

УДК 538.9+538.958

**ДИНАМИКА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS В ГИДРОФОБНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ****В.Е. Адрианов, А.О. Орлова, В.Г. Маслов, А.В. Баранов, А.В. Федоров**

В статье приведены результаты исследования долговременной эволюции спектрально-люминесцентных свойств квантовых точек на основе CdSe/ZnS в различных гидрофобных растворителях, в том числе и в зависимости от концентрации поверхностно-активных веществ в растворах.

Ключевые слова: квантовая точка, спектральные исследования, гидрофобные растворители.

Введение

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы размером 2–10 нм, или квантовые точки (КТ), благодаря своим уникальным оптическим, химическим, физическим свойствам широко применяются в оптоэлектронике, фотонике, биологии и медицине [1]. Из-за малого размера нанокристаллы обладают свойствами, отличными от объемных полупроводниковых кристаллов. Пространственное ограничение движения носителей заряда в нанокристалле приводит к квантоворазмерному эффекту, выражающемуся в дискретной структуре электронных уровней, из-за чего КТ иногда называют «искусственными атомами» [2].

Оптические параметры квантовых точек (спектры поглощения и люминесценции) зависят от размеров нанокристаллов. Поэтому, меняя их размеры и химический состав, можно получить спектры излучения квантовых точек в широкой области длин волн – от ближнего ультрафиолета до ближнего ИК диапазона. При этом квантовые точки имеют большой коэффициент поглощения (до единиц $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) в широкой полосе, что позволяет возбуждать разные нанокристаллы светом с одной и той же длиной волны. Спектр люминесценции КТ представляет собой относительно узкую полосу, положение максимума которой зависит от среднего размера КТ, а ширина определяется разбросом КТ по размерам, который достигает 5–10%. Кроме того, при высоком квантовом выходе люминесценции (до 80 %) такие нанокристаллы обладают достаточно высокой химической устойчивостью и фотостабильностью.

На основе коллоидных нанокристаллов в жидких растворах возможно создание надмолекулярных гибридных структур (комплексов КТ/молекула, КТ/КТ) с управляемыми спектрально-люминесцентными свойствами, что является на сегодняшний день одной из важных задач в области применения квантовых точек [3]. Для решения этой проблемы необходимо проведение исследований стабильности оптических параметров КТ в различных гидрофобных растворителях, в том числе и в зависимости от концентрации поверхностно-активных веществ в растворах, что является целью настоящей работы.

Объекты и методы исследования

Для исследования зависимости спектрально-люминесцентных свойств от типа растворителя были использованы гидрофобные сферические квантовые точки типа ядро/оболочка CdSe/ZnS, полученные методом высокотемпературного металлоорганиче-

ского синтеза [4]. Синтезированные нанокристаллы покрыты слоем поверхностно-активных молекул триоктилфосфина оксида (ТОРО), что дает возможность растворения КТ в гидрофобных растворителях, таких как гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ и т.д., и предотвращает агрегацию КТ. Количество ТОРО в поверхностном слое зависит от условий синтеза и может варьироваться в достаточно широких пределах. Следует отметить, что молекулы ТОРО привязаны к поверхности нанокристаллов посредством слабой координационной связи, поэтому при растворении КТ часть молекул ТОРО переходит в раствор до достижения химического равновесия между свободными и связанными с КТ молекулами. В растворах с относительно высокой концентрацией КТ или избытком ТОРО на поверхности количество связанных молекул ТОРО остается достаточным для предотвращения агрегации КТ и стабильности растворов. Обеднение поверхностного слоя молекул в растворах КТ низкой концентрации или исходный недостаток ТОРО на поверхности часто приводят к неконтролируемой агрегации и выпадению КТ из раствора. В то же время относительно низкие концентрации КТ в растворах ($\sim 10^{-6}$ – 10^{-7} М) являются оптимальными для различных приложений. В этом случае следует ожидать существенного влияния количества молекул ТОРО на поверхности нанокристаллов на стабильность спектрально-люминесцентных характеристик КТ, таких как амплитуды, спектральные положения и полуширины полос поглощения и люминесценции, а также квантовый выход люминесценции.

Оценку исходного количества ТОРО на поверхности КТ можно сделать путем сравнения массы одной CdSe/ZnS КТ без ТОРО, рассчитанной с использованием известных плотностей CdSe и ZnS и их объема, с массой КТ, покрытой ТОРО, определенной по экспериментально измеренным спектрам поглощения и люминесценции растворов КТ известной концентрации [5]. Используя этот подход, мы в качестве модельного объекта исследований выбрали КТ, имеющие явный недостаток молекул ТОРО на поверхности. Разница между «расчетной» и «экспериментальной» массами КТ (масса ТОРО на поверхности) составила всего 10%. Растворы нанокристаллов имели длинноволновые максимумы поглощения вблизи 510 нм, максимумы люминесценции около 530 нм с молярным коэффициентом экстинкции $\varepsilon \sim 6,5 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (на длине волны 510 нм). Диаметр ядра нанокристаллов составлял 2,5 нм [5]. Эксперименты проводились в диапазоне низких концентраций нанокристаллов ($\sim 5 \cdot 10^{-7}$ М).

Для изучения временной зависимости стабильности спектрально-люминесцентных характеристик КТ от количества ТОРО на поверхности нанокристаллов были исследованы растворы КТ в гексане и хлороформе в чистых растворителях и с добавлением молекул ТОРО различной концентрации ($C=3 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-6}$ М). Также нами была исследована эволюция спектрально-люминесцентных свойств квантовых точек в четыреххлористом углероде без добавления избыточного количества молекул ТОРО в раствор. Спектры поглощения и люминесценции растворов регистрировались на спектрофотометре Shimadzu (UV-3600) и спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама».

В качестве эталона при определении квантового выхода люминесценции нанокристаллов использовался раствор родамина 6Ж в этаноле ($\varphi = 0,88$).

Результаты и обсуждение

Раствор КТ в гексане. Сразу после растворения КТ в гексане без добавления избыточного количества молекул ТОРО наблюдалось эффективное тушение люминесценции КТ с характерным временем $\sim 2,5$ часа, которое сопровождалось более медленным уменьшением амплитуды длинноволновой полосы поглощения (рис. 1 и 2). Последнее свидетельствует о выпадении КТ из раствора. При этом квантовый выход люминесценции, составлявший сразу после приготовления раствора 25 %, через 4 часа

уменьшился в 2,5 раза, в то время как интенсивность люминесценции за то же время уменьшилась практически в 5 раз. Уменьшение интенсивностей люминесценции и поглощения не сопровождалось существенными изменениями полуширины спектра люминесценции, которая составила 27 нм. Также не происходило и сдвигов положений максимумов поглощения и люминесценции, которые изначально находились на 514 нм и 528 нм соответственно.

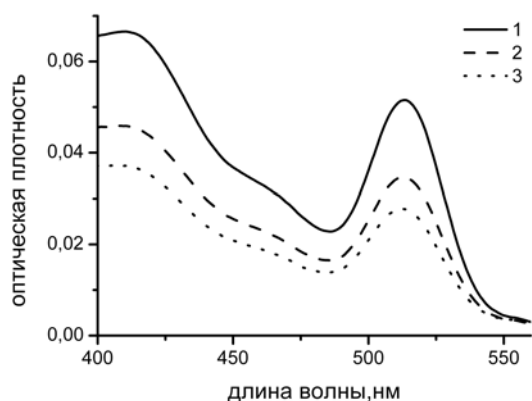


Рис. 1. Спектры поглощения КТ CdSe/ZnS в гексане: 1 – начальный момент времени, 2 – через 150 мин, 3 – через 250 мин

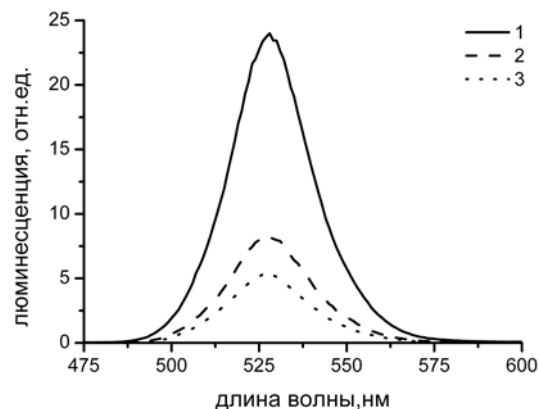


Рис. 2. Спектры люминесценции КТ CdSe/ZnS в гексане (при длине волны возбуждения 415 нм): 1 – начальный момент времени, 2 – через 150 мин, 3 – через 250 мин

В случае растворения КТ CdSe/ZnS в гексане с добавками молекул ТОРО полуширина полосы люминесценции и положение максимумов поглощения и люминесценции КТ были такими же, как и в эксперименте с гексаном без добавления ТОРО. В то же время оптическая плотность в длинноволновой полосе не зависела от времени, что свидетельствует об отсутствии выпадения квантовых точек из растворов, обогащенных молекулами ТОРО. Сразу после приготовления растворов квантовый выход люминесценции КТ, как и в случае гексана без добавления ТОРО, составил 25 %. Однако прослеживалось отличие в эволюции люминесценции КТ. В растворе КТ в гексане с ТОРО с концентрацией $3 \cdot 10^{-4}$ М, спектры поглощения и люминесценции которого приведены на рис. 3 и 4 соответственно, не претерпевали существенных изменений в течение указанных выше временных интервалов. Через 48 часов после разведения квантовый выход люминесценции незначительно уменьшился (до 20 %), но в течение следующих 330 часов вернулся к начальному значению. Аналогичным образом изменялась люминесценция и в двух других растворах ($C=3 \cdot 10^{-2}$ М и $C=3 \cdot 10^{-3}$ М), однако в них на начальном этапе квантовый выход люминесценции уменьшился до 13 % и, несмотря на последующий постепенный рост, так и не достиг первоначального значения. Отсюда можно заключить, что в рассматриваемом случае для долговременной стабильности оптических характеристик КТ CdSe/ZnS в гексане достаточно дополнительной концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ М молекул ТОРО в растворе. Уменьшение же со временем квантового выхода люминесценции КТ при увеличении концентрации ТОРО, добавляемого в раствор, связано, скорее всего, с увеличением привносимых примесей. С другой стороны, при меньшей концентрации ТОРО в растворе ($C=3 \cdot 10^{-6}$ М), несмотря на отсутствие спектральных проявлений выпадения КТ, динамика тушения люминесценции была значительно интенсивнее. Так, квантовый выход люминесценции уже за 4 часа уменьшился до 9 %. Таким образом, была найдена оптимальная концентрация молекул ТОРО, которые необходимо добавить в раствор гексана с КТ для получения наилучших люминесцентных характеристик.

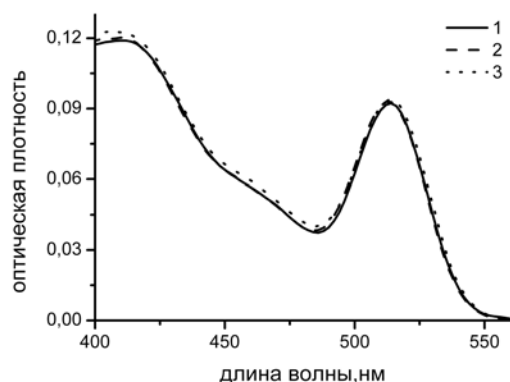


Рис. 3. Спектры поглощения КТ CdSe/ZnS в гексане с ТОРО $C=3 \cdot 10^{-4}$ М: 1 – сразу после разведения раствора, 2 – через 48 часов, 3 – через 300 часов

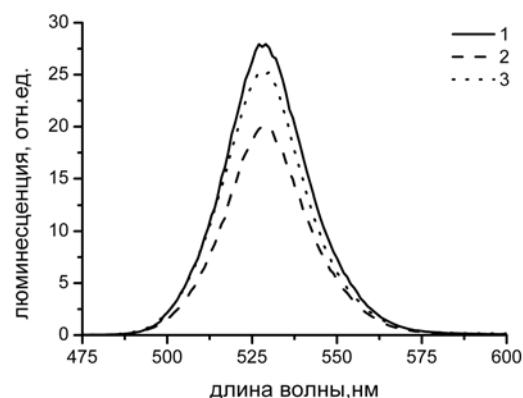


Рис. 4. Спектры люминесценции КТ CdSe/ZnS в гексане с ТОРО $C=3 \cdot 10^{-4}$ М (при длине волны возбуждения 415 нм): 1 – сразу после разведения раствора, 2 – через 48 часов, 3 – через 300 часов

Раствор КТ в четыреххлористом углероде. Сразу после приготовления раствора КТ в четыреххлористом углероде квантовый выход люминесценции КТ был на порядок ниже, чем в гексане (около 3 %). На рис. 5 и 6 представлены спектры поглощения и люминесценции КТ в четыреххлористом углероде соответственно. После приготовления растворов люминесценция КТ монотонно росла, и через 300 часов квантовый выход люминесценции достиг своего максимального значения (16 %). Максимумы полос поглощения и люминесценции свежеприготовленного раствора соответствовали 511 нм и 529 нм при полуширине полосы люминесценции 25 нм. Стоксов сдвиг полосы люминесценции КТ увеличивался со временем. В спектрах поглощения и люминесценции со временем наблюдалось смещение максимумов в коротковолновую область, которое через 600 часов составило 19 нм и 9 нм соответственно.

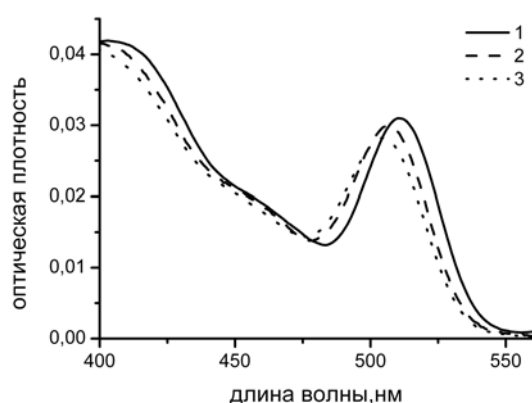


Рис. 5. Спектры поглощения КТ CdSe/ZnS в четыреххлористом углероде: 1 – в первый день эксперимента, 2 – через 300 часов, 3 – через 600 часов

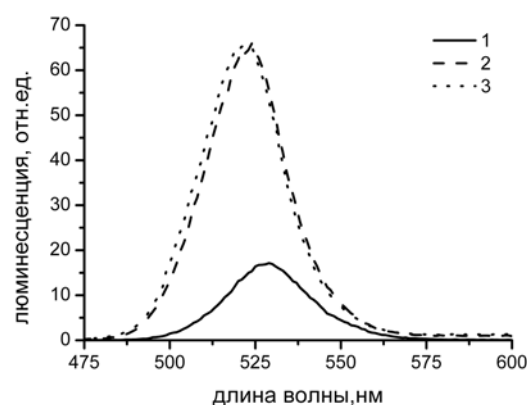


Рис. 6. Спектр люминесценции КТ в четыреххлористом углероде (при длине волны возбуждения 415 нм): 1 – в первый день эксперимента, 2 – через 300 часов, 3 – через 600 часов

Наблюдаемый спектральный сдвиг полос можно объяснить изменением сольватной оболочки КТ, частичным замещением молекул ТОРО молекулами растворителя и частичной дезагрегацией КТ. В отличие от гексана, в четыреххлористом углероде не наблюдалось выпадения квантовых точек из раствора в осадок. С этой точки зрения четыреххлористый углерод является более благоприятной средой для КТ с недостатком

молекул ТОРО на поверхности. В то же время наблюдаемые нами изменения в спектрах поглощения и люминесценции квантовых точек не позволяют говорить о полной стабильности оптических характеристик данных КТ в четыреххлористом углероде.

Раствор КТ в хлороформе. При растворении КТ в хлороформе положение максимума поглощения – 507 нм, положение максимума люминесценции – 532 нм. Длинноволновое положение максимума люминесценции по сравнению с другими растворами может свидетельствовать о том, что сразу после растворения в хлороформе КТ уже находятся в агрегированном состоянии. Это косвенным образом подтверждается и тем обстоятельством, что исходный квантовый выход люминесценции КТ в хлороформе был на два порядка ниже (около 0,2 %), чем в гексане. Надо отметить, что эволюция спектрально-люминесцентных свойств аномальна. В спектре поглощения наблюдалось уширение длинноволновой полосы поглощения, сопровождающееся уменьшением ее интенсивности (рис. 7), что является проявлением агрегации и выпадения КТ из раствора. Поэтому следовало ожидать падения интенсивности люминесценции с характерным длинноволновым сдвигом максимума полосы люминесценции. Вместо этого интенсивность люминесценции раствора быстро возрастала. Квантовый выход люминесценции увеличивался, и через 24 часа после приготовления раствора составил 13 % (кривые 3 на рис. 7 и 8), т.е. оставшиеся в растворе КТ по квантовому выходу люминесценции сопоставимы с КТ в гексане.

Такую динамику оптических свойств КТ в хлороформе можно объяснить следующим образом. Благодаря малости своего размера молекулы хлороформа могут, проникая в пространство между квантовыми точками в агрегатах, разрыхлять структуру этих образований, делая упаковку агрегатов менее плотной. Взаимодействие между КТ в агрегате уменьшается, что в конечном итоге приводит к увеличению квантового выхода люминесценции и сдвигу полосы люминесценции в коротковолновую область. Такой процесс может приводить к дезагрегации КТ, не успевших выпасть из раствора. Стоит отметить, что, в отличие от гексана, молекулы четыреххлористого углерода и хлороформа способны координационно связываться с поверхностными ионами цинка КТ и изменять тем самым сольватную оболочку КТ.

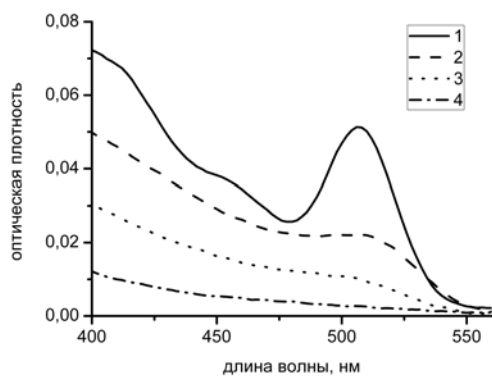


Рис. 7. Спектры поглощения КТ CdSe/ZnS в хлороформе: 1 – сразу после разведения раствора, 2 – через 2 часа, 3 – через 24 часа, 4 – через 144 часа

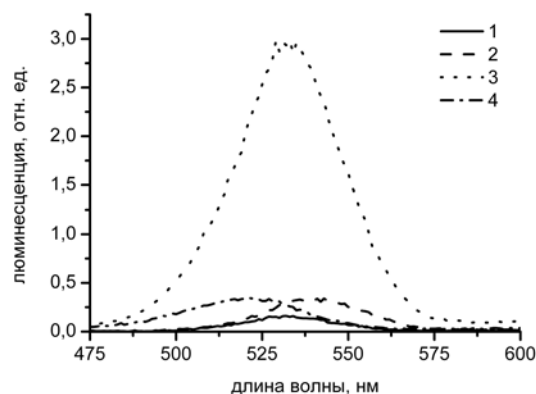


Рис. 8. Спектр люминесценции КТ в хлороформе (при длине волны возбуждения 415 нм): 1 – сразу после разведения раствора, 2 – через 2 часа, 3 – через 24 часа, 4 – через 144 часа

При разбавлении КТ в хлороформе с добавкой ТОРО концентрации $C=3 \cdot 10^{-4}$ М и $C=3 \cdot 10^{-6}$ М молекул ТОРО привели к уменьшению люминесценции КТ. Вероятно, это связано с тем, что наличие молекул хлороформа, способных присоединяться к КТ, препятствует координационному присоединению ТОРО. При внесении вместе с ТОРО тушащих примесей ухудшаются оптические свойства КТ в растворе.

Выводы

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства растворов КТ CdSe/ZnS (концентрация растворов около $5 \cdot 10^{-7}$ М), имеющих недостаточное количество молекул ТОРО, связанных с поверхностью оболочки нанокристалла. Получены данные о долговременной стабильности оптических свойств КТ в гексане, четыреххлористом углероде и хлороформе. Продемонстрировано, что для растворов в гексане необходимым условием стабильности спектрально-люминесцентных свойств КТ в растворах низких концентраций является достаточное количество молекул ТОРО, связанных с поверхностью квантовых точек. Для данных КТ стабильность их оптических свойств в гексане может быть обеспечена добавлением в раствор избыточного количества молекул ТОРО (оптимальная концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ М). Частичное замещение молекул ТОРО молекулами растворителя, например, четыреххлористого углерода, предотвращает выпадение КТ из раствора в осадок, но приводит к изменению спектрально-люминесцентных свойств нанокристаллов – существенным сдвигам полос поглощения и люминесценции в область коротких длин волн.

Анализ экспериментальных данных для растворов КТ в хлороформе показал, что в этом растворителе КТ исходно находятся в агрегированном состоянии. Благодаря возможности координационного присоединения молекул хлороформа и четыреххлористого углерода к поверхности КТ в этих растворах происходит частичная дезагрегация и изменение сольватной оболочки КТ, которые приводят к увеличению квантового выхода люминесценции, изначально низкого в данных растворителях.

Литература

1. Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // Российские нанотехнологии. – 2007. – №1–2. – С. 160–173.
2. Федоров А.В., Баранов А.В. Оптика квантовых точек // В кн. Оптика наноструктур / Под ред. Федорова А.В. – СПб.: Недра, 2005. – 181 с.
3. Sapsford K.E., Pons T., Medintz I.L., Mattoussi H. Biosensing with Luminescent Semiconductor Quantum Dots // Sensors. – 2006. – V. 6. – P. 925–953.
4. Rosenthal S.J., McBride J., Pennycook S.J., Feldman L.C. Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals // Surface Science Reports. – 2007. – V. 62. – P. 111–157.
5. Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // Chem. Mater. – 2003. – V. 15. – P. 2854–2860.

Адрианов Владимир Евгеньевич	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, adriatika@front.ru
Орлова Анна Олеговна	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, старший научный сотрудник, udifa@mail.ru
Маслов Владимир Григорьевич	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, ведущий научный сотрудник, maslov@sp.ru
Баранов Александр Васильевич	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, начальник отдела, a_v_baranov@yahoo.com
Федоров Анатолий Валентинович	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, заведующий кафедрой, a_v_fedorov@inbox.ru