

Концентрационное тушение флуоресценции коллоидных квантовых точек сульфида кадмия

© С.В. Ремпель^{1,2}, А.А. Подкорытова¹, А.А. Ремпель^{1,2}

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: svetlana_rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2013 г.)

Исследовано влияние концентрации наночастиц сульфида кадмия в коллоидном водном растворе на его оптические свойства. На основе спектров оптической абсорбции растворов с разной концентрацией рассчитана ширина запрещенной зоны наночастиц сульфида кадмия. Она совпадает для всех образцов независимо от их концентрации и составляет 2.63 eV. Обнаружено, что интенсивность флуоресценции существенно зависит от концентрации раствора. В области длин волн от 665 до 720 nm интенсивность флуоресценции значительно уменьшается при увеличении концентрации свыше 3.25 mM. Эта величина концентрации является порогом концентрационного тушения для наночастиц CdS.

Работа поддержана РФФИ (проект № 11-03-00257) и Правительством Свердловской области (проект РФФИ–Урал № 13-04-96069).

1. Введение

В настоящее время хорошо изучены механизмы фотопереходов, отвечающие за основные рекомбинационные полосы свечения в спектрах кристаллов соединений $A^{II}B^{IV}$. Кроме того, достаточно подробно исследована люминесценция монокристаллов и нанокристаллов CdS при низкой температуре [1]. В то же время роль собственных дефектов, вакансий, атомов в нерегулярных позициях, искажения атомных плоскостей и т.п. в образовании новых центров свечения изучена мало. Все более широкое применение наноматериалов и появление значительного числа новых методов синтеза приводит к необходимости подробного изучения влияния указанных структурных дефектов на фотолюминесцентные свойства. Активное внедрение квантовых точек, в качестве которых используются наночастицы соединений $A^{II}B^{IV}$, в технике, биологии и медицине [2] требует разработки новых методов направленного синтеза. Очевидно, что способ получения наночастиц и матрица, в которой они синтезируются, приводят к различиям не только в размерах, но и в свойствах. Эти различия определяются внутриобъемными и поверхностными дефектами, типом структурной модификации. Так, в работе [3] показано, что структура нанокристаллического CdS является неупорядоченной, в то время как традиционно для этого материала рассматривают две структурные модификации: вюрцитную и сфалеритную. Авторы работ [4–6] обнаружили, что существование одновременно двух структурных модификаций, фазовый переход между ними, а также неупорядоченная структура влияют на оптические спектры CdS. Наночастицы CdS, синтезированные в виде коллоидных растворов, имеют в запрещенной зоне дополнительные уровни (по сравнению, например, с

наночастицами CdS в стекле), связанные с вакансиями атомов серы, кадмия и межузельными атомами серы [7]. Концентрация наночастиц как в композитах, так и в коллоидных растворах также оказывает влияние на спектр флуоресценции вплоть до его смещения в длинноволновую область. В работе [8] обнаружено, что увеличение концентрации сульфидов в растворе свыше 5 mM приводит к выпадению осадка даже в присутствии стабилизаторов. Авторами работы [9] описан метод получения стабильных водных коллоидных растворов наночастиц CdS до концентрации CdS около 15 mM. В настоящей работе исследовались стабильные водные растворы с начальной концентрацией CdS, равной 12.5 mM.

2. Результаты эксперимента

Изучены оптические свойства коллоидных наночастиц CdS, полученных методом химической конденсации в водном растворе. Кроме того, исследованы спектры флуоресценции растворов с разной концентрацией CdS.

Образцы готовились методом, описанным в работе [9]. Раствор представлял собой прозрачную жидкость яркого желто-зеленого цвета и не образовывал осадка в течение длительного времени (не менее одного года). В качестве источника ионов кадмия использовался водный раствор хлорида кадмия с концентрацией $C_{CdCl_2} = 50$ mM. Источником ионов серы служил водный раствор сульфида натрия с концентрацией $C_{Na_2S} = 50$ mM. Для того чтобы предотвратить выпадение осадка и коагуляцию коллоидных частиц, использовался водный раствор натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) с концентрацией $C_{Na_2H_2Y} = 50$ mM. Исходная концентрация CdS в растворе составляла 12.5 mM. По дан-

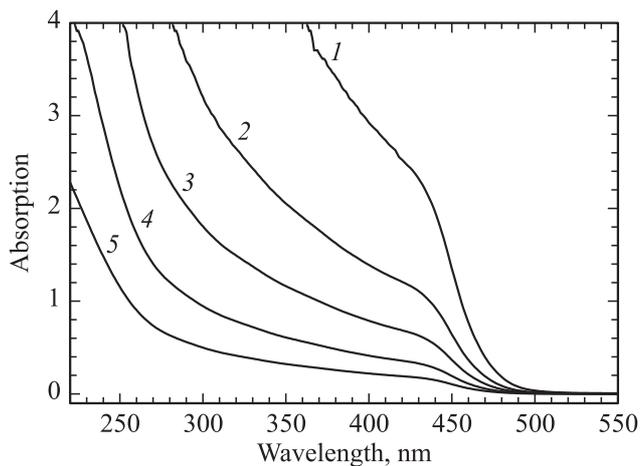


Рис. 1. Оптическая абсорбция растворов CdS с различными концентрациями. 1 — концентрация CdS равна 12.5 mM, 2–5 — раствор разбавлен в 2, 4, 8, 16 раз соответственно.

ным [4] размер наночастиц, получаемых таким методом, составлял менее 10 nm. После синтеза готовый раствор разбавлялся в 2, 4, 8 и 16 раз. Для всех приготовленных растворов были получены спектры оптической абсорбции и флуоресценции. Дополнительно был синтезирован образец с концентрацией 3.12 mM, приблизительно соответствующей разбавлению в 4 раза. Показано, что оптические свойства одинаковы для образца, разбавленного до данной концентрации, и для образца, изначально синтезированного с этой концентрацией.

Оптическая абсорбция раствора измерялась с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-2401PC фирмы Shimadzu в видимой и ультрафиолетовой области спектра от 190 до 900 nm. Двумя лучами указанного диапазона облучались две кварцевые кюветы. Первая содержала раствор CdS, вторая (кювета сравнения) — дисперсионную среду, т.е. воду.

На рис. 1 представлены спектры оптической абсорбции раствора с эталонной концентрацией и растворов, разбавленных в 2, 4, 8 и 16 раз. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации раствора возрастает крутизна подъема первой ступени кривой поглощения. По полученным данным рассчитаны значения ширины запрещенной зоны наночастиц CdS в растворах с различными концентрациями. При изменении содержания наночастиц CdS в коллоидном растворе значение E_g полупроводника остается постоянным и равным 2.63 eV. Рассчитанное значение превышает значение E_g зоны для монокристалла (2.4 eV) и подтверждает существование размерного квантового эффекта (синий сдвиг).

Флуоресценция стабильного водного раствора CdS исследовалась с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse. Раствор облучался УФ-излучением с длиной волны 360 nm. Спектры флуоресценции образцов с разной концентрацией CdS представлены на рис. 2.

В спектрах флуоресценции растворов наблюдается несколько пиков: два широких интенсивных в оранжево-

красной области спектра с максимумами 665 и 720 nm и менее интенсивный широкий пик на длине волны 465 nm. Кроме того, в спектре наиболее концентрированного раствора наблюдается пик на длине волны 486 nm, связанный с аннигиляцией экситонов. По мере увеличения содержания воды растет интенсивность широкого пика в области от 460 до 500 nm, а пик малой интенсивности становится невидимым. При увеличении концентрации CdS в растворе интенсивность пика флуоресценции на длине волны 465 nm (рис. 3) снижается, а при разбавлении раствора водой увеличивается.

Известно [10], что в воде всегда присутствуют некоторые растворенные органические вещества. В частности, гуминовые соединения флуоресцируют в области от 400 до 450 nm. Пик при 486 nm, наблюдаемый в растворе с максимальной концентрацией CdS (12.5 mM), при добавлении воды становится невидимым из-за возрастания интенсивности флуоресценции от оставшихся в дистиллированной воде растворенных органических веществ, усиленной, возможно, ЭДТА и другими ионами.

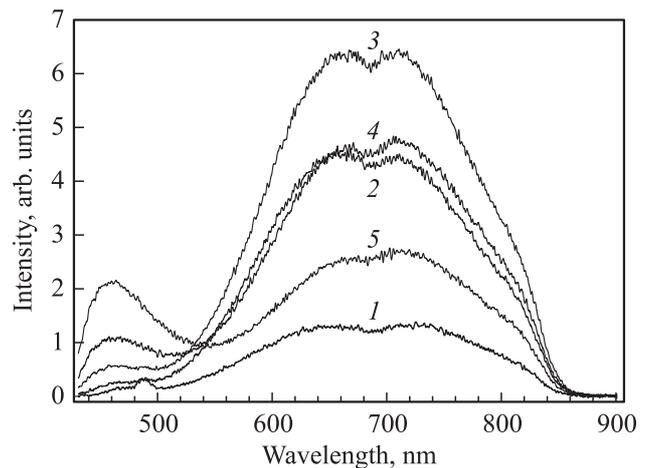


Рис. 2. Изменение интенсивности флуоресценции в зависимости от концентрации наночастиц CdS. Длина волны возбуждения 360 nm. 1 — спектр эмиссии при возбуждении раствора с максимальной концентрацией частиц CdS (12.5 mM), 2–5 — раствор разбавлен в 2, 4, 8, 16 раз соответственно.

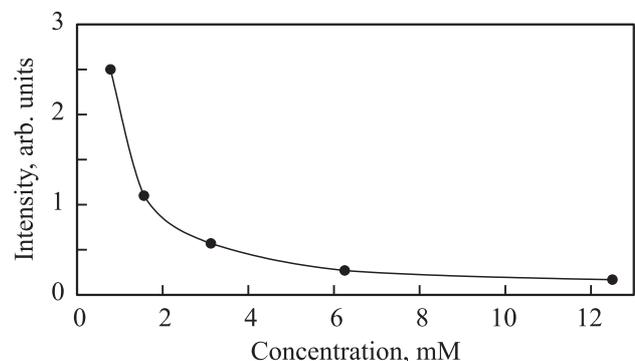


Рис. 3. Уменьшение интенсивности флуоресценции на длине волны эмиссии 465 nm происходящее при увеличении содержания наночастиц CdS в растворе.

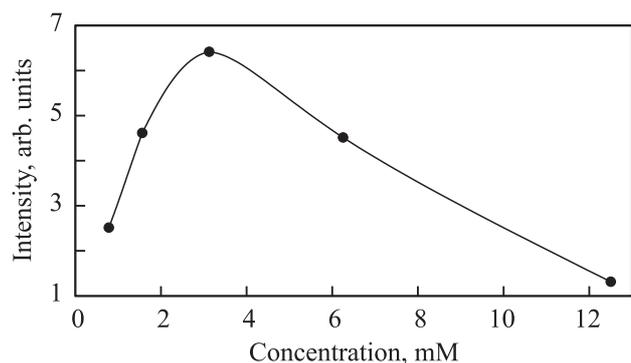


Рис. 4. Изменение интенсивности флуоресценции на длине волны эмиссии 665 nm, происходящее при увеличении содержания наночастиц CdS в растворе.

Иначе проявляются флуоресцентные свойства наночастиц CdS в области длин волн эмиссии от 600 до 800 nm. Поведение широких пиков с максимумами на 665 и 720 nm в зависимости от концентрации раствора одинаково. На рис. 4 представлено изменение интенсивности флуоресценции на длине волны эмиссии 665 nm при увеличении содержания CdS в растворе. Раствор с максимальной концентрацией CdS проявляет наименьшую интенсивность флуоресценции. Наибольшей интенсивностью в этом диапазоне длин волн обладает раствор, разбавленный в 4 раза. Для растворов, разбавленных в 8 и 16 раз, интенсивность флуоресценции существенно снижается.

3. Обсуждение результатов

Все наблюдаемые в спектре флуоресценции полосы имеют значительную ширину, объясняемую флуоресценцией из глубоких центров, связанных с атомными дефектами V_S , V_{Cd} , и I_S [7]. Для таких центров характерно сильное электрон-фононное взаимодействие. Кроме того, в подобном растворе существует дисперсия частиц по размерам [4], что может дать дополнительный вклад в ширину линий.

Рассчитанная на основе спектров оптической абсорбции ширина запрещенной зоны одинакова для всех концентраций, превышает значения для монокристалла и составляет 2.63 eV. Таким образом, размер наночастиц с изменением концентрации не меняется. При увеличении концентрации также не происходит их роста.

Поведение зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации немонотонно (рис. 4). При увеличении концентрации от 0.78 до 3.12 mM интенсивность пиков 665 и 720 nm быстро возрастает, достигает максимального значения при 3.12 mM, а затем убывает вплоть до значения концентрации, соответствующего исходному коллоидному раствору CdS. При концентрациях выше 3.12 mM наблюдается явление тушения флуоресценции. Таким образом, обнаружено, что наибольшей

интенсивностью флуоресценции обладает коллоидный раствор с концентрацией CdS, равной 3.12 mM. Следует отметить, что в работах по практическому применению наночастиц CdS для изучения структуры биологических клеток [2] именно такая концентрация отмечается как оптимальная.

Авторы [11], изучавшие полимерные композиты с наночастицами CdS в широком диапазоне концентраций (вплоть до 40%), обнаружили, что вблизи порога концентрационного тушения происходит только тушение флуоресценции. При больших послепороговых концентрациях CdS в полимерных композитах наблюдается смещение пика флуоресценции и края оптического поглощения в длинноволновую область (красное смещение). Такое смещение авторы [11] объясняют образованием укрупненных частиц за счет агрегации.

Для исследованных в настоящей работе коллоидных наночастиц CdS отмечается значительное тушение флуоресценции для концентраций больше 1/4 исходной, т.е. более 3.12 mM. Вместе с тем не наблюдается изменения ширины запрещенной зоны и сдвига края поглощения. Это позволяет сделать вывод, что указанное значение концентрации находится вблизи порога концентрационного тушения, причем превышение этого порога в 4 раза (12.5 mM) еще не приводит к изменению ширины запрещенной зоны. Спектральный сдвиг флуоресценции в результате агрегации наночастиц не наблюдается, т.е. еще не достигаются такие высокие концентрации, которые могут привести к красному смещению.

Уменьшение интенсивности флуоресценции при увеличении концентрации относится к группе эффектов, называемых концентрационным тушением. При увеличении концентрации флуоресцирующих центров возбуждения электронной подсистемы начинают мигрировать по ансамблю центров свечения. Резонансная передача энергии от одного центра свечения к другому происходит до тех пор, пока эта энергия не будет перехвачена центром тушения. В исследованных наночастицах отсутствуют внедренные примеси, способные стать тушителями, поэтому центры тушения могут быть связаны только с собственными дефектами. При увеличении концентрации наночастиц увеличивается вероятность их сближения на расстояния, необходимые для передачи энергии возбуждения за счет дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия. По данным [12] концентрационное тушение может иметь место и в отсутствие акцепторов — примесей, тогда имеет место самотушение. Таким образом, в исследованных растворах наночастиц CdS наблюдается именно самотушение. При увеличении концентрации наночастиц увеличивается количество центров тушения, связанных с собственными дефектами, и возрастает вероятность безызлучательного распада возбуждения.

Известно, что концентрационное тушение флуоресценции может происходить за счет реализации нескольких механизмов. Исходя из накопленных экспериментальных данных [3,4,6,13] можно сделать некоторые

предположения о конкретном механизме тушения, наблюдаемого в растворах CdS. В наночастицах CdS, синтезированных в настоящей работе, ловушками возбуждений могут являться собственные дефекты, связанные с неупорядоченной структурой, различными зарядовыми состояниями вакансии Cd, искажение кристаллической решетки ян-теллеровского типа, образование пар Френкеля. Тушение осуществляется в процессе кросс-релаксации, посредством которой возбуждение делится надвое между двумя взаимодействующими донорами. Этот процесс возможен лишь тогда, когда в энергетическом спектре доноров находится глубокий промежуточный уровень. Именно такие уровни и образуются благодаря перечисленным дефектам в коллоидных наночастицах CdS [7]. В разбавленных растворах предпочтение отдается прыжковому механизму тушения [12], самогашение может быть статическим либо миграционно-ускоренным. Второе характерно для умеренных концентраций, что имеет место в рассматриваемом случае. Вопрос о самогашении флуоресценции наночастиц CdS в растворе обсуждался в работе [8]. Авторы рассматривали вопрос о статическом тушении с малой и аномально большой сферой самогашения. Показано, что зависимость степени тушения I_0/I от концентрации линейна, это свидетельствует о малости объема сферы самогашения по сравнению с размером флуорофора (I_0 — интенсивность свечения сильно разбавленного раствора в отсутствие тушения, I — интенсивность свечения раствора с данной концентрацией). Зависимость, обнаруженная в настоящей работе, не является линейной. Однако этот факт свидетельствует не о существенной величине сферы тушения, а о том, что тушение является миграционно-ускоренным, а не статическим.

Авторы работы [7] отмечают, что в коллоидных растворах труднее наблюдать эмиссию свободных экситонов из-за наличия большого количества дефектов, таких как V_S , V_{Cd} , I_S , и поверхностных состояний. По-видимому, именно этим фактом можно объяснить небольшую интенсивность и иное поведение пика в области от 480 до 500 nm в зависимости от концентрации.

4. Заключение

Установлено, что при разбавлении исходного раствора наночастиц CdS не происходит изменения ширины запрещенной зоны. Увеличение концентрации CdS в пределах от 0.78 до 12.5 mM не влияет на ширину запрещенной зоны и размер наночастиц. Обнаружен эффект концентрационного тушения флуоресценции коллоидного водного раствора при концентрации CdS более 3.12 mM. Динамика изменения интенсивности флуоресценции в зависимости от концентрации позволяет отнести эту концентрацию к порогу концентрационного тушения. Об этом свидетельствуют и работы по применению указанного раствора для изучения биологических клеток. Ве-

роятнее всего, наблюдаемое концентрационное тушение флуоресценции наночастиц CdS в водном коллоидном растворе является миграционно-ускоренным самогашением, проходящим посредством прыжкового механизма.

Авторы благодарны Н.С. Кожевниковой за помощь в проведении синтеза растворов наночастиц сульфида кадмия.

Список литературы

- [1] А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, М.Г. Иванов, Ал.Л. Эфрос. ФТТ **31**, 8, 192 (1989).
- [2] С.В. Ремпель, Н.С. Кожевникова, Н.Н. Александрова, А.А. Ремпель. Неорган. материалы **47**, 3, 271 (2011).
- [3] A. Rempel, A. Magerl. Acta Cryst. A **66**, 479 (2010).
- [4] С.В. Ремпель, А.А. Разводов, М.С. Небогатиков, Е.В. Шишкина, В.Я. Шур, А.А. Ремпель. ФТТ **55**, 3, 567 (2013).
- [5] Н.Г. Пивсен, Л.Г. Щербак, П.И. Фейчук, С.М. Каличук, С.Г. Крылюк, Д.В. Корбутяг. Конденсированные среды и межфазные границы **8**, 4, 315. (2006).
- [6] R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, G. Torres-Delgado. Appl. Phys. A **73**, 61 (2001).
- [7] X.S. Zhao, J. Schroeder, P.D. Persans, T.G. Bilodeau. Phys. Rev. B **43**, 15, 12 580 (1991).
- [8] Е.И. Капинус. ЖФХ **85**, № 4, 748 (2011).
- [9] А.А. Лемке, А.А. Ремпель. ЖОХ **82**, 10, 1596 (2012).
- [10] О.М. Горшкова, С.В. Пацаева. Вода: химия и экология **11**, 31 (2009).
- [11] А.В. Варфоломеев, А.В. Волков, Д.Ю. Годовский, Д.Ф. Зарецкий, Ю.А. Малов, М.А. Москвина. Письма в ЖЭТФ **62**, 4, 344 (1995).
- [12] А.И. Бурштейн. УФН **143**, 4, 553 (1984).
- [13] А.А. Ремпель, Н.С. Кожевникова, С.В. Ремпель. Изв. АН. Сер. хим. **2**, 400 (2013).