

УДК 535.3:535.37

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМОН-ЭКСИТОННЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ДЕКОРИРОВАНИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ НАНОЧАСТИЦАМИ Au

© 2022 г. И. Г. Гревцева¹*, О. В. Овчинников¹, М. С. Смирнов¹, С. А. Тихомиров²,
А. Н. Понявина², Нгуен Тхань Бинь³, Фам Хонг Минь³, С. Ю. Турищев¹, О. А. Чувенкова¹

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

²Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

³Институт физики Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой, Вьетнам

*E-mail: grevtseva_ig@inbox.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Выполнено спектроскопическое обоснование формирования плекситонных наноструктур при декорировании поверхности квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ малыми наночастицами Au (2.0 ± 0.5 нм). Методом ИК спектроскопии установлено, что адсорбция наночастиц Au на поверхности квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ осуществляется посредством двух механизмов в зависимости от зарядового состояния поверхности наночастиц Au. Показано, что формирование подобного рода наноструктур приводит к десятикратному увеличению квантового выхода люминесценции квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$.

DOI: 10.31857/S036767652206014X

ВВЕДЕНИЕ

Формирование плазмон-экситонных (плекситонных) наноструктур на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) открывает принципиально новые возможности для управления фотопроцессами в КТ, которые в свою очередь определяют параметры люминесценции (квантовый выход, время затухания, мерцание одиночных КТ) [1–6]. Эффекты плекситонного взаимодействия сложны и сильно зависят от параметров конкретной гибридной структуры (особенности непосредственного взаимодействия компонентов плекситонных наноструктур, расстояния между ними, близости спектральных резонансов и т.д.) [1–6]. Сочетание структурных особенностей с определенным набором спектрально-люминесцентных свойств (квантовый выход и время затухания люминесценции) является актуальной проблемой, решение которой необходимо для ряда приложений нанопотоники.

В последние годы возрос интерес к созданию многослойных плекситонных наноструктур за счет инкапсуляции КТ в оболочку из аморфного SiO_2 с последующим химическим нанесением на нее металлических наночастиц (НЧ) или металлической наноболочки (nanoshell) [7–12]. Дан-

ная конфигурация предполагает формирование устойчивых плекситонных наноструктур с контролируемой ориентацией НЧ на поверхности КТ. При этом вариация толщиной слоя SiO_2 позволит регулировать режим связи плекситонного взаимодействия. Авторами работ [7–12] показано, что формирование металлической наноболочки на поверхности КТ минимизирует влияние на них окружающей среды, обеспечивает управление квантовым выходом и мерцанием экситонной люминесценции одиночных КТ.

Для КТ из нестехиометрических соединений, таких как сульфид серебра рекомбинационная люминесценция является доминирующей [13–15]. Однако, несмотря на принципиально отличающийся механизм свечения для таких КТ, отсутствуют систематические исследования как способов формирования металлических наноболочек (сплошных или островковых), так и закономерностей проявления плекситонного взаимодействия в рекомбинационной люминесценции КТ. Новые способы создания подобных структур открывают новые возможности управления квантовым выходом и временем затухания люминесценции КТ, что важно в области разработки излучающих и сенсорных устройств [16, 17].

В связи с этим целью данной работы являлась разработка и обоснование методики направленного формирования плекситонных наноструктур за счет декорирования малыми плазмонными наночастицами золота (НЧ Au) поверхности КТ структуры ядро–оболочка $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (далее КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$), обладающих рекомбинационной люминесценцией в области 750 нм.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве химических реагентов в данной работе использовали нитрат серебра (AgNO_3), сульфид натрия (Na_2S), (3-меркаптопропил)триметоксисилан (МРТМС), гидроксид натрия (NaOH), золотохлороводородная кислота (HAuCl_4), боргидрид натрия (NaBH_4), цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ), (3-аминопропил)триметоксисилан (АРТМС), дистиллированная вода, этанол (96%).

Коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ синтезировали в рамках коллоидной методики синтеза, которая заключалась в смешивании водных растворов AgNO_3 и МРТМС в молярных соотношениях 1 : 2 с последующим доведением уровня pH до 10 при помощи 1 М раствора NaOH . Далее в реакционную смесь вносили водный раствор Na_2S в молярном соотношении к AgNO_3 , равном 0.6 : 1, соответственно.

Плазмонные НЧ Au средним размером ~2–3 нм получали путем реакции восстановления HAuCl_4 (1 мМ) водным раствором NaBH_4 (0.2 мМ) в присутствии поверхностно активного вещества ЦТАБ (40 мМ).

Направленное декорирование поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ плазмонными НЧ Au осуществляли за счет дополнительной функционализации интерфейсов КТ аминогруппами, которую осуществляли внесением этанольного раствора АРТМС в коллоидный раствор КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$. Концентрация вносимого раствора АРТМС рассчитывалась, исходя из концентрации и средних размеров КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ и составила 1 мМ.

Декорирование поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ плазмонными НЧ Au (далее КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{Au}$) осуществляли за счет смешивания коллоидных растворов НЧ Au и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ в соотношении [НЧ] : [КТ], равном 6 : 1.

Для удаления побочных продуктов реакции на всех этапах синтеза коллоидные смеси подвергались центрифугированию и повторному растворению в дистиллированной воде.

Морфологию КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, НЧ Au и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{Au}$ устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ)

Libra 120 (CarlZeiss, Germany), и ПЭМ высокого разрешения – JEOL 2000FX (JEOL Ltd., Japan).

Спектроскопическое обоснование формирования плекситонных наноструктур КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{Au}$ выполнено методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor-37 (Bruker Optik GmbH, Germany).

Спектры люминесценции и кинетику затухания люминесценции КТ Ag_2S исследовали с помощью спектрофотометра USB2000+ и платы время-коррелированного однофотонного счета TimeHarр 260 Pico (PicoQuant, Germany) с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl, Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс. Для возбуждения люминесценции использовали пикосекундный лазер PLDD-250 (Alphas, Germany) с длиной волны 375 нм.

Среднее время затухания люминесценции определяли по экспериментальным кривым [18]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^3 a_i}, \quad (1)$$

где a_i – амплитуда и τ_i – постоянная времени i – компоненты в кривой затухания люминесценции. Данные о величинах a_i и τ_i получали в результате аппроксимации экспериментальных кривых затухания люминесценции суммой трех экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 a_i \exp[-t/\tau_i]. \quad (2)$$

Квантовый выход люминесценции исследуемых образцов определяли относительным методом:

$$QY = \frac{QY_R I D_R n^2}{I_R D n_R^2}, \quad (3)$$

где QY_R – квантовый выход люминесценции эталона, I и I_R – интегральная интенсивность в полосе люминесценции образца и эталона, D и D_R – оптическая плотность на длине волны возбуждения для образца и эталона (в экспериментах была ~0.1), n и n_R – коэффициенты преломления раствора с образцом и эталоном, соответственно. В качестве эталона для квантового выхода люминесценции в ИК области использован раствор в диметилсульфоксиде (DMSO) красителя индоцианина зеленого (ICG) с квантовым выходом 12% в области 800 нм [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ подтверждено путем сопоставления темнопольных и светлопольных ПЭМ изображений от одного и того же фрагмента подложки с образцом. Анализ светлопольных ПЭМ

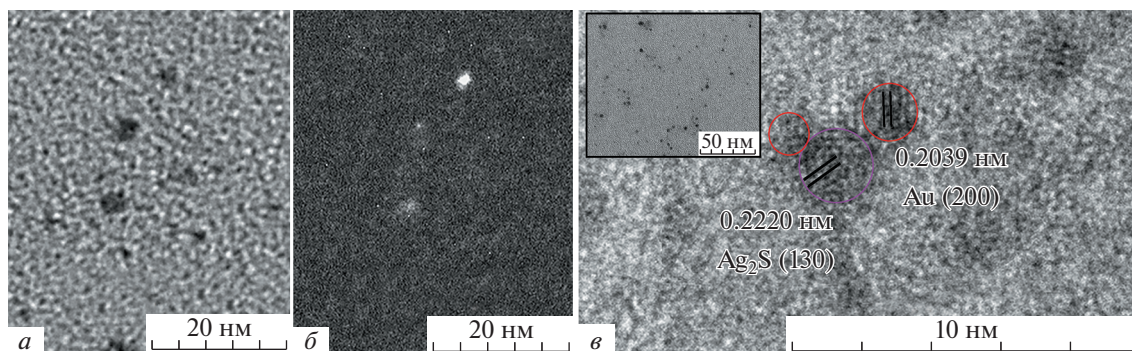


Рис. 1. Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$. ПЭМ изображение высокого разрешения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{Au}$ (в). ПЭМ изображение НЧ Au (в, врезка).

изображений подтверждает формирование отдельных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ средним размером 5.0 ± 1.5 нм. При этом изображение от аморфного диэлектрика SiO_2 было малококонтрастным (рис. 1а). Расхождение в размерах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ на светлопольном (5.0 ± 1.5 нм) и темнопольном (1.8 ± 0.5 нм) ПЭМ изображениях свидетельствует в пользу формирования оболочки SiO_2 толщиной $\sim 1.6 \pm 0.5$ нм (рис. 1а и 1б).

Анализ ПЭМ изображений показал, что в рамках представленного подхода к синтезу плазмонных НЧ Au, формируются сферических НЧ среднего размера 2.0 ± 0.5 нм (рис. 1в, врезка).

Анализ ПЭМ изображений высокого разрешения (рис. 1в) показал формирование агломератов частиц с межплоскостными расстояниями ~ 0.222 нм, соответствующими кристаллографической плоскости (130) моноклинной решетки Ag_2S , и частиц с межплоскостными расстояниями 0.204 нм, соответствующими кристаллографической плоскости (200) кубической границентрированной решетки Au, что подтверждает адсорбцию НЧ Au на поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$.

Изменение структуры поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ на всех этапах формирования плекситонных наноструктур установлено из анализ ИК спектров поглощения. Формирование оболочки SiO_2 на поверхности КТ Ag_2S подтверждает наличие в ИК спектре поглощения максимумов с частотами, соответствующими колебаниям силоксановых (1103 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$), 1023 см^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$) и 800 см^{-1} ($\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$) и силанольных групп 3260 см^{-1} ($\nu(\text{SiOH})$) и 928 см^{-1} ($\delta(\text{SiOH})$) (рис. 2, кривая 1). Присутствие валентных колебаний силоксановых групп указывает на формирование циклических структур $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, для оболочки с толщиной более одного монослоя SiO_2 на поверхности КТ Ag_2S .

Последующая функционализация поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ аминогруппами АРТМС под-

тверждается появлением в ИК спектре характеристических колебаний групп NH_3^+ (3140 и 3049 см^{-1} $\nu(\text{NH}_3^+)$, 1485 , 1450 и 1408 см^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$) и NH_2 (3401 и 3233 см^{-1} $\nu(\text{NH})$, 1658 см^{-1} $\delta(\text{NH})$) (рис. 2, кривая 2). Таким образом, на поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ расположены аминогруппы, необходимые для адсорбции наночастиц золота.

Адсорбция плазмонных НЧ Au на поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ осуществляется за счет взаимодействия аминогрупп АРТМС с металлом. Отсутствие детального представления о зарядовом состоянии поверхности металлических НЧ Au предполагает два механизма адсорбции [20]. В случае отрицательно заряженной поверхности НЧ Au имеет место координационное взаимодействие металла с аминогруппами, а для положительно заряженной поверхности осуществляется замена атома водорода атомом металла (рис. 2). Рост интенсивности высокочастотной полосы валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ (3401 см^{-1}) и смещение частоты деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$ NH_2 группы от 1658 к 1632 см^{-1} свидетельствует о наличии двух механизмов взаимодействия НЧ Au с поверхностью КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (рис. 2, кривая 3).

Формирование такого рода плазмон-экситонных наноструктур приводит к увеличению квантового выхода рекомбинационной люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ в 10 раз (рис. 3) с одновременным увеличением ее времени затухания с 4 до 200 нс (рис. 3 (врезка)).

Поскольку рост квантового выхода люминесценции достигает 10 раз, а время затухания люминесценции возрастает в 50 раз, то изменяется как константа излучательной, так и безызлучательной люминесценции. Такая трансформация люминесцентных свойств КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ в рамках плекситонного взаимодействия может быть связана с эффектом Перселла, усложненного участием локализованных состояний в формировании кинетики затухания люминесценции. Рекомби-

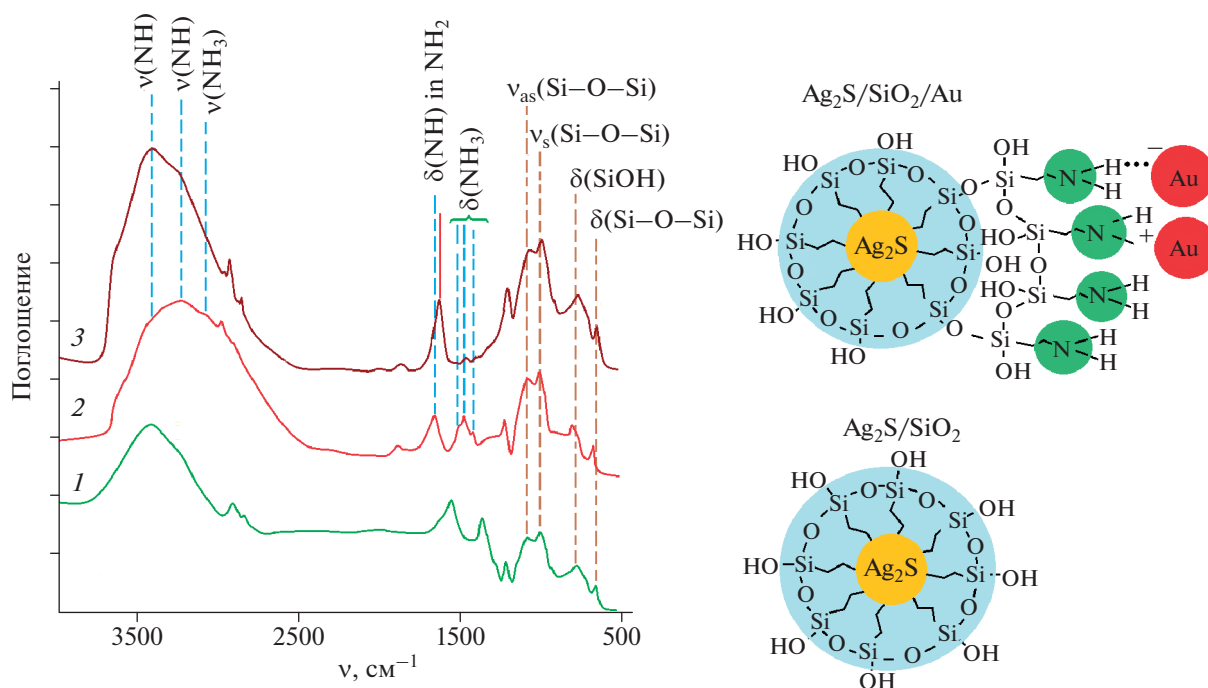


Рис. 2. ИК спектр поглощения коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (1), КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, дополнительно функционализированных аминогруппами АРТМС (2), КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{НЧ Au}$ (3).

национный характер свечения и дефектная структура интерфейсов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ предполагают влияние ближнего поля плазмонных НЧ Au на ловушки, участвующие в формировании кинетики затухания люминесценции. Таким образом, сам характер наблюдаемой люминесценции на-

рушает простую связь изменения ее квантового выхода и времени затухания при декорировании КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ мелкими плазмонными НЧ Au. Проявление плазмон-экситонного взаимодействия вероятно связано с эффектом Перселла, усложненного вкладом мелких ловушек в общую картину фотопроцессов, определяющих люминесценцию КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$.

Вопросы детализации механизмов влияния ближнего поля плазмонных НЧ Au на энергетические состояния структурно-примесных дефектов коллоидных КТ, и их вклад в излучательную рекомбинацию требуют отдельного подробного исследования и будут рассмотрены в следующих работах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-52-81005 ЕАПИ_Т).

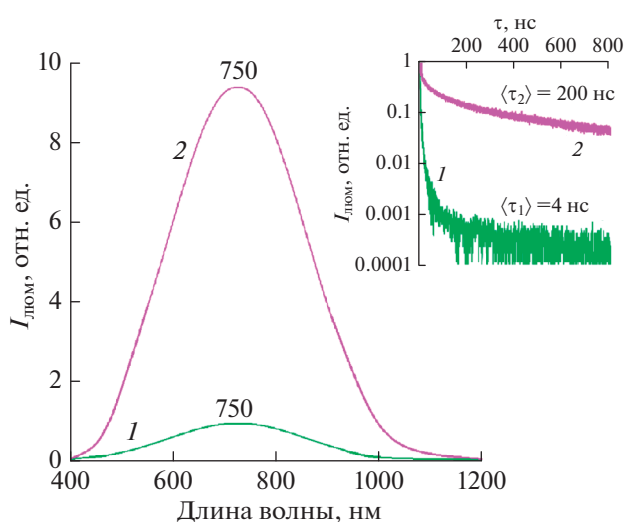


Рис. 3. Спектры люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ – 1 и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{Au}$ – 2. Кривые затухания люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ – 1 и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{Au}$ – 2 (врезка).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruiz D., del Rosal B., Acebrón M. et al. // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. No. 6. Art. No. 1604629.
2. Hu S., Ren Y., Wang Y. // J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 22.
3. Krivenkov V., Krivenkov V., Samokhvalov P. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 11. No. 19. Art. No. 8018.
4. Yang W.-X., Chen Ai-Xi, Huang Z., Lee R.-K. // Opt. Expr. 2015. V. 23. No. 10. Art. No. 13032.
5. Hafiz S.B., Scimeca M., Sahu A. et al. // Nano Converg. 2019. V. 6. No. 7. P. 1.

6. Шестериков А.В., Прохоров А.В. // Изв. РАН Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 413; *Shesterikov A.V., Prokhorov A.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 319.
7. *Chen K., Chou L.Y.T., Song F. et al.* // Nano Today. 2013. V. 8. No. 3. P. 228.
8. *Ji B., Giovanelli E., Habert B. et al.* // Nature Nanotechnol. 2015. V. 10. No. 2. P. 170.
9. *Brinson B.E., Lassiter J.B., Levin C.S. et al.* // Langmuir. 2008. V. 24. No. 24. Art. No. 14166.
10. *Jin Y., Gao X.* // Nature Nanotechnol. 2009. V. 4. No. 9. P. 571.
11. *Serrano I.C., Vazquez-Vazquez C., Adams A.M. et al.* // RSC Adv. 2013. V. 3. Art. No. 10691.
12. *Wang H., Brandl D.W., Nordlander P., Halas N.J.* // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. No. 1. P. 53.
13. Гревцева И.Г., Асланов С.В. // Изв. РАН Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 628; *Grevtseva I.G., Aslanov S.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 517.
14. *Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V.* // J. Luminescence. 2020. V. 227. Art. No. 117526.
15. *Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И. и др.* // Физ. и техн. полупроводников. 2015. Т. 49. № 3. С. 385; *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shatskikh T.S. et al.* // Semiconductors. 2015. V. 49. No. 3. P. 373.
16. *Grevtseva I., Ovchinnikov O., Smirnov M. et al.* // Opt. Express. 2022. V. 30. No. 4. P. 4668.
17. *Grevtseva I.G., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. et al.* // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 6525.
18. *Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Shatskikh T.S. et al.* // J. Lumin. 2014. V. 156. P. 212.
19. *van Leeuwen F.W.B., Cornelissen B., Caobelli F. et al.* // EJNMMI Radiopharm. Chem. 2017. V. 2. P. 15.
20. *Kryachko E.S., Remacle F.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. Art. No. 194305.

Formation of plasmon-exciton nanostructures at decoration of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ quantum dots by Au nanoparticles

I. G. Grevtseva^{a,*}, O. V. Ovchinnikov^a, M. S. Smirnov^a, S. A. Tikhomirov^b, A. N. Ponyavina^b,
Nguyen Thanh Binh^c, Pham Hong Minh^c, S. Yu. Turishchev^a, O. A. Chuvankova^a

^a Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia

^b Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus

^c Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

*e-mail: grevtseva_ig@inbox.ru

The spectroscopic substantiation of the formation of plexcitonic nanostructures at decorating the surface of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ quantum dots (QDs) by small Au nanoparticles (NPs) (2.0 ± 0.5 nm) has been performed. By IR spectroscopy the adsorption of Au NPs on the surface of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs that occurs through two mechanisms, depending on the charge state of the Au NP surface, was found. It is shown that the formation of such nanostructures leads to a tenfold increase in the luminescence quantum yield of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs.