

УДК 535.3,535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S , ПАССИВИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ L-ЦИСТЕИНА

© 2020 г. И. Г. Гревцева¹, *, С. В. Асланов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: grevtseva_ig@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Представлены результаты исследований размерно-зависимых спектрально-люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек (КТ) Ag_2S , пассивированных молекулами L-цистеина (L-Cys). Проанализирована стабильность люминесцентных свойств КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ к воздействию излучения различной мощности и длины волны.

DOI: 10.31857/S0367676520050129

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) быстро интегрируются в разнообразные области фотоники [1–3]. Ключевой проблемой, сдерживающей их активное внедрение, является изменение спектрально-люминесцентных свойств КТ при воздействии возбуждающего излучения [4–6]. Пассивация интерфейсов КТ органическими молекулами определяет люминесцентные свойства КТ, а также способствует повышению их фотостабильности [4].

В данной работе обсуждаются люминесцентные свойства ансамблей коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных молекулами L-цистеина (L-Cys) (далее $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$). Для коллоидных КТ Ag_2S в различном поверхностном окружении, неоднократно продемонстрирован факт деградации спектрально-люминесцентных свойств [7–9]. Однако в литературе отсутствуют систематические данные о закономерностях влияния поверхностного окружения на спектрально-люминесцентные свойства КТ Ag_2S и их фотостабильность, что значительно ограничивает круг потенциальных применений данных объектов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ получали в рамках однокомпонентной методики синтеза. Данный подход заключался в смешивании водных растворов AgNO_3 и L-Cys в молярных соотноше-

ниях 1 : 2 с последующим доведением уровня pH до 10. Управление размером частиц осуществляли при температуре 90°C, варьируя время выдерживания коллоидного раствора: 40, 90, 120 и 240 мин, обозначая далее соответственно этому времени КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-1}$, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-2}$, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-3}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-4}$.

Размер коллоидных КТ Ag_2S устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Анализ кристаллической решетки коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ выполняли методом высокоразрешенной электронной микроскопии при помощи ПЭМ JEOL JEM-2100 (Carl Zeiss, Germany).

Исследование абсорбционных свойств осуществляли с использованием спектрометра USB2000⁺ (Ocean Optics, USA) с источником непрерывного излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Регистрацию спектров люминесценции КТ Ag_2S осуществляли при помощи спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) с фотоприемником в ближней ИК-области фотодиодом PDF10C/M (Thorlabs Inc., USA). Возбуждение фотолюминесценции осуществляли лазерными диодами LD PLTB450 (Osram, Germany) с длиной волны 445 нм и оптической мощностью 440 мВт и LPC-836 (Mitsubishi Electric, Япония) с длиной волны 660 нм и оптической мощностью 250 мВт.

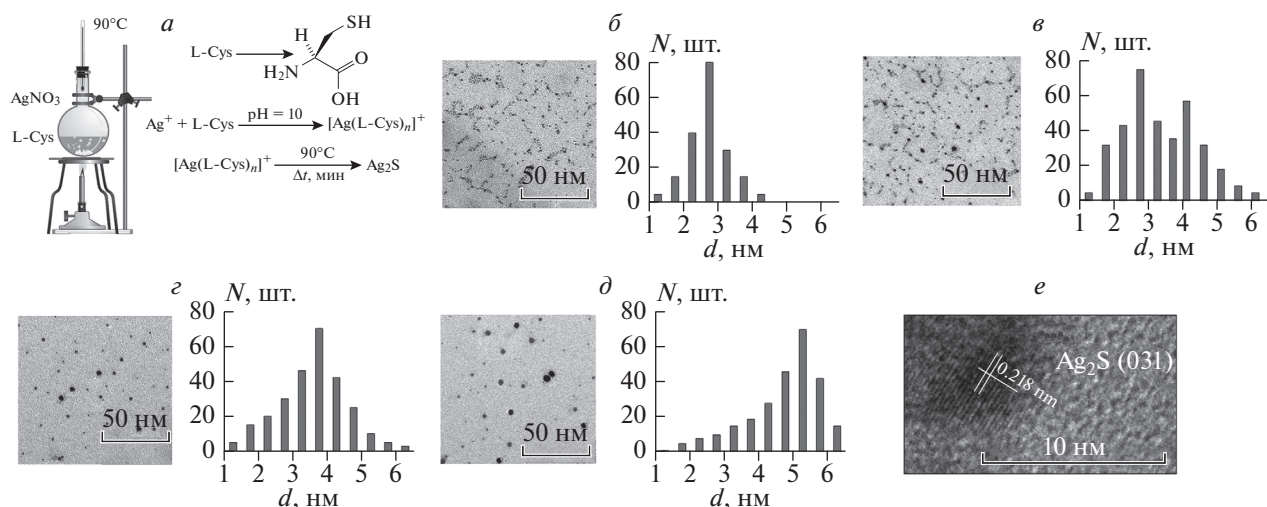


Рис. 1. Методика синтеза КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ (а). ПЭМ-изображения и гистограммы распределения по размеру коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ в зависимости от времени выдерживания образцов при температуре 90°C : КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-1}$ – (б); КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-2}$ – (в); КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-3}$ – (г); КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-4}$ – (д). ПЭМ-изображение с высоким разрешением КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-1-4}$ – (е).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения, свидетельствующие об образовании отдельных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$. Образец КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-1}$ представляет собой частицы средним размером около 2.5 нм и дисперсией около 15% (рис. 1б). По мере выдерживания образцов при температуре 90°C средний размер и дисперсия КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ не монотонно увеличивались. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-2}$ показано присутствие КТ преимущественно двух размеров 2.6 и 3.5 нм (рис. 1в). Дальнейшее выдерживание при температуре 90°C приводит к формированию КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ преимущественно одного размера около 3.7 нм и 5.0 нм с дисперсией около 40% (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-3}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-4}$ соответственно) (рис. 1г, 1д). Анализ ПЭМ-изображений высокого разрешения показал дифракцию от (031) атомных плоскостей моноклинной решетки Ag_2S (группа симметрии $P 2_1/c$) (рис. 1е).

Для полученных образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ установлены закономерности размерно-зависимых абсорбционных свойств, которые проявляются при размывании экситонного максимума при 650 нм в спектре оптического поглощения, а также при увеличении оптической плотности по всему спектру, что, согласно анализу ПЭМ-изображений, вызвано увеличением размеров частиц от 2.5 до 5.0 нм и их дисперсией в ансамбле от 15 до 40% (рис. 2а).

Коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ обладают фотолюминесценцией, возбуждаемой из области экситонного поглощения (рис. 2б). Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-1}$ в спектре люминесценции обнаружена полоса с максимумом 750 нм (рис. 2б, 1). Выдержива-

ние образцов при температуре 90°C способствует длинноволновому сдвигу полосы люминесценции к 775 нм и снижению ее интенсивности свечения с одновременным формированием полосы люминесценции с максимумом 930 нм (рис. 2б, 2). При дальнейшем выдерживании КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ при температуре 90°C остается одна полоса люминесценции с максимумом 940 нм (рис. 2б, 3). Длительное выдерживание образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ при температуре 90°C (240 мин) способствует длинноволновому смещению максимума полосы люминесценции к 1100 нм (рис. 2б, 4). Полученные люминесцентные свойства КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ находятся в хорошем согласии с данными ПЭМ. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-1}$ средний размер частиц составляет 2.5 нм. При этом в спектре люминесценции наблюдается одна полоса с максимумом в области 750 нм. Образец КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-2}$ содержит нанокристаллы преимущественно двух размеров – 2.6 и 3.5 нм, а образец КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-3}$ содержит нанокристаллы только одного среднего размера 3.7 нм. Таким образом, в образце КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-2}$ полоса люминесценции в области 775 нм может быть отнесена к КТ размером 2.6 нм, а полоса с максимумом 930 нм к КТ размером около 3.5 нм. Полоса люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys-4}$ с максимумом 1100 нм также обусловлена увеличением среднего размера наночастиц в ансамбле до 5.0 нм. Отметим, что КТ Ag_2S схожего размера, стабилизированные желатиной и пассивированные молекулами тиогликолевой кислоты, обладают ИК-люминесценцией в области 900–1200 нм, что указывает на высокую чувствительность люминесценции КТ Ag_2S к типу пассивирующего

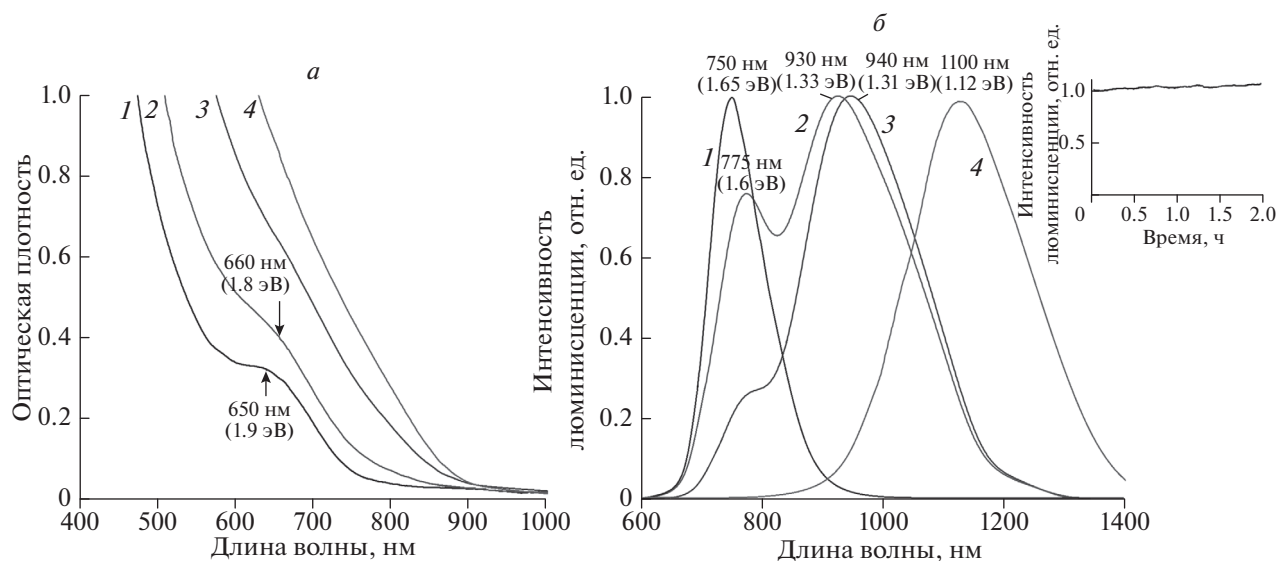


Рис. 2. Спектры оптического поглощения (а) и фотолюминесценции КТ (б) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ в зависимости от времени выдерживания образцов при температуре 90°C : КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ -1 – 1, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ -2 – 2, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ -3 – 3; КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ -4 – 4. Стабильность люминесцентных свойств КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ к длительному воздействию возбуждающего излучения мощностью 10–200 мВт с длиной волны 445 и 660 нм – врезка.

агента и позволяет сделать заключение об интерфейсной природе центра люминесценции [8].

Также установлено, что длительное воздействие излучения различной мощности (10–200 мВт) и длины волны (445, 660 нм) на коллоидный раствор КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ не оказывало заметного влияния на стабильность спектров оптического поглощения, на положение полосы фотолюминесценции и ее пиковую интенсивности (рис. 2б, врезка). Стабильность люминесцентных свойств КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ к воздействию возбуждающего излучения, вероятно, обеспечивается устранением оборванных связей на интерфейсах КТ и локализацией носителей заряда в объеме КТ функциональными группами молекул L-Cys в условиях фотовозбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$. Проанализированы закономерности размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ средними размерами от 2.5 до 5.0 нм. Установлена устойчивость спектрально-люминесцентных КТ к длительному воздействию излучения различной мощности и длины

волны. Обнаруженная закономерность обусловлена устранением значительной доли оборванных связей на интерфейсах КТ и локализацией носителей заряда в объеме КТ функциональными группами молекул L-Cys в условиях фотовозбуждения.

Работа поддержана РФФИ (проект № 18-32-00497-мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hong G., Antaris A.L., Dai H. // Nature Biomed. Engin. 2017. V. 1. P. 1.
2. Frecker T., Bailey D., Arzeta-Ferrer X. et al. // ECS J. Sol. St. Sci. Technol. 2016. V. 5. № 1. P. R3019.
3. Hu M.Z., Zhu T. // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 469.
4. Carrillo-Carrion C., Cardenas S., Simonet B.M. // Chem. Commun. 2009. P. 5214.
5. Uematsu T., Maenosono S., Yamaguchi Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 8613.
6. Korsunska N.E., Dybiec M., Zhukov L. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2005. V. 20. P. 876.
7. Rempel S.V., Kuznetsova Y.V., Rempel' A.A. et al. // Phys. Sol. St. 2017. V. 59. № 8. P. 1629.
8. Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S. et al. // J. Lumin. 2019. V. 207. P. 626.
9. Sun J., Yu W., Usman A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 659.