

УДК 544.774.4:535.37

ВЛИЯНИЕ ДИТИОЛОВ НА МЕРЦАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InP@ZnS

© 2019 г. В. Ю. Гак^{a, b, *}, М. Г. Спирин^{a, b}, С. Б. Бричкин^{a, b}, В. Ф. Разумов^{a, b, c}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики
Российской академии наук

Россия 142432 Черноголовка, Московская обл., просп. акад. Семенова, 1

^bМосковский физико-технический институт (Государственный университет)

Россия 141701 Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9

^cМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

Россия 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 51

*E-mail: gak@phystech.edu

Поступила в редакцию 04.10.2018 г.

После доработки 04.10.2018 г.

Принята к публикации 04.10.2018 г.

Из анализа кривых затухания флуоресценции исследовано влияние 1,6-гександитиола, как дополнительного короткоцепочечного стабилизирующего лиганда, на мерцание флуоресценции полупроводниковых коллоидных квантовых точек InP@ZnS. Определена оптимальная доля 1,6-гександитиола в смеси. Также исследовано влияние толщины ZnS-оболочки и диаметра InP-ядра. Наблюдается корреляция этих зависимостей с аналогичными для квантового выхода люминесценции.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, фосфид индия, дитиолы, времена жизни люминесценции, мерцание флуоресценции

DOI: 10.1134/S0023119319010145

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковым коллоидным квантовым точкам присущ эффект мерцания флуоресценции [1–3] – спонтанный обратимый переход из излучательного состояния *on* в безызлучательное *off*. Кроме того, ККТ может находиться еще и в промежуточном *grey*-состоянии, когда при возбуждении излучается квант света, но с меньшей вероятностью, чем в состоянии *on* [4]. Мерцание является нежелательным явлением, снижающим эффективность ККТ и их ансамблей при практическом использовании. Предпринимается немало усилий, чтобы получить немерцающие ККТ. Основные из них направлены на то, чтобы затруднить выход заряда из ядра ККТ к ловушке на поверхности. Один из путей – это наращивание на ядре оболочки из широкозонного полупроводника [5, 6], чтобы создать потенциальный барьер на пути уходящего заряда. Второй путь – уменьшить количество ловушек с помощью пассивации поверхности оболочки стабилизирующими органическими лигандами.

В наибольшей мере эффект мерцания флуоресценции исследован на ККТ CdSe. Гораздо меньше данных имеется для ККТ фосфида ин-

дия, интерес к которому обусловлен, главным образом, их более низкой токсичностью. Другим их достоинством является узкая ширина запрещенной зоны (1.35 эВ при 300 К) и большой боровский радиус экситона (10.6 нм) [7, 8], что позволяет данным наночастицам демонстрировать более выраженный размерный эффект. Однако остается актуальной проблема получения ККТ с высоким и стабильным квантовым выходом люминесценции (Φ), а также узким распределением по размерам.

На спектрально-люминесцентные свойства ККТ InP@ZnS при этом воздействуют различные факторы – в частности, строение молекул алкантиолов, используемых в качестве прекурсоров серы для образования ZnS-оболочки, а также служащих дополнительными стабилизирующими лигандами [9]. В работе [10] было изучено влияние монотиолов с различной длиной углеродной цепи – 1-октантиола (ОТ) и 1-додекантиола (ДДТ) – на эффект мерцания флуоресценции ККТ InP@ZnS, и найдено оптимальное соотношение [ОТ] : [ДДТ], при котором достигается наиболее эффективное подавление мерцания флуоресценции. Влияние 1,6-гександитиола (ГДТ) в смеси с ДДТ, при различном соотношении [ГДТ] : [ДДТ] на стационар-

ные спектрально-люминесцентные характеристики ККТ InP@ZnS было исследовано в работе [11].

Целью данной работы является изучение влияния содержания гександитиола в смеси с додекантиолом, а также диаметра ядер и толщины оболочек, на спектрально-кинетические характеристики и, соответственно, на эффект мерцания флуоресценции ККТ InP@ZnS, и на связь этого эффекта с квантовым выходом флуоресценции ККТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ККТ InP@ZnS использовались следующие реактивы: хлорид индия(III) (99.995%, “Acros”), хлорид цинка (безводный, 98%, “Sigma-Aldrich”), олеиламин (80–90%, “Acros”), трис(диметиламино)фосфин (ТДМАФ, 97%, “Aldrich”), 1-октантиол (ОТ, $\geq 98.5\%$, “Aldrich”), 1-додекантиол (ДДТ, 98%, “Aldrich”), 1,6-гександитиол (ГДТ, $\geq 97\%$, “Fluka”), хлороформ (99.5%, “Sigma-Aldrich”), содержание амиленов 0.01–0.02%, толуол (99.99%, “Fisher Scientific”), метанол (марки “х. ч.”, “Химмед”).

InP-ядра получали согласно методики, подробно изложенной в [12]. Смесь InCl_3 , ZnCl_2 (по 0.9 ммоль) и олеиламина (15.2 ммоль) высушивали под вакуумом от следов воды, нагревали до 220°C в атмосфере аргона и добавляли ТДМАФ (1.4 ммоль). После образования ядер нужного размера для наращивания ZnS-оболочки в реакционную смесь вводили ДДТ или смесь ДДТ с дополнительным тиолом (ГДТ или ОТ). Общее количество тиолов (10.6 ммоль) во всех синтезах было постоянным. При этом рост ядер практически прекращался, их размер оценивали по спектральным данным, используя соотношение из [13]. Формирование оболочки осуществляли в течение 1–3 ч при температуре 200°C . Для завершения процесса смесь быстро охлаждали, подавая в рубашку реакционного сосуда воду, а при достижении 110°C в реактор добавляли 20 мл толуола. Для последующего использования полученные ККТ отмывали метанолом, осаждали на центрифуге (ОПн-3.02, 3000 мин^{-1}), высушивали, диспергировали в хлороформе и фильтровали через PTFE-мембраны с диаметром пор 450 нм.

Спектры поглощения исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC и оптоволоконном спектрометре Ocean Optics HR-2000. Спектры люминесценции регистрировали на оптоволоконном спектрофлуориметре Ocean Optics USB2000-FLG при возбуждении светом с длиной волны 400 нм. Кинетические кривые затухания люминесценции синтезированных ККТ записывались на времяразрешенном спектрофлуориметре PicoQuant FluoTime 200 в максимуме их спектральной полосы, в качестве источника возбуждения использовался лазер с

длиной волны $\lambda = 400$ нм и длительностью импульса $\tau_0 \approx 75$ пс. Расчет из этих кривых функции распределения (плотность вероятности распределения логарифма) времен жизни люминесценции $a(\tau)$ осуществлялся с помощью регуляризации Тихонова, с использованием теоремы О’Лири–Раста для оценки доверительных интервалов линейных функционалов от решений линейных обратных задач при условии неотрицательности решения, по методике, подробно изложенной в [14]. Все измерения проводились при комнатной температуре в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Наблюдаемые кинетические кривые затухания люминесценции ККТ не являются моноэкспоненциальными, а представляют собой суперпозицию большого числа экспонент в широком интервале характерных значений времен спада в диапазоне порядка 0.3–120 нс и аппроксимируются в виде:

$$I(t) = \int_0^{\infty} a(\tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau,$$

где $I(t)$ – кинетика спада люминесценции, $a(\tau)$ – плотность вероятности распределения логарифма характерного времени спада [15].

Для всех образцов распределение логарифма времени спада имеет мультимодальный характер. В распределении можно выделить основной широкий пик с максимумом при $\tau \sim 35\text{--}55$ нс и один или два пика с $\tau < 10$ нс. Как было отмечено в [10], такой вид распределения времен жизни люминесценции обусловлен эффектом мерцания флуоресценции ККТ и отражает распределение ККТ в *on-*, *off-* и *grey-* состояниях. Основной пик с τ_{max} соответствует собственному радиационному времени жизни, его уширение объясняется дисперсией размеров и индивидуального строения ККТ. Количественно мерцание можно охарактеризовать, в частности, соотношением высоты соответствующих максимумов $a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$ функции распределения времен.

На рис. 1 представлены функции $a(\tau)$ распределения времен жизни люминесценции ККТ InP@ZnS со средним диаметром ядра $d = 2.1$ нм, полученных в присутствии индивидуального ДДТ и смеси ДДТ и ГДТ при различных мольных соотношениях тиолов. В табл. 1 приведены соответствующие значения τ_{max} , соотношений $a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$ и квантового выхода ϕ [11] люминесценции для ККТ.

Из этих данных видно, что вклад долгоживущих состояний сначала увеличивается до оптимального значения при соотношении 1 : 7, а затем начинает уменьшаться, что хорошо коррелирует

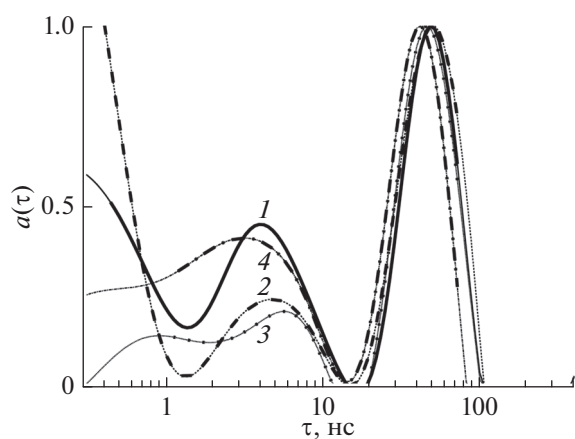


Рис. 1. Функции распределения времен жизни люминесценции ККТ InP@ZnS (диаметр ядра $d = 2.1$ нм), синтезированных в присутствии: 1 – ДДТ; 2 – [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 15; 3 – [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7; 4 – [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 3.

со значениями квантового выхода при различных мольных соотношениях ДДТ и ГДТ [11].

На рис. 2 представлены функции распределения времен жизни люминесценции ККТ, полученные в смеси ДДТ с ГДТ и ОТ при соотношении 1 : 7, а также 1 : 3 (из работы [10]), а в табл. 2 – соответствующие значения τ_{\max} , $a_{\text{off}}/a_{\text{on}}$ и квантовых выходов [10, 11] люминесценции.

Из этих данных следует, что при замене монотиола на дитиол при “оптимальном” соотношении 1 : 7 *off*- и *grey*-состояния в распределении подавляются более эффективно (при соотношении же 1 : 3 ситуация обратная), при этом квантовый выход люминесценции частиц с ГДТ значительно выше, чем в случае ОТ.

На рис. 3 приведены зависимости функций распределения времен жизни люминесценции от диаметра InP-ядер, а в табл. 3 – соответствующие значения τ_{\max} , $a_{\text{off}}/a_{\text{on}}$ и квантового выхода [11] люминесценции для частиц InP@ZnS, полученных при соотношении [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7.

Из этих рисунка и таблицы виден следующий эффект: наименьшие из исследуемых ядер ($d = 2.1$ – 2.2 нм) имеют максимальные значения ϕ и собственного радиационного времени τ_{\max} , а с увеличе-

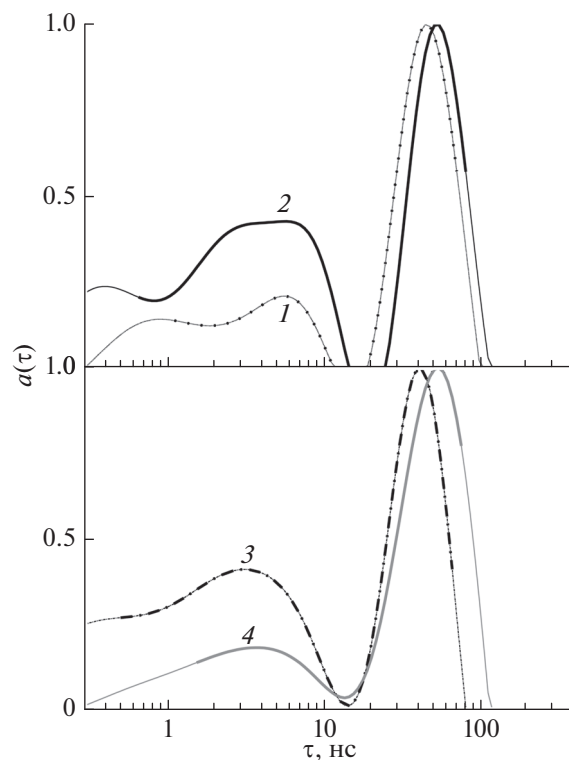


Рис. 2. Функции распределения времен жизни люминесценции ККТ InP@ZnS (диаметр ядра $d = 2.1$ нм), синтезированных в присутствии ДДТ в смеси с другими тиолами в соотношениях: 1 – [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7; 2 – [ОТ] : [ДДТ] = 1 : 7; 3 – [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 3; 4 – [ОТ] : [ДДТ] = 1 : 3 ([10]).

нием их диаметра квантовый выход люминесценции уменьшается, и максимум распределения τ_{\max} смещается в сторону меньших времен. При этом соотношение пиков, соответствующих *on*- и *grey*-состояниям ККТ (малых и больших времен в распределении) в максимуме люминесценции качественно одинаково для всех диаметров ядер.

На рис. 4 показано, как изменяется распределение времен жизни люминесценции, а в табл. 4 – квантовый выход [11] при [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7 в процессе формирования ZnS-оболочки на InP-ядрах различного диаметра.

Кривые распределения во всех случаях демонстрируют сходное поведение: в исследуемом рас-

Таблица 1. Положения радиационного пика распределения τ_{\max} , соотношения $a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$ и квантовые выходы люминесценции ϕ ККТ InP@ZnS с диаметром InP-ядра $d = 2.1$ нм, синтезированных при различных мольных соотношениях ДДТ и ГДТ

	[ГДТ] : [ДДТ]	τ_{\max} , нс	$a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$	ϕ ([11])
1	Только ДДТ	48 ± 3	0.45	0.71
2	1 : 15	52 ± 3	0.24	0.72
3	1 : 7	45 ± 3	0.21	0.95
4	1 : 3	42 ± 3	0.41	0.83

Таблица 2. Положения радиационного пика распределения τ_{\max} , соотношения $a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$ и квантовые выходы люминесценции ϕ ККТ InP@ZnS с диаметром InP-ядра $d = 2.1$ нм, синтезированных в присутствии ДДТ в смеси с другими тиолами

	[тиол]:[ДДТ]		τ_{\max} , нс	$a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$	ϕ
1	[ГДТ] : [ДДТ]	1 : 7	45 ± 3	0.21	0.95 [11]
2	[ОТ] : [ДДТ]	1 : 7	55 ± 3	0.43	0.51 [11]
3	[ГДТ] : [ДДТ]	1 : 3	42 ± 3	0.41	0.83 [11]
4	[ОТ] : [ДДТ]	1 : 3	55 ± 3	0.18	0.31 [10]

пределении с нарастанием оболочки планомерно снижается роль малых времен в распределении, т.е. увеличивается доля частиц в *on*-состоянии за счет *grey*-ККТ, что свидетельствует о том, что мерцание эффективно блокируется. Это поведение строго коррелирует с ростом квантового выхода в процессе наращивания оболочки.

ОБСУЖДЕНИЕ

Все обнаруженные в [11] закономерности квантового выхода люминесценции коррелируют с поведением соответствующих распределений времен жизни. Это означает, что повышение квантового выхода непосредственно связано с эффективностью подавления мерцания флуоресценции тем или иным путем. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при оптимальном соотношении [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7 на InP-ядрах со средним диаметром $d = 2.1$ нм можно достичь очень высокого значения квантового выхода люминесценции $\phi = 0.95$, т.е. почти все поверхностные дефекты оказываются заблокированными. Такие ККТ с высокой вероятностью не подвержены эффекту мерцания флуоресценции.

Как известно, тиолы являются не только прекурсорами серы, но и могут действовать как стаби-

лизирующие лиганды, связываясь с поверхностными ионами металла в ZnS-оболочке, причем молекулы, имеющие более длинный углеводородный хвост (ДДТ), лучше стабилизируют ККТ по сравнению с более коротким ОТ [9]. В то же время, в присутствии ОТ, молекулы которого более подвижны и успешно конкурируют с молекулами ДДТ за присоединение к поверхности, эффективнее подавляются дефекты на поверхности частиц [10], что приводит к подавлению мерцания и увеличению квантового выхода люминесценции.

Молекулы ГДТ еще короче и подвижнее, чем ОТ, и могут формировать более плотное покрытие поверхности лигандами, пассивируя большее

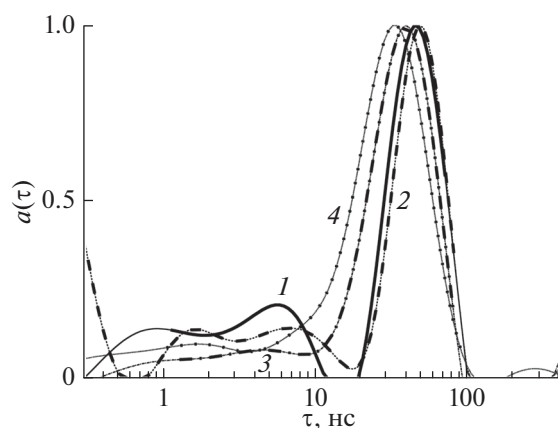


Рис. 3. Зависимость функций распределения времен жизни люминесценции ККТ InP@ZnS от диаметра ядра при соотношении [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7 : 1 – $d = 2.1$ нм, 2 – $d = 2.2$ нм, 3 – $d = 2.75$ нм, 4 – $d = 3.2$ нм.

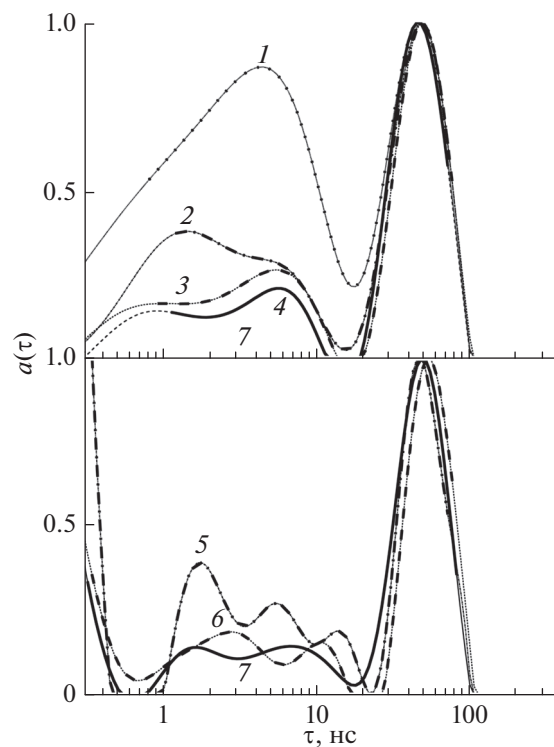


Рис. 4. Изменение функций распределения времен жизни люминесценции ККТ InP@ZnS в процессе роста оболочки при соотношении [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7 на ядрах различного диаметра: 1–4 – $d = 2.1$ нм; 5–7 – $d = 2.2$ нм. Время роста: 1 – 30 мин; 2, 5 – 60 мин; 3, 6 – 90 мин; 4, 7 – 150 мин.

Таблица 3. Зависимость положений радиационного пика распределения τ_{\max} , соотношений $a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$ и квантовых выходов люминесценции ϕ от диаметра InP-ядра d при соотношении [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7

	d , нм	τ_{\max} , нс	$a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$	ϕ ([11])
1	2.10	45 ± 3	0.21	0.95
2	2.20	48 ± 3	0.14	0.82
3	2.75	40 ± 3	0.08	0.71
4	3.20	33 ± 3	0.10	0.28

Таблица 4. Изменение положений радиационного пика распределения τ_{\max} , соотношений $a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$ и квантовых выходов люминесценции ϕ ККТ InP@ZnS в процессе роста ZnS-оболочки на InP-ядрах различного диаметра d ([ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7)

	d , нм	t , мин	τ_{\max} , нс	$a_{\text{grey}}/a_{\text{on}}$	ϕ ([11])
1	2.1	30	45 ± 3	0.87	0.25
2		60	48 ± 3	0.38	0.45
3		90	48 ± 3	0.26	0.71
4		150	45 ± 3	0.21	0.95
5	2.2	60	48 ± 3	0.39	0.45
6		90	55 ± 3	0.18	0.68
7		150	48 ± 3	0.14	0.82

количество дефектов. Кроме того, наличие двух тиольных групп, в принципе, позволяет одной и той же молекуле выполнять сразу две функции: быть поставщиком серы и стабилизирующим лигандом. Молекула же монотиола, отдав серу, более не может быть лигандом, и наоборот. Впрочем, стабилизирующая способность ГДТ не слишком высока – вероятнее всего, ГДТ взаимодействует с ККТ через одну тиольную группу [11]. Тем не менее, в [14] было показано, что данная молекула обладает достаточной гибкостью, чтобы связаться с поверхностью частицы, используя обе тиольные группы. Во всяком случае, такое взаимодействие нельзя полностью исключить. Поэтому можно предположить, что ГДТ более эффективно блокирует поверхностные дефекты, чем ОТ. Как известно [15], с ростом частиц увеличивается количество поверхностных дефектов, из-за чего их квантовый выход люминесценции уменьшается, что подтверждается данными, приведенными в табл. 3. Это указывает на увеличение доли незаблокированных дефектов на поверхности ККТ, возможно, из-за недостатка молекул ГДТ, и свидетельствует о том, что в таких условиях смесь [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7 уже не является оптимальной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что применение ди-тиолов позволяет целенаправленно управлять

спектрально-люминесцентными свойствами ККТ InP@ZnS. Определена оптимальная доля ГДТ для подавления мерцания флуоресценции: при соотношении [ГДТ] : [ДДТ] = 1 : 7 могут быть синтезированы наночастицы с квантовым выходом люминесценции до $\phi = 0.95$, при этом распределение времен жизни почти полностью смещается в сторону *on*-ККТ, а мерцание флуоресценции на всех длинах волн эффективно подавляется. Применение ГДТ, как более короткоцепочечного лиганда, содержащего дополнительную тиольную группу, расширяет возможности использования ККТ в функциональных материалах.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ государственной регистрации 01201361848) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по Программе повышения конкурентоспособности МФТИ “5–100” среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016–2020 гг. (Соглашение № 074-02-2018-286) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00756).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fernée M.J., Tamarat P., Lounis B.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 4. P. 1311.
2. *Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 12. С. 1297.
3. *Разумов В.Ф.* // Успехи физических наук. 2016. Т. 186. № 12. С. 1368.
4. *Tenne R., Teitelboim A., Rukenstein P., Dyshel M., Mokari T., Oron D.* // ACS Nano. 2013. V. 7. № 6. P. 5084.
5. *Mahler B., Spinicelli P., Buil S., Quelin X., Hermier J.-P., Dubertret B.* // Nature Mater. 2008. V. 7. № 8. P. 659.
6. *Chen Y., Vela J., Htoon H., Casson J.L., Werder D.J., Bussian D.A., Klimov V.I., Hollingsworth J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 15. P. 5026.
7. *Pavesi I., Piazza F., Rudra A., Carlin J. F., Plegems M.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 16. P. 9052.
8. *Anc M.J., Pickett N.L., Gresty N.C., Harris J.A., Mishra K.C.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2013. V. 2. P. 3071.
9. *Спирин М.Г., Трепалин В.В., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 67.
10. *Гак В.Ю., Товстун С.А., Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 126.
11. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 486.
12. *Mičić O.I., Ahrenkiel S.P., Nozik A.J.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. № 25. P. 4022.
13. *Товстун С.А.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 5. С. 345.
14. *Koole R., Luigjes B., Tachiya M., Pool R., Vlugt T. J. H., de Mello Donegá C., Meijerink A., Vanmaekelbergh D.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 30. P. 11208.
15. *Carrillo-Carrión C., Cárdenas S., Simonet B.M., Valcárcel M.* // Chem. Commun. 2009. № 35. P. 5214.