точек. Кроме того, имеется возможность изменения оптических характеристик нанокристаллов и наноструктур на их основе при изменении типа или заряда молекулярной оболочки, обычно присутствующей на поверхности нанокристаллов. Одним из интересных типов наноструктур с рядом необычных оптических свойств являются кластеры, содержащие различное количество (от нескольких единиц до десятков тысяч) в

той или иной степени упорядоченных нанокристаллов. Такие кластеры могут возникать в результате спонтанной агрегации квантовых точек в жидких растворах. Процесс увеличения размеров кластеров обычно неконтролируем и в конечном результате приводит к выпадению образовавшихся кластеров в осадок. Важной задачей является установление условий, при которых возможно образование достаточно стабильных кластеров, желателен определенный размер и обладающих важными для приложений свойствами, например, свойствами переноса энергии фотовозбуждения от периферии к центру кластера [3].

В данной работе проведено исследование динамики агрегации CdTe КТ в водных растворах в присутствии в растворе ионов свинца и хрома (Pb^{2+} , Cr^{3+}) с использованием методов абсорбционного и люминесцентного анализа, включая измерения времен затухания люминесценции КТ. Показано, что в присутствии ионов свинца происходит образование достаточно стабильных кластеров определенного размера, демонстрирующих наличие процесса переноса энергии фотовозбуждения внутри кластера.

Объекты и методы исследования

Для приготовления водных растворов квантовых точек использовались отрицательно заряженные водорастворимые КТ полупроводника CdTe, солюбилизированные меркаптоуксусной кислотой [4]. Диаметр, молекулярный коэффициент экстинкции и концентрация КТ в растворе определялись по спектру поглощения и люминесценции КТ с использованием методики, предложенной в работе [5]. Определено, что исследуемые КТ имеют диаметр 2,2 нм, максимум длинноволнового пика поглощения с коэффициентом экстинкции $\epsilon=3,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ на 494 нм и максимум полосы люминесценции с шириной на полувысоте 43 нм на 528 нм. Концентрация КТ в экспериментах составляла примерно $C=5 \times 10^{-7} \text{ M}$, что позволяло уверенно регистрировать спектры поглощения и люминесценции образцов.

В ходе эксперимента к раствору CdTe КТ добавлялись растворы солей металлов – ацетаты свинца и хрома ($Pb(CH_3COO)_2$ и $Cr(CH_3COO)_3$) при различных концентрациях. Спектры поглощения и люминесценции растворов были получены с использованием спектрофотометра UV Probe 3600, Shimadzu и спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама», Люмэкс. Время затухания люминесценции растворов регистрировалось с помощью лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа с возможностью временного анализа люминесценции MicroTime100, PicoQuant.

Результаты и обсуждение

Исследуемые растворы КТ были устойчивы в щелочной среде ($pH = 11,2-11,7$) в течение нескольких месяцев, демонстрируя неизменность параметров спектров поглощения и люминесценции КТ, что свидетельствует об отсутствии спонтанной агрегации. В то же время в растворах с нейтральным $pH=6,5$ наблюдались выраженные изменения спектров поглощения и люминесценции КТ с характерными временами в несколько десятков часов, свидетельствующие о спонтанной агрегации КТ в кластеры с последующим выпадением их в осадок. Поэтому эксперименты по определению влияния ионов металлов на процесс образования кластеров были проведены при $pH=6,5$. Отметим здесь, что о выпадении кластеров КТ в осадок однозначно свидетельствует только уменьшение интенсивности полосы поглощения раствора. В то же время уменьшение интенсивности люминесценции может быть также связано с различными механизмами тушения люминесценции при взаимодействии КТ между собой в кластере и с продуктами диссоциации солей металлов.

Сначала, для установления диапазона концентраций ионов металлов, необходимых для изменения хода агрегации, к раствору CdTe КТ добавлялись растворы солей металлов в различной концентрации, чтобы соотношение молярных концентраций ацетата свинца и КТ, $C_{Pb}:C_{КТ}$ варьировалось в диапазоне от 1:1 до 200:1. Обнаружено, что наиболее интересным является диапазон концентраций $C_{Pb}:C_{КТ}$ от 10:1 до 100:1, где наблюдается монотонное уменьшение интенсивности люминесценции раствора, сопровождаемое сдвигом полосы люминесценции КТ в длинноволновую сторону и уменьшением ее ширины. В то же время в спектрах поглощения растворов значительных изменений не наблюдалось, что позволяет сделать вывод о том, что тушение люминесценции не связано с выпадением кластеров КТ в осадок. При дальнейшем увеличении концентрации ионов свинца люминесценция КТ практически исчезает одновременно с уменьшением интенсивности полосы поглощения, как это наблюдалось для раствора КТ в отсутствии ионов металлов.

При смешивании растворов CdTe КТ и ацетата трехвалентного хрома $Cr(CH_3COO)_3$ в диапазоне $C_{Cr}:C_{КТ}$ от 0:1 до 200:1 не наблюдалось изменений спектров люминесценции и поглощения. Эксперименты проводились при таких же значениях pH, как в случае ацетата свинца. На основании этого сделан вывод, что исследуемые КТ не взаимодействуют с продуктами диссоциации соли хрома.

Это обстоятельство позволяет ответить на вопрос о том, какие компоненты раствора оказывают влияние на процесс агрегации КТ – ионы свинца или противоионы CH_3COO^- . Если бы КТ взаимодействовали с ионами CH_3COO^- , то это бы проявилось и в случае смешения растворов КТ и ацетата хрома. Поскольку не было обнаружено изменений спектров КТ при добавлении ацетата хрома, был сделан вывод, что КТ взаимодействуют именно с ионами свинца.

Для анализа влияния присутствия ионов свинца в растворе на процесс образования кластеров КТ проведен сравнительный анализ эволюции спектров поглощения и люминесценции растворов КТ с $pH=6,5$ без и с ионами свинца во временном промежутке от момента приготовления растворов до 170 часов. Концентрация КТ в эксперименте составляла порядка 5×10^{-7} М, концентрация ионов свинца в растворе – 2×10^{-5} М, что соответствует соотношению ионов свинца и КТ в растворе $C_{Pb}:C_{КТ} = 27:1$. Раствор ацетата свинца добавлялся к раствору КТ таким образом, чтобы изменение объема не превышало 10 %.

На рис. 1, а, и 1, б, показана эволюция спектра люминесценции и поглощения раствора CdTe КТ при отсутствии ионов свинца. Как известно, образование кластеров из нанокристаллов обычно сопровождается красным сдвигом полосы люминесценции вследствие диполь-дипольного взаимодействия близко расположенных нанокристаллов. Поэтому наблюдающийся нами красный сдвиг полосы люминесценции и уменьшение ее интенсивности свидетельствует о спонтанной агрегации CdTe КТ в растворе с образованием кластеров. Монотонное увеличение величины сдвига и уменьшение интенсивности люминесценции говорят о постепенном увеличении размеров кластеров КТ. При достижении некоторого критического размера кластеры выпадают в осадок, о чем свидетельствует постепенное исчезновение полосы поглощения КТ из спектра поглощения раствора (рис. 1, б) и рост скорости уменьшения интенсивности люминесценции (рис. 1, а). Полная деградация люминесценции и поглощения КТ (выпадение КТ в осадок) занимает порядка 100 часов.

На рис. 2 представлены временные изменения спектров люминесценции (рис. 2, а) и поглощения (рис. 2, б) раствора CdTe КТ после добавления ионов свинца. Сразу после добавления ионов наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции КТ и спектральный сдвиг ее полосы примерно на 10 нм в длинноволновую область по сравнению с исходным раствором КТ (рис. 2, а, кривые 1 и 2). Такие изменения показыва-

ют, что в растворе произошла очень быстрая самоорганизация КТ в кластеры более или менее определенного размера, соответствующего кластерам, образующимся в растворе КТ без ионов приблизительно через 15 часов. Видно, что, в отличие от раствора КТ без ионов, спектральное положение и форма полосы люминесценции (кривые 2, 3 и 4 на рис. 2, а) практически не меняются, по крайней мере, в течение нескольких десятков часов. То же справедливо и для длинноволновой полосы спектра поглощения (кривые 2, 3 и 4 на рис. 2, б). Эти факты свидетельствуют о неизменности размеров кластеров и взаимодействия квантовых точек, образующих кластер. И лишь после примерно 100 часов наблюдаются характерные изменения параметров спектров поглощения и люминесценции КТ, свидетельствующие о выпадении кластеров в осадок. Таким образом, проведенный анализ спектров поглощения и люминесценции исследуемого раствора показывает, что добавление в раствор CdTe КТ ионов свинца предоставляет принципиальную возможность формирования близких по размерам кластеров, состоящих из КТ и достаточно стабильных во времени. Корреляцию между концентрацией ионов и размером кластеров, как и внутреннюю структуру кластеров, предполагается установить в дальнейших исследованиях.

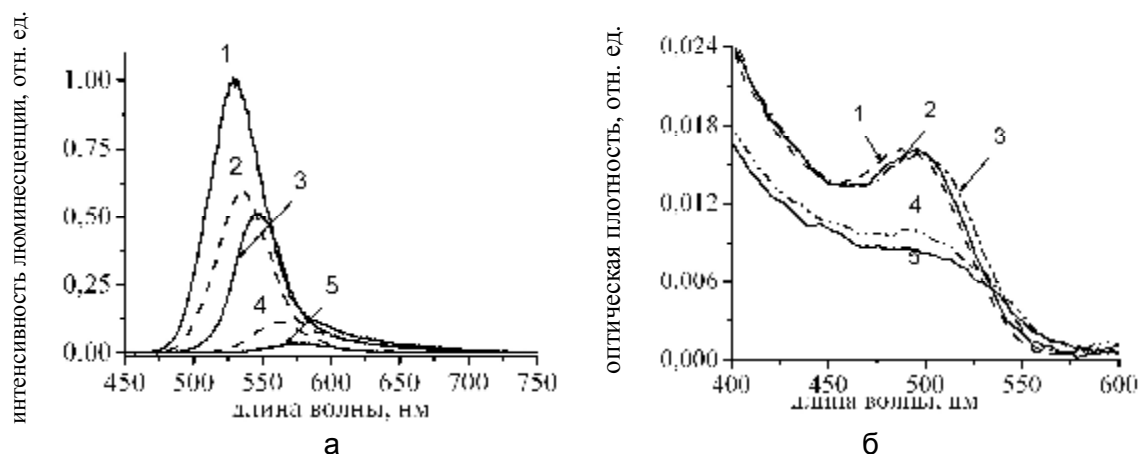


Рис. 1. Эволюция спектров люминесценции (а) и поглощения (б) раствора КТ CdTe (длина волны возбуждения люминесценции 415 нм): 1 – сразу после приготовления раствора; 2 – через 15 часов; 3 – через 23 часа; 4 – через 40 часов; 5 – через 46 часов

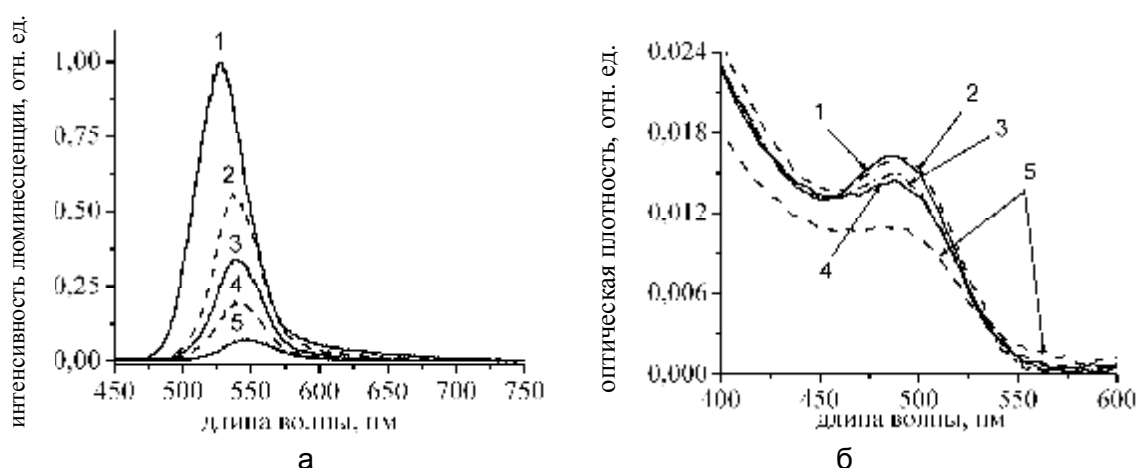


Рис. 2. Эволюция спектров люминесценции (а) и поглощения (б) раствора КТ CdTe после добавления раствора ацетата свинца (длина волны возбуждения люминесценции 415 нм): 1 – раствор КТ до добавления ионов свинца; 2 – сразу после добавления ионов свинца; 3 – через 23 часа; 4 – через 48 часов; 5 – через 170 часов

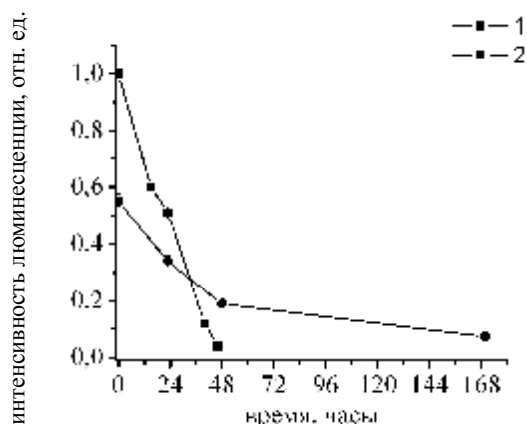


Рис.3. Эволюция люминесценции растворов КТ: 1 – раствор КТ; 2 – раствор КТ с ионами свинца. За единичную интенсивность принята интенсивность люминесценции КТ сразу после приготовления раствора

Сравнение эволюции интенсивности люминесценции растворов КТ без добавления ионов свинца и после добавления ионов свинца (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно) показывает, что во втором случае в растворе образуются кластеры хотя и с меньшей интенсивностью люминесценции, но значительно более устойчивые во времени. За исходную интенсивность люминесценции растворов принималась люминесценция раствора чистых КТ сразу после приготовления раствора.

Следует заметить, что сужение полосы люминесценции при практически неизменном спектре поглощения, наблюдающееся для кластеров КТ при добавлении в раствор ионов свинца (рис. 2, а) позволяет говорить о возможном наличии резонансного безызлучательного переноса энергии фотовозбуждения (Fluorescence Resonant Energy Transfer, FRET) [6] между КТ разного размера, образующими кластер. Для выяснения этого обстоятельства был проведен сравнительный анализ времени жизни люминесценции изолированных КТ и КТ, входящих в состав кластера.

Как известно [6], эффект FRET заключается в том, что энергия фотовозбужденного донора не излучается, а безызлучательно передается акцептору с последующим испусканием фотона акцептором. В результате должно наблюдаться уменьшение люминесценции донора и увеличение люминесценции акцептора.

Следует отметить, что существующие технологии синтеза полупроводниковых КТ не позволяют приготовить нанокристаллы одного размера, а лишь с некоторым распределением по размерам. Из-за разброса КТ по размерам полосы поглощения и люминесценции КТ являются неоднородно уширенными, причем КТ меньшего размера соответствует коротковолновая, а большего размера – длинноволновая область этих полос. Естественно, что и образующиеся кластеры состоят из КТ, несколько отличающихся по размерам. В нашем случае донорами в эффекте FRET являются КТ меньшего размера, а акцепторами – КТ большего размера. Уменьшение люминесценции КТ меньшего размера приводит к уменьшению интенсивности коротковолновой части полосы люминесценции, а увеличение люминесценции более крупных частиц – к возгоранию люминесценции длинноволновой части полосы, что и приводит к наблюдающемуся нами сужению и красному сдвигу полосы люминесценции кластеров, образующихся в присутствии ионов свинца.

Для получения дополнительного свидетельства наличия FRET в таких кластерах был проведен сравнительный анализ времен жизни люминесценции КТ в исходном растворе и в кластерах с помощью лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime100. Анализ основан на том, что наличие FRET между КТ разного раз-

мера приводит также к уменьшению времени жизни люминесценции КТ меньшего размера и увеличению времени жизни люминесценции более крупных КТ [7].

Поскольку люминесцентный микроскоп регистрирует люминесценцию в широком спектральном диапазоне, для выделения нужного участка спектра, соответствующего области люминесценции исследуемых растворов, использовались два светофильтра: фильтр ЗС-1 с полосой пропускания 480–570 нм и интерференционный фильтр с максимумом пропускания на длине волны 588 нм и шириной полосы пропускания 10 нм. Полоса люминесценции CdTe КТ полностью пропускается фильтром ЗС-1, что позволяет регистрировать среднее время жизни люминесценции всего ансамбля КТ. В то же время интерференционный фильтр вырезает узкую полосу люминесценции на 588 нм, что соответствует сигналу, идущему от наиболее крупных частиц из ансамбля КТ. На рис. 4, а, б, приведены кривые затухания люминесценции, соответствующие исходному раствору КТ и раствору кластеров соответственно.

Было найдено, что для исходного раствора CdTe КТ значение времени жизни люминесценции, зарегистрированное с помощью интерференционного фильтра ($\tau_{\text{ИФ}} = 15$ нс), достаточно близко к величине времени жизни, полученной с использованием фильтра ЗС-1 ($\tau_{\text{ЗС}} = 11$ нс). В этом случае можно сделать вывод, что КТ различных размеров имеют не сильно отличающиеся времена жизни люминесценции. В то же время обнаружено, что для раствора кластеров, образующихся в присутствии ионов свинца, $\tau_{\text{ИФ}} = 19,7$ нс, т.е. существенно больше, чем $\tau_{\text{ЗС}} = 4,6$ нс. Этот факт позволяет заключить, что КТ больших размеров (акцепторы) имеют большее время жизни люминесценции. Это, как уже было отмечено, является еще одним косвенным свидетельством наличия процессов безызлучательного переноса энергии в кластере, образуемом при самоорганизации CdTe КТ в водном растворе.

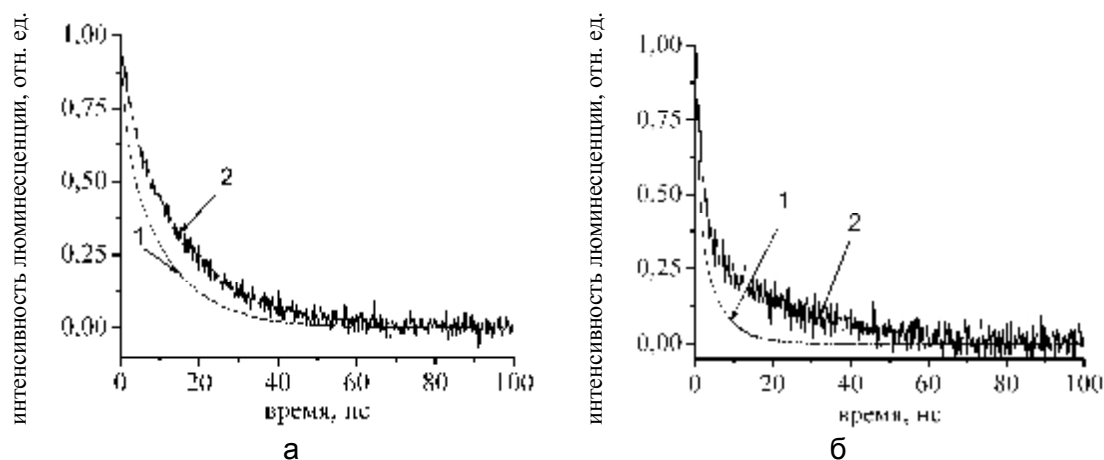


Рис. 4. Кривые затухания люминесценции раствора CdTe КТ сразу после приготовления раствора (а) и после добавления ионов свинца (б): 1 – фильтр ЗС-1; 2 – интерференционный фильтр с максимумом пропускания на длине 588 нм

Выводы

Применение методов спектрально-люминесцентного анализа позволило обнаружить образование кластеров, самоорганизованных в водном растворе из отрицательно заряженных CdTe КТ. Показано, что наличие в растворе ионов свинца стабилизирует размер кластеров в растворе и предотвращает дальнейший процесс спонтанной агрегации нанокристаллов. Анализ спектров и времени затухания люминесценции кластеров показывает наличие переноса энергии фотовозбуждения по механизму FRET между КТ различного размера, образующими кластер.

Литература

1. Родулгин В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 2. – С. 125–155.
2. Федоров А.В., Баранов А.В. Оптика квантовых точек // Оптика наноструктур / Под ред. Федорова А.В. – СПб: Недра, 2005. – С. 181–274.
3. Sukhanova A., Baranov A.V., Perova T.S., Cohen J.H.M. and Nabiev. I. Controlled Self-Assembly of Nanocrystals into Polycrystalline Fluorescent Dendrites with Energy-Transfer Properties // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – № 13. – P. 2048–2052.
4. Garonik N., Talapin D.V., Rogach A.L., Hoppe K., Shevchenko E.V., Kornowski A., Eychmuller A. and Weller H. // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 7177.
5. W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 2854–2860.
6. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – М.: Наука, 1977. – 311 с.
7. Kagan C.R., Murray C.B., Bawendi M.G. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids // *Phys. Rev.* – 1996. – V. 54. – P. 8633.

- Савельева Анна Валерьевна** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студентка, anna.tomsk@gmail.com
- Мухина Мария Викторовна** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студентка, mmuxina@gmail.com
- Орлова Анна Олеговна** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, ст. научный сотрудник, udifa@mail.ru
- Маслов Владимир Григорьевич** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, вед. научный сотрудник, maslov@sp.ru
- Баранов Александр Васильевич** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник, начальник отдела, a_v_baranov@yahoo.com
- Федоров Анатолий Валентинович** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник, зав. кафедрой, a_v_fedorov@inbox.ru