ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2020, том 84, № 1, с. 48–51

УДК 535.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ НА ЕГО СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2020 г. А. Е. Еськова[1, *], А. И. Аржанов[1, 2], К. А. Магарян[1], К. Р. Каримуллин[1, 2], А. В. Наумов[1, 2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский педагогический государственный университет", Москва, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук, Москва, Россия*

**E-mail: evgenievnaanna11@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.07.2019 г.
После доработки 30.08.2019 г.
Принята к публикации 27.09.2019 г.

Методами оптической спектроскопии исследовано влияние концентрации двухоболочечных полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS на измеряемые параметры спектров поглощения и люминесценции раствора этих квантовых точек в толуоле. Проанализированы возможные механизмы влияния концентрации квантовых точек в растворе на характеристики спектра люминесценции.

DOI: 10.31857/S0367676520010123

ВВЕДЕНИЕ

Квантовые точки (КТ) представляют собой полупроводниковые нанокристаллы, размер которых варьируется от 1 до 10 нм. В последние десятилетия интерес к таким объектам, в частности, к коллоидным КТ возрос благодаря простоте синтеза [1] и их уникальным фотофизическим и спектральным свойствам: высокий квантовый выход (до 90%), фотостабильность, широкая полоса возбуждения, узкий симметричный пик флуоресценции. Из-за квантово-размерного эффекта положение пика флуоресценции для нанокристаллов зависит от их размера [2]. Вышеуказанные свойства обуславливают практические приложения КТ в качестве люминесцентных маркеров [3], благодаря которым можно визуализировать клеточную структуру и биологические ткани [4]. КТ являются перспективными объектами для реализации кубитов в квантовых вычислениях [5]. Структуры на основе КТ применяются в фотовольтаике, как светоизлучающие устройства, так и в солнечных батареях в качестве новых эффективных преобразователей солнечной энергии в постоянный электрический ток [6–8]. Исследование спектральных и фотофизических свойств полупроводниковых КТ является важной задачей в современной науке и материаловедении. Для разработки некоторых практических приложений с использованием КТ, а также нанокомпозитов на их основе, необходимо исследовать зависимость их спектральных (спектральная диффузия, электрон-фононное взаимодействие) и фотофизических свойств (механизмы мерцания, безызлучательные процессы переноса энергии) [9, 10], особенно, в зависимости от температуры [11–13]. В одной из наших последних работ [14], в рамках теории электрон-фононного взаимодействия [15–17], исследовали температурную зависимость спектров экситонной люминесценции полупроводниковых коллоидных КТ, внедренных в различные твердые матрицы (аморфные полимеры и замороженные стекла). Было обнаружено, что для всех образцов с понижением температуры максимумы полос экситонной люминесценции смещаются в область более высоких энергий (меньших длин волн). Анализируя такие зависимости (см., например, [18]), можно определять параметры, характеризующие как сами КТ, так и их взаимодействие с матрицей (электрон-фононное взаимодействие), а именно: величину запрещенной зоны, фактор Хуанга–Риса, и среднюю энергию локальных фононов. Однако вопрос о влиянии параметров эксперимента, в частности, концентрации КТ в различных матрицах, мощности и длины волны возбуждающего лазерного излучения, остается открытым. Цель настоящей работы состояла в изучении влияния концентрации двухоболочечных полупроводни-

Таблица 1. Значения концентраций изучаемых растворов коллоидных КТ в толуоле (мкг/мкл)

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
32.0	19.2	13.7	4.6	2.7	2.0	0.65	0.39	0.28	0.09	0.06

ковых коллоидных КТ на спектрально-люминесцентные свойства раствора с такими КТ в толуоле.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы представляли собой растворы КТ CdSe/CdS/ZnS (пр-во QD Light, Россия) в химически чистом толуоле. Концентрацию КТ в растворе меняли путем добавления толуола. Спектральные измерения проводили, помещая небольшое количество раствора в кварцевую кювету оптической толщиной 1 мм. Все спектры были измерены при комнатной температуре.

Концентрация КТ в исходном растворе C_0 составляла 96 мкг/мкл. Для приготовления первого образца с концентрацией C_1 брали 50 мкл исходного раствора, в который добавляли 100 мкл толуола. Каждый следующий образец (кроме №№ 1, 4, 7, 10) был получен путем добавления в предыдущий раствор 100 мкл толуола. Образцы №№ 1, 4, 7, 10 готовили путем смешивания 50 мкл предыдущего раствора с 100 мкл чистого толуола. Концентрации полученных растворов представлены в табл. 1.

Измерения спектров поглощения выполнены на спектрофотометре СФ-2000. Во всех спектрах поглощения (см. врезку на рис. 1) наблюдали полосу с максимумом на длине волны 580 нм, соответствующую экситонному поглощению КТ. На основе анализа спектров поглощения для нескольких образцов была построена зависимость оптической плотности образцов (на длине волны 580 нм) от концентрации КТ в растворе (см. рис. 1), которую аппроксимировали линейной функцией. Данная процедура дает возможность уточнить информацию о концентрации исследуемого раствора.

Спектры люминесценции растворов были измерены на светосильном спектрометре СДЛ-1. Конструкция спектрометра СДЛ-1 на основе сдвоенного монохроматора позволяет измерять спектры люминесценции с высоким спектральным разрешением (≥0.1 нм). Дополнительным преимуществом конструкции СДЛ-1 является большая светосила, что в совокупности с использованием в качестве детектора ПЗС-камеры PCO PixelFly (квантовая эффективность до 62%), позволяет проводить измерения слабых сигналов, в т. ч. детектировать люминесценцию от растворов с очень низкой концентрацией КТ (вплоть до 0.06 мкг/мкл). Люминесценцию растворов возбуждали при помощи широкополосного линейного перестраиваемого лазера на красителе CR-599 (Coherent Radiation) с накачкой полупроводникового DPSS лазера (532 нм, 2 Вт). Длину волны излучения подбирали таким образом, чтобы она соответствовала экситонному поглощению КТ (580 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны спектры люминесценции растворов с разной концентрацией КТ. На врезке на рис. 2 показана концентрационная зависимость интенсивности спектра излучения, измеренной на длине волны, соответствующей экситонному максимуму. Начиная с образца с концентрацией 20 мкг/мкл, рост интенсивности спектра люминесценции сменяется небольшим спадом, что, по-видимому, связано с эффектами концентрационного тушения. Аналогичная зависимость наблюдалась в работе [19]. С увеличением концентрации люминесцентных центров возрастает вероятность нахождения двух излучающих центров на растоянии, равном радиусу Фёрстера между ними. При достижении этого радиуса становится возможен безызлучательный резонансный перенос энергии от одного центра свечения к другому, который происходит до тех пор, пока эта энергия не будет

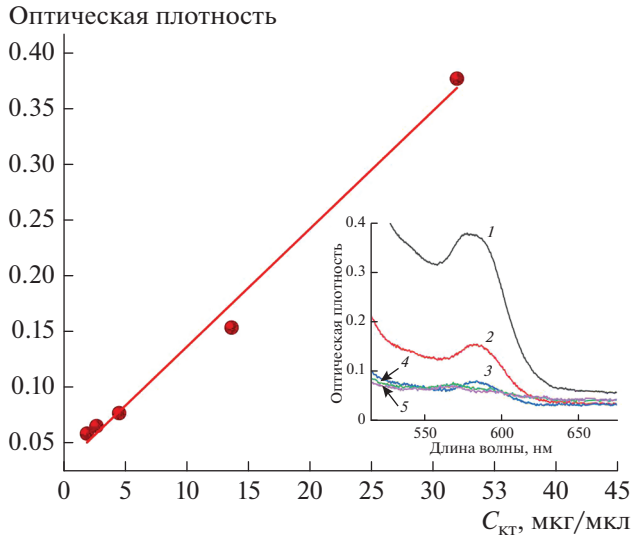

Рис. 1. Зависимость оптической плотности образцов (на длине волны 580 нм) от концентрации КТ в растворе. Сплошная линия – результат аппроксимации данной зависимости линейной функцией. На врезке показаны спектры поглощения растворов с разной концентрацией КТ: *1* – 32, *2* – 19.2, *3* – 13.7, *4* – 4.6, *5* – 2.7 мкг/мкл.

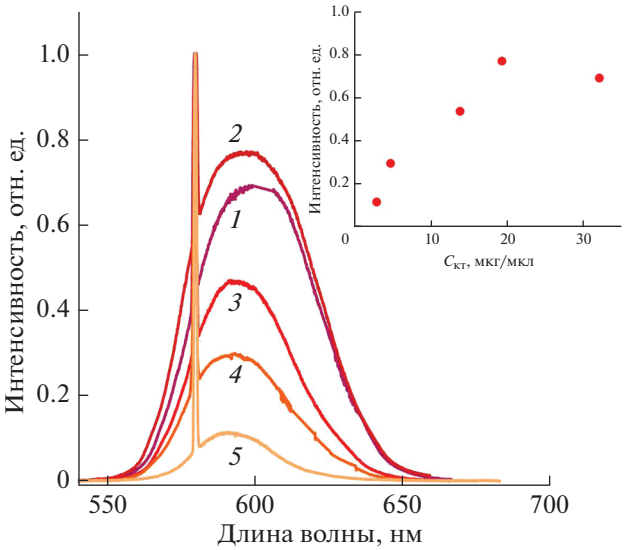

Рис. 2. Спектры люминесценции растворов с разной концентрацией КТ, нормированные на интенсивность линии излучения лазера (узкий пик в левой части спектра). На врезке – концентрационная зависимость интенсивности спектра люминесценции, измеренной на длине волны, соответствующей максимуму. Концентрация КТ в образцах: *1* – 32, *2* – 19.2, *3* – 13.7, *4* – 4.6, *5* – 2.7 мкг/мкл.

поглощена центром тушения, который может быть либо дефектом в структуре нанокристалла, или представлять из себя некие внедренные примеси. Вопрос о микроскопической природе подобных процессов может быть исследован с привлечением методов люминесцентной спектроскопии и микроскопии одиночных излучающих центров [20].

Особый интерес вызывает наличие коротковолновой части в спектре люминесценции, которая соответствует антистоксовой люминесценции (по отношению к длине волны возбуждающего лазерного излучения. Выяснение возможных механизмов наблюдаемого эффекта также требует проведения дополнительных исследований, в частности, необходимо измерить спектры люминесценции в зависимости от длины волны возбуждающего лазерного излучения.

Кроме изменения интенсивности люминесценции происходит смещение положения максимума спектра люминесценции в зависимости от концентрации точек в растворе (рис. 3*а*). С увеличением концентрации КТ в растворе спектр смещается в красную область, что может быть связано с диполь-дипольным взаимодействием [21]. Дополнительно была исследована концентрационная зависимость ширины спектра люминесценции для приготовленных растворов (рис. 3*б*) и обнаружено спектральное уширение с ростом концентрации КТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и проанализированы концентрационные зависимости положения пика (энергия экситона) и ширины спектра люминесценции растворов с КТ в толуоле. Показано, что значение энергии экситона (средней ширины запрещенной зоны по ансамблю КТ), определяемое по спектру люминесценции, может меняться от 2.065 до 2.1 эВ в диапазоне концентраций от 0.06 до 32 мкг/мкл. Возможным механизмом сдвига спектра люминесценции раствора КТ при увеличении их концентрации является безызлучательный перенос энергии между КТ [16].

Проведенные исследования показали, что существенное изменение положения и ширины

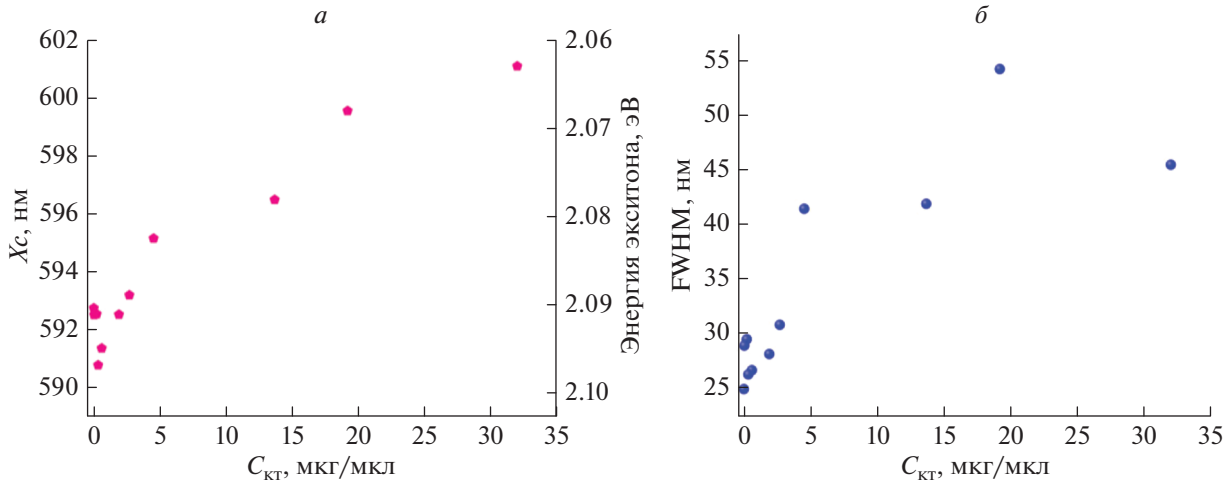

Рис. 3. Зависимость положения максимума x_c (*а*) и ширины FWHM (*б*) спектра люминесценции раствора КТ в толуоле от их концентрации $C_{КТ}$.

спектра люминесценции в зависимости от выбранной концентрации КТ в образце необходимо учитывать при проведении температурных измерений и анализе процессов электрон-фононного взаимодействия. Отдельного изучения требует вопрос о влиянии интенсивности возбуждающего лазерного излучения на измеряемые параметры спектров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы (проект № 19-32-70005-мол_а_мос).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Landry M.L., Morrell T.E., Karagounis T.K.* // J. Chem. Ed. 2014. V. 91. № 2. P. 274.
2. *Klimov V.I.* Nanocrystal quantum dots. CRC Press, 2010.
3. *Karimullin K.R., Naumov A.V.* // J. Lumin. 2014. V. 152. P. 15.
4. *Здобнова Т.А., Лебеденко Е.Н., Деев С.М.* // Acta Naturae. 2011. Т. 3. № 1. С. 30; *Zdobnova T.A., Lebedenko E.N., Deyev S.M.* // Acta Naturae. 2011. V. 3. № 1(8). P. 29.
5. *Kurucz Z., Sørensen M.W., Taylor J.M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. Art. № 010502.
6. *Semonin O.E., Luther J.M., Choi S. et al.* // Science. 2011. V. 334. № 6062. P. 1530.
7. *Kramer I.J., Sargent E.H.* // ACS Nano. 2011. V. 5. № 11. P. 8506.
8. *Sargent E.H.* // Nat. Photon. 2012. V. 6. № 3. P. 133.
9. *Eremchev I.Yu., Osad'ko I.S., Naumov A.V.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 38. P. 22004.
10. *Shchukina A.L., Eremchev I.Yu., Naumov A.V.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. № 3. Art. № 032102.
11. *Empedocles S.A., Bawendi M.G.* // J. Phys. Chem. B 1999. V. 103. № 11. P. 1826.
12. *Valerini D., Cretí A., Lomascolo M. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 23. Art. № 235409.
13. *Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R. et al.* // J. Lumin. 2016. V. 169B. P. 799.
14. *Аржанов А.И., Каримуллин К.Р., Наумов А.В.* // Труды школы-семинара "Волны-2019". Секция 8. Спектроскопия, диагностика и томография. (Москва, 2019). С. 3.
15. *Varshni Y.P.* // Physica. 1967. V. 34. № 1. P. 149.
16. *O'Donnell K.P., Chen X.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. № 25. P. 2924.
17. *Wen X., Sitt A., Yu P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 10. P. 3505.
18. *Магарян К.А., Каримуллин К.Р., Васильева И.А., Наумов А.В.* // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 50; *Magaryan K.A., Karimullin K.R., Vasil'eva I.A., Naumov A.V.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. № 1. P. 41.
19. *Ремпель С.В., Левин А.Д., Садагов А.Ю., Ремпель А.А.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 6. С. 1087; *Rempel' S.V., Rempel' A.A., Levin A.D., Sadagov A.Y.* // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. № 6. P. 1103.
20. *Еремчев И.Ю., Еремчев М.Ю., Наумов А.В.* // УФН. 2019. Т. 189. № 3. С. 312; *Eremchev I.Yu., Eremchev M.Yu., Naumov A.V.* // Phys. Usp. 2019. V. 62. № 3. P. 294.
21. *Lunz M., Bradley A.L., Chen W.-Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 20. Art. № 205316.