Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 2, с. 108 – 111

Оптические свойства квантовых точек со структурой "ядро–многослойная оболочка"

П. Линьков[+1)], *П. Самохвалов*[+], *К. Вохминцев*[+], *М. Звайгзне*[+], *В. А. Кривенков*[+], *И. Набиев*[*+]

[+]*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" (Московский инженерно-физический институт), 115522 Москва, Россия*

[*]*Laboratoire de Recherche en Nanosciences, LRN-EA4682, Université de Reims Champagne-Ardenne, 51100 Reims, France*

Поступила в редакцию 13 ноября 2018 г.
После переработки 21 ноября 2018 г.
Принята к публикации 22 ноября 2018 г.

В последнее десятилетие коллоидные полупроводниковые нанокристаллы "квантовые точки", не только стали предметом интенсивных фундаментальных исследований, но и приобрели важное практическое значение в фотовольтаике, оптоэлектронике и биомедицинских приложениях. Поиски путей увеличения квантового выхода фотолюминесценции квантовых точек, начавшись с простых подходов к нанесению на ядра CdSe защитных оболочек, например ZnS, привели в настоящий момент к разработке новых типов квантовых точек, отличающихся не только рекордно высокими коэффициентами экстинкции, но и высокими квантовыми выходами фотолюминесценции. В настоящей работе проанализированы оптические свойства квантовых точек со структурой "ядро–многослойная оболочка", специально разработанной для достижения максимально возможной локализации возбужденных носителей заряда внутри люминесцентных ядер, что позволило достичь величин квантового выхода фотолюминесценции, близких к 100 %. Были изготовлены образцы квантовых точек со структурой "ядро–многослойная оболочка" с толщиной оболочки от 3 до 7 монослоев, изучены изменения характеристик оптических переходов в таких квантовых точках в процессе увеличения числа слоев оболочки, и проанализировано влияние толщины оболочки на оптические свойства полученных квантовых точек. В частности, анализ времен жизни фотолюминесценции таких квантовых точек выявил возможность существования альтернативного механизма излучения квантовых точек "ядро–многослойная оболочка", основанного на замедленном переносе носителя заряда из возбужденного внешнего слоя оболочки CdS в ядро CdSe.

DOI: 10.1134/S0370274X19020085

1. Введение. В настоящее время коллоидные квантовые точки (КТ) широко и успешно применяются в оптоэлектронике [1], фотовольтаике [2, 3] и биомедицине [4–6]. В последнее десятилетие особые усилия были направлены на получение флуоресцентных наноматериалов с максимально возможными квантовыми выходами, близкими к 100 %. Один из наиболее перспективных подходов к изготовлению КТ с высоким квантовым выходом (КВ), подавленным эффектом мерцания (*blinking*) фотолюминесценции (ФЛ) и узкой полосой излучения был разработан в работе Chen et al. [7]. Ключевая характеристика подобных КТ – наличие у них толстой оболочки CdS, обеспечивающей достаточно надежное экранирование люминесцентных ядер CdSe от воздействия окружающей среды. Однако такие КТ плохо подходят для биомедицинских приложений, поскольку их физический размер относительно велик – обычно диаметр составляет более 10 нм – и, что более важно, они имеют кадмий-содержащую оболочку, которая может медленно растворяться в водной среде и выделять токсичные ионы Cd^{2+} в окружающую среду [8]. Как альтернатива КТ с толстой CdS оболочкой, нашей исследовательской группой была предложена структура КТ типа "ядро–многослойная оболочка (МО)" структуры CdSe/ZnS/CdS/ZnS [9–11]. Суть концепции создания КТ структуры "ядро–МО" состоит в надежной локализации носителей заряда в люминесцентном ядре CdSe за счет того, что толщина каждого слоя МО составляет точно один монослой (ML) соответствующего вещества; при этом условии и благодаря эффекту размерного квантования, потенциал локализации, создаваемый каждым слоем, оказывается максимальным. В то же время, из-за минимальной толщины каждого слоя оболочки, снижается также и напряжение на каждом интерфейсе между различными материалами. Ранее мы синтезировали КТ, отличающиеся размером ядра и обла-

1) e-mail: valinkov@gmail.com

дающие простейшей структурой неорганической МО (ZnS/CdS/ZnS) и сравнили их оптические свойства. В настоящей работе мы подробно проанализировали изменения оптических свойств КТ "ядро–МО", количество слоев в оболочке которых постепенно увеличивали от 3- до 7-ML.

2. Синтез КТ со структурой "ядро–МО". Образцы КТ синтезировали согласно опубликованной ранее методике [9], с использованием модифицированной процедуры SILAR (последовательная ионная адсорбция и реакция) [12]. Ядра – нанокристаллы CdSe – получали методом горячего впрыска; прекурсорами кадмия и селена служили гексациклофосфонат кадмия и триоктилфосфин-селенид (ТОФSe), соответственно. Холодный раствор ТОФSe в триоктилфосфине (общий объем – 2.5 мл) в двухкратном избытке относительно кадмия впрыскивали в горячий раствор прекурсора кадмия в 1-октадецене (ОД) при 240 °C, в атмосфере аргона, при интенсивном перемешивании. Реакцию проводили в течение 3 мин, после чего раствор быстро охлаждали до 80 °C потоком холодного воздуха. Диаметр таких ядер, измеренный с использованием TEM микроскопии (JEOL JEM-2100F) составил 2.45 ± 0.25 нм. После синтеза ядра CdSe выделяли из раствора с использованием метилацетата в качестве осадителя и очищали от остатков прекурсоров с помощью гель-проникающей хроматографии [13]. Для проведения последней процедуры, в качестве стационарной фазы использовали мелкогранулированный носитель из сшитого полистирола (SX-1, BIO-RAD), а в качестве элюента – толуол. После очистки ядра CdSe обрабатывали олеиламином (ОЛА) и $NaBH_4$ для удаления прочно связанных с поверхностью нанокристаллов CdSe гексадецилфосфонатных лигандов, и их замены на молекулы ОЛА. Ранее нами было установлено, что это процедура необходима для роста многокомпонентных оболочек с воспроизводимыми параметрами, поскольку присутствие гексадецилфосфонатных лигандов на поверхности нанокристаллов препятствует адсорбции компонентов оболочки и приводит к росту неоднородной оболочки. После такой подготовки ядра CdSe растворяли в толуоле; аликвоту, содержащую 100 нмоль ядер [14], переносили в раствор для осаждения оболочки, и добавляли смесь 3 мл ОД и 3 мл ОЛА. Перед осаждением оболочек, количества прекурсоров металла и серы, необходимые для получения каждого ML оболочки, рассчитывали по методу SILAR и уменьшали на 30 %, что обуславливается уточненной моделью роста кристалла, учитывающей его огранку, на основе TEM- микрофотографий [9]. Наращивание слоев оболочки проводили при 170 °C с использованием разработанной нами установки для программируемой инжекции в раствор заданных количеств прекурсоров. Между инжекциями прекурсоров делали 10-минутный перерыв, чтобы дать возможность реагентам адсорбироваться на поверхность нанокристаллов и прореагировать с ней. После инжекции последней порции прекурсоров, реакционную смесь выдерживали при высокой температуре еще 10 мин, после чего реакцию останавливали быстрым охлаждением. Когда температура реакционной смеси опускалась ниже 60 °C, полученные КТ осаждали метилацетатом, а затем дважды очищали с использованием гексана и метилацетата как растворителя и коагулянта, соответственно. Очищенные КТ растворяли в гексане и хранили в темноте до момента использования.

3. Инструментальные методы. Спектры поглощения и ФЛ регистрировали, соответственно, на спектрофотометре Agilent Cary 60 и спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse. Аликвоты реакционной смеси разбавляли гексаном; измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм. Квантовый выход ФЛ измеряли методом сравнения, используя в качестве эталонного красителя Родамин 6Ж (раствор в метаноле с оптической плотностью ниже 0.1 на длине волны 500 нм). Для расчетов квантового выхода ФЛ применяли поправку на показатель преломления среды рабочего образца и красителя [11]. Кинетику люминесценции измеряли с использованием второй гармоники YAG:Nd^{3+} лазера с шириной импульса 350 пс и частотой повторения импульсов 50 Гц в качестве источника возбуждения, и фотоумножителя Hamamatsu в качестве детектора.

4. Результаты и обсуждение. На рисунке 1а приведены схематические изображения КТ со структурой "ядро–МО", использованные в настоящей работе. Как видно из рис. 1а, простейшие КТ этого типа с оболочкой в 3-ML состоят из ядра CdSe диаметром 2.3 нм, покрытого последовательно слоями ZnS, CdS и ZnS толщиной ровно в 1-ML каждый. Такая специфическая структура оболочки создает ступенчатый энергетический потенциал, который формирует высокий потенциальный барьер для электронов и дырок и способствует усиленной локализации возбужденных носителей заряда внутри люминесцентных ядер CdSe, благодаря чему позволяет достичь квантовый выход ФЛ, близкий к 100 % [9]. КТ "ядро–МО" с оболочками толщиной 5- и 7-ML представляют собой дальнейшее развитие 3-ML оболочки, к которой добавлены одна или две пары слоев CdS/ZnS. Вследствие этого, локализация носителей заряда внутри ядер КТ с 5- и 7-ML оболочками становится еще

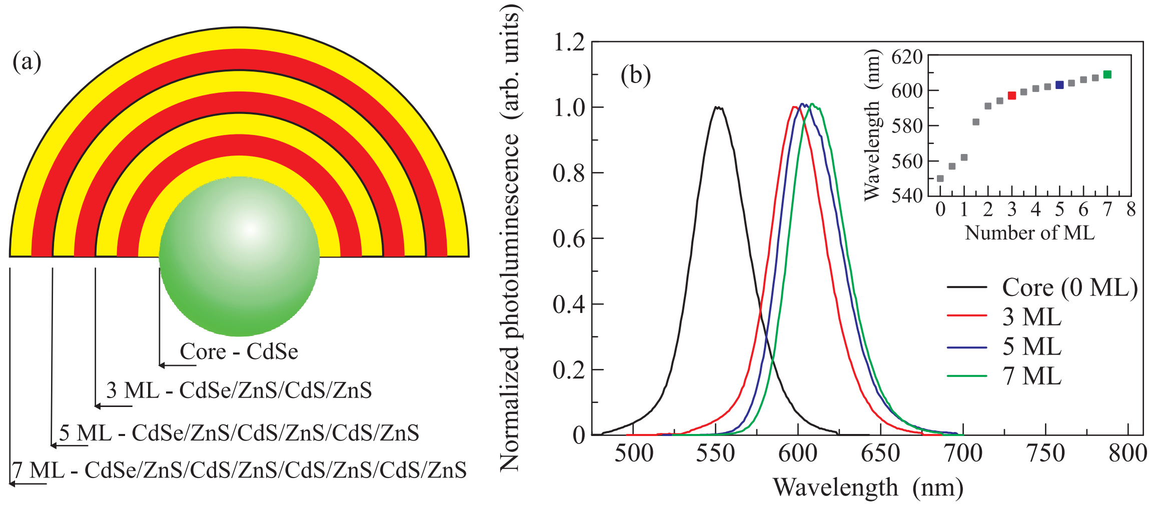

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Строение КТ со структурой “ядро–МО”; core – ядро без оболочки; ML – монослой оболочки; (b) – спектры ФЛ в процессе синтеза КТ с различной толщиной оболочки; на вставке панели (b) – динамика изменения положения максимумов данных спектров ФЛ

сильнее, чем в КТ с 3-ML оболочкой. Это происходит не только за счет высоких потенциальных барьеров каждого монослоя, но и из-за большей общей толщины барьера, создаваемого всей оболочкой. В ходе синтеза КТ со структурой “ядро–МО”, наращивание первого промежуточного слоя CdS привело к заметному красному сдвигу максимумов поглощения и ФЛ (рис. 1b), что говорит о проникновении волновых функций экситона из ядра в область оболочки. С другой стороны, при синтезе КТ с 5- и 7-ML оболочками, осаждение второго и третьего промежуточных слоев CdS не приводило к значимому красному сдвигу ни полосы поглощения, ни полосы ФЛ, как видно из рис. 1b. Этот факт можно объяснить, предположив, что волновые функции экситонов полностью локализованы лишь во внутреннем пространстве первых слоев многослойной оболочки, т.е. в пределах первых трех слоев ZnS–CdS–ZnS.

Спектры поглощения КТ со структурой “ядро–МО” представлены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, интенсивность поглощения (рис. 2a) при энергиях фотонов более 2.5 эВ постепенно возрастает при увеличении числа монослоев в оболочке от 3- до 7-ML. Это можно объяснить тем фактом, что добавочные, относительно 3-ML-структуры, слои CdS характеризуются интенсивным поглощением на длинах волн короче соответствующих запрещенной зоне объемного CdS (2.5 эВ). С другой стороны, профили поглощения всех КТ “ядро–МО” на длинах волн, больших 500 нм, – практически одинаковы. Эти данные служат еще одним доказательством локализации волновой функции экситона в пределах первых 3 внутренних монослоев оболочек КТ, имеющих суммарно 5- и 7-ML, и дополнительно подтверждают, что в наших образцах КТ действительно была успешно сформирована многокомпонентная структура оболочки.

Изучение кинетики ФЛ полученных образцов (рис. 2b) выявило еще одну важную характеристику КТ со структурой “ядро–МО”: образец с 3-ML оболочкой демонстрирует моноэкспоненциальную кинетику затухания ФЛ со временем жизни 24 нс при возбуждении на длине волны 532 нм. Кривые затухания ФЛ образцов КТ с 5- и 7-ML оболочками, при возбуждении на этой длине волны, также можно аппроксимировать моноэкспоненциальными функциями со временем жизни 29 и 32 нс соответственно, но при этом, в случае КТ с 7-ML оболочкой, кривая кинетики имеет более сложную структуру, в частности длинный “хвост” долго не затухающей ФЛ (рис. 3). Хотя КТ с 5- и 7-ML оболочками характеризуются более длительным временем жизни ФЛ, было обнаружено, что их квантовый выход ФЛ составляет 90 и 82 % соответственно, и имеет меньшую величину, чем таковая у КТ с 3-ML оболочкой (100 % отн. Родамина 6Ж). Такие различия в кинетике ФЛ и величинах КВ можно объяснить существованием альтернативного механизма возбуждения в КТ с толстой многослойной оболочкой. Мы предполагаем, что это может быть или возбуждение ядра CdSe за счет ферстеровского резонансного переноса энергии (ФРПЭ) внутри КТ при первичном поглощении фотона одним из внешних слоев оболочки CdS, или прямой замедленный перенос возбужденных носителей заря-

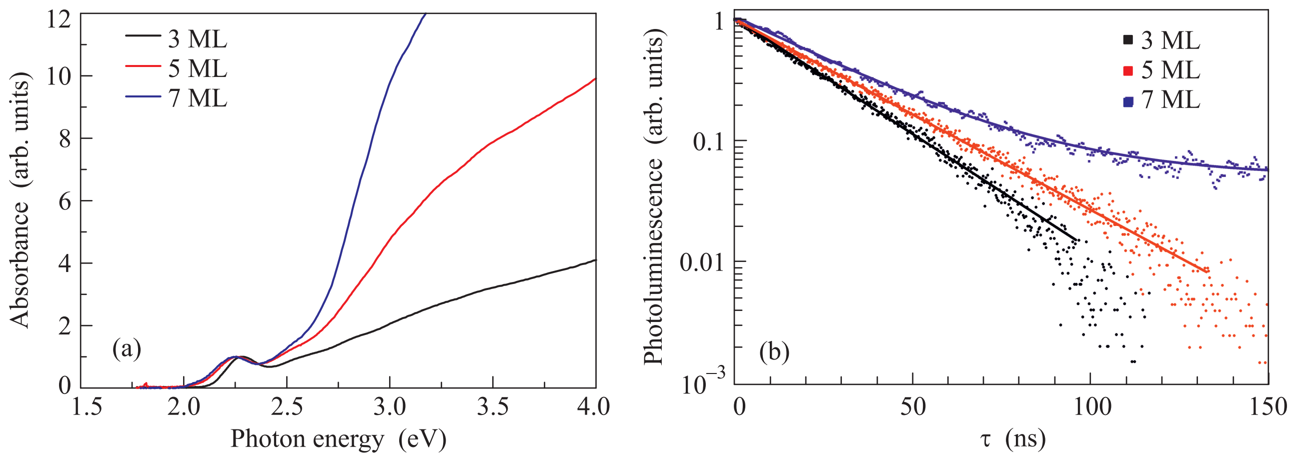

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры поглощения (a) и кинетика ФЛ (b) КТ со структурой “ядро–МО” с разным числом монослоев (ML): 3-ML (черная линия), 5-ML (красная линия) и 7-ML (синяя линия)

дов из таких внешних слоев в люминесцентное ядро CdSe. Поскольку для ФРПЭ характерно относительно короткое время жизни, составляющее обычно порядок нескольких наносекунд [12], второй из возможных механизмов долгоживущей ФЛ, связанный с переносом заряда, можно рассматривать как наиболее вероятный.

5. Заключение. В настоящей работе мы синтезировали и исследовали КТ, состоящие из ядра CdSe и многослойной оболочки толщиной в 3-, 5- и 7-ML. Хотя все три типа КТ имеют сходные оптические свойства, различия в кинетике ФЛ между КТ с 7-ML оболочкой и КТ с 3- и 5-ML оболочками позволяют предположить существование альтернативного механизма возбуждения ФЛ у КТ с 7-ML оболочкой. Мы предполагаем, что наиболее вероятное объяснение наблюдаемой ФЛ с долгим временем жизни у этих КТ – это перенос носителей заряда внутри КТ от возбужденного внешнего слоя оболочки CdS в ядро КТ, где локализованы волновые функции экситонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 16-34-60253 мол_а_дк).

1. A. A. Chistyakov, M. A. Zvaigzne, V. R. Nikitenko, A. R. Tameev, I. L. Martynov, and O. V. Prezhdo, J. Phys. Chem. Lett. **8**, 4129 (2017).
2. S. Dayneko, P. Linkov, I. Martynov, A. Tameev, M. Tedoradze, P. Samokhvalov, I. Nabiev, and A. Chistyakov, Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures **79**, 206 (2016).
3. M. Zvaigzne, I. Martynov, P. Samokhvalov, K. Mochalov, and A. Chistyakov, Phys. Procedia. **73**, 150 (2015).
4. V. A. Krivenkov, D. O. Solovyeva, P. S. Samokhvalov, R. S. Grinevich, K. I. Brazhnik, G. E. Kotkovskii, E. P. Lukashev, and A. A. Chistyakov, Laser Phys. Lett. **11**, 115601 (2014).
5. P. Theer, M. T. Hasan, and W. Denk, Opt. Lett. **28**, 1022 (2003).
6. P. A. Linkov, K. V. Vokhmintcev, P. S. Samokhvalov, M. Laronze-Cochard, J. Sapi, and I. R. Nabiev, JETP Lett. **107**, 233 (2018).
7. O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, and M. G. Bawendi, Nat. Mater. **12**, 445 (2013).
8. N. Chen, Y. He, Y. Su, X. Li, Q. Huang, H. Wang, X. Zhang, R. Tai, and C. Fan, Biomaterials **33**, 1238 (2012).
9. P. Samokhvalov, P. Linkov, J. Michel, M. Molinari, and I. Nabiev, Colloid. Nanopart. Biomed. Appl. Proceed. SPIE **8955**, 89550S (2014).
10. P. Linkov, V. Krivenkov, I. Nabiev, and P. Samokhvalov, Mater. Today Proc. **3**, 104 (2016).
11. S. Dayneko, D. Lypenko, P. Linkov, N. Sannikova, P. Samokhvalov, V. Nikitenko, and A. Chistyakov, Mater. Today Proc. **3**, 211 (2016).
12. J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, and X. Peng, J. Am. Chem. Soc. **125**, 12567 (2003).
13. M. Wang, G. R. Bardajee, S. Kumar, M. Nitz, G. D. Scholes, and M. A. Winnik, J. Chromatogr. A **1216**, 5011 (2009).
14. J. Jasieniak, L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney, and M. Califano, J. Phys. Chem. C. **113**, 19468 (2009).