09

# Усиление фотолюминесценции квантовых точек CdSe/CdS на кварцевых подложках с наночастицами серебра

© Р.Р. Шамилов,<sup>1</sup> В.И. Нуждин,<sup>2</sup> В.Ф. Валеев,<sup>2</sup> Ю.Г. Галяметдинов,<sup>1,2</sup> А.Л. Степанов<sup>1,2</sup>

1 Казанский национальный исследовательский технологический университет,

420015 Казань, Россия

<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН, 420029 Казань, Россия e-mail: reedish@mail.ru

(Поступило в Редакцию 17 мая 2015 г. В окончательной редакции 31 марта 2016 г.)

> Получены многослойные системы, состоящие из слоя гибридных квантовых точек структуры ядро/оболочка CdSe/CdS, химически-синтезированных и нанесенных на поверхность кварцевого стекла, содержащего в приповерхностной области ионно-синтезированные наночастицы серебра. Наночастицы серебра характеризуются оптическим поглощением вследствие проявления локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Проведено наблюдение изменения интенсивности фотолюминесценции слоя с квантовыми точками в зависимости от его удаления от поверхности стекла с металлическими наночастицами. Обнаружено повышение интенсивности фотолюминесценции квантовых точек при ее возбуждении в спектральной области плазмонного поглощения наночастиц серебра. Определено оптимальное расстояние между слоями для максимального проявления эффекта усиления фотолюминесценции квантовых точек в ближнем поле металлических наночастиц.

# Введение

Полупроводниковые наночастицы — квантовые точки (КТ или QD) на основе халькогенидов кадмия в течение последних десятилетий интенсивно исследуются в связи с их уникальными размерно-зависимыми оптическими свойствами. Эффективная фотолюминесценция во всем диапазоне видимого света таких КТ позволяет найти им множество применений в различных областях, таких как светоизлучающие устройства, солнечные батареи, люминесцентные метки и т.д. [1].

В последнее время широко развивается наноплазмоника — область знаний, изучающая различные оптические эффекты, возникающие за счет возбуждения плазмонов — коллективных колебаний электронов проводимости в металлах [2]. Одно из проявлений плазмонов заключается в их влиянии на оптические характеристики различных люминофоров, в том числе и КТ, расположенных вблизи металлов, в частности, металлических наночастиц (МН), в которых возникает локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ППР). Наиболее сильно ППР в видимом диапазоне света выражен для наночастиц благородных металлов [3].

Возникающие локальные электромагнитные поля повышенной интенсивности в результате ППР вблизи МН могут значительно усилить интенсивность излучения КТ. Например, в работе [4] было продемонстрировано увеличение интенсивности люминесценции гибридных КТ ядро/оболочка CdSe/ZnS до 15 раз в ближнем поле у поверхности наноостровковых пленок серебра. Поэтому на практике структуры с МН, характеризуемые ППР, могут быть использованы для повышения свечения сред с КТ. С другой стороны, в системах МН–КТ может происходить понижение интенсивности или полное тушение люминесценции КТ в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения от КТ к МН в случае малого расстояния между ними [5]. Данные особенности в поведение свечения могут оказаться полезными для использования МН–КТ систем в качестве высокочувствительных оптических химических и биологических сенсоров [6,7].

Таким образом, в общем случае характер влияния МН на интенсивность люминесценции КТ определяется совокупностью факторов, таких как расстояние между МН и КТ, их размером, формой, типом химического вещества, длиной волны возбуждаемого света и т.д. [8–10].

Существуют различные подходы получения МН, такие как химическое осаждение, вакуумное напыление и др., среди которых наиболее интересным представляется метод ионной имплантации. Данный метод позволяет получать композиционные материалы на основе различных диэлектрических матриц (силикатные стекла, полимеры, кристаллы) в приповерхностном имплантированном тонком слое, в котором синтезируются МН определенного размера [11]. Структуры с МН, синтезированными ионной имплантацией, могут быть использованы для повышения эффективности люминесценции различных материалов. Так, в работе [12] был продемонстрирован эффект усиления люминесценции пленок ZnO, нанесенных на поверхность кварца, содержащих ионносинтезированные наночастицы серебра.

В настоящей работе поставлена задача по конструированию системы, организованной комбинацией из слоя наночастиц серебра, полученного ионной имплантацией в приповерхностной области кварцевого стекла, и тонкой пленки из гибридных КТ ядро/оболочка CdSe/CdS, химически-синтезированных и нанесенных на поверхность стекла, а также проведение исследования влияния ППР эффектов МН на фотолюминесценцию КТ.

### 1. Методика эксперимента

КТ CdSe и CdSe/CdS получены по коллоидному методу синтеза в водно-органических средах. К раствору 0.72 g NaOH в 2 ml бидистиллированной воды при постоянном перемешивании и при температуре 90°С добавлялось последовательно 30 ml глицерина и 10 ml олеиновой кислоты. Далее в смесь вводилось 266 mg (1 mmol) ацетата кадмия дигидрат, растворенного в 2 ml бидистиллированной воды, после которого реакционная смесь нагревалась до 190°С. При этой температуре вводилось 5 ml 0.5 M (1 mmol) раствора селеносульфата натрия, полученного кипячением до полного растворения 10 mmol порошкообразного селена в 50 ml раствора, содержащего 40 mmol сульфита натрия, для образования наночастиц. Далее реакционную смесь перемешивали при 190°С в течение 15 min, после чего смесь охладили до комнатной температуры. Для полной очистки синтезированные КТ CdSe 3 раза переосаждали этанолом с последующим диспергированием их в н-гексане.

Гибридные КТ ядро/оболочка CdSe/CdS получены в водно-этанольной среде, содержащей 1 mmol ацетата кадмия дигидрат и ядра КТ CdSe, к которым вводился 0.2 M раствор тиоацетамида (1 mmol) при температуре 50°C. Далее наночастицы CdSe/CdS были очищены переосаждением.

Плазмонные структуры на основе кварцевого стекла (SiO<sub>2</sub>) с наночастицами серебра были изготовлены методом низкоэнергетической высокодозовой ионной имплантации. Имплантация проводилась однозарядными ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 30 keV, дозой  $4 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> при плотности тока в ионном пучке  $8 \mu$ A/cm<sup>2</sup> на ускорителе ИЛУ-3 по методике, подробно описанной в работе [13]. Морфология поверхностей, имплантированных SiO<sub>2</sub>, получена с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura Probe Nanolaboratory фирмы NT–MDT, работающего в режиме атомно-силовой микроскопии (ACM) в полуконтактной моде (tapping mode).

Спектры излучения и возбуждения фотолюминесценции наночастиц регистрировались на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Спектры оптического поглощения были получены на сканирующем двулучевом спектрометре Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS. Размеры КТ были оценены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi HM-7700 при 100 keV и методом динамического светорассеяния (ДРС) на установке Malvern Zetasizer Nano, оснащенной узким светофильтром с центром пропускания при 632.8 nm.

Тонкие пленки КТ были осаждены на Spincoater Laurell WS-650-23 из раствора КТ CdSe/CdS в нгексане на поверхности кварцевых стекол и кварцевых стекол с наночастицами серебра. Толщина слоя пленок КТ для всех образцов была одинаковой и оценивалась величиной примерно 35 nm.

В ряде случаев для создания буферного слоя между поверхностью с МН и слоем с КТ на кварцевые стекла наносились разделительные слои полиметилметакрилата (ПММА) разной толщины нанесением раствора полимера (молекулярная масса — 110 000 D) разных концентраций (2.5–25 mg/ml). Толщина слоя ПММА контролировалась методом ступеньки на конфокальном лазерном оптическом микроскопе Olympus LEXT OLS4000. Толщины более тонких слоев ПММА, чем 100 nm, определялись экстраполяцией по зависимости толщины, определяемой на микроскопе, от концентрации раствора ПММА.

## 2. Результаты и обсуждение

Водно-органический метод синтеза позволяет получить КТ CdSe, характеризуемые интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне спектра [14]. Использование в данном методе олеиновой кислоты в качестве стабилизатора позволяет диспергировать КТ в различных неполярных растворителях. При этом длина волны излучения зависит от размера КТ, образование которых в свою очередь контролируются временем и температурой синтеза. Ранее полученные по данной методике КТ CdSe со средним размером 2.5 nm при температуре синтеза 70°С демонстрируют узкополосную люминесценцию с максимумом на длине волны 513 nm [15]. Увеличение температуры синтеза до 190°С приводит к увеличению размера КТ CdSe до 5 nm, а максимум люминесценции при этом оказывается при 612 nm. Как пример, на рис. 1 приведено ПЭМ-изображение КТ, синтезированных при повышенной температуре.



**Рис. 1.** ПЭМ-изображение КТ CdSe (темные области), синтезированных при 190°С.

С целью повышения эффективности свечения люминесценции на КТ CdSe, используемых в качестве ядра, наращивалась оболочка из CdS с формированием частиц гибридной структуры типа ядро-оболочка [16]. Такой подход к синтезу КТ позволил существенно повысить интегральную интенсивность люминесценции гибридных КТ по сравнению с КТ CdSe при одинаковой оптической плотности растворов с частицами на длине волны 350 nm (рис. 2, *a*). Данный эффект объясняется снижением поверхностных дефектов на поверхности ядер CdSe после заращивания их оболочкой. Согласно данным ДРС, средний размер гибридных частиц CdSe/CdS с учетом молекул стабилизатора на поверхности КТ составил 9 nm (рис. 2, *b*).

В настоящей работе КТ CdSe/CdS были использованы для формирования слоя, который наносился на поверхность кварцевого стекла, содержащего ионносинтезированные наночастицы серебра. В свою очередь, АСМ-изображение поверхности кварцевого стекла с МН до осаждения КТ приведен на рис. 3, *а*. Наблюдаемые на поверхности полусферические образования соответствуют частично оголенным над имплантированным слоем стекла наночастицам серебра [17].

Характер влияния наночастиц серебра на оптические свойства КТ CdSe/CdS в слоевой структуре изучался



Mean with +/-1 standard deviation error bar

**Рис. 2.** *а* — спектры фотолюминесценции КТ CdSe и CdSe/CdS в н-гексане при возбуждении на длине волны 350 nm, *b* — распределение КТ CdSe/CdS по размерам.



**Рис. 3.** *а* — АСМ изображение образца кварцевой подложки с наночастицами серебра, *b* — спектры поглощения изучаемых образцов.

в сравнении с контрольными образцами слоев КТ той же толщины ( $\sim 35$  nm), нанесенных на поверхность неимплантированного кварцевого стекла. На рис. 3, *b* представлены спектры поглощения контрольного образца (SiO<sub>2</sub> + KT) и исследуемого образца (Ag : SiO<sub>2</sub> + KT), состоящего из суперпозиции вкладов от поглощения наночастиц серебра и слоя КТ. Как видно, в последнем спектре присутствует широкая селективная полоса с максимумом при 400 nm, обусловленная ППР поглощением в наночастицах серебра [11].

Для обнаружения влияния ППР МН на люминесценцию КТ сопоставим люминесценцию образцов  $SiO_2 + KT$  и Ag :  $SiO_2 + KT$ , возбуждаемую на длине волны 400 nm в спектральной области ППР поглощения (рис. 4). Как видно из рисунка, интенсивность полосы люминесценции с максимумом вблизи 640 nm слоя КТ в образце с наночастицами серебра оказывается заметно ниже, чем в контрольном образце. Наблюдаемое гашение люминесценции, очевидно, обусловлено безызлучательными переходами и передачи энергии от КТ к МН, возникающими в случае близкого их взаиморасположения или полного контакта, как это предполагается в работах для различных люминесцирующих веществ [5,18].

Вследствие малости размеров наночастиц серебра, поглощение ими света сосредоточено в коротковолновой области спектра (рис. 3, *b*). Поэтому поглощение



**Рис. 4.** Спектры люминесценции слоя с КТ, осажденного на SiO<sub>2</sub> и Ag : SiO<sub>2</sub>, при возбуждении на длине волны 400 nm.



**Рис. 5.** Спектры возбуждения люминесценции КТ в образцах SiO<sub>2</sub> + КТ и Ag : SiO<sub>2</sub> + КТ.

МН излучения КТ пренебрежимо мало и ожидать существенного понижения интенсивности люминесценции образцов не приходится.

Спектры возбуждения люминесценции КТ контрольного и исследуемого Ag :  $SiO_2 + KT$  образцов приведены на рис. 5. По приведенным спектрам можно заключить, что для образца Ag :  $SiO_2 + KT$  гашение люминесценции, подобно наблюдаемому на рис. 4, будет происходить также и для свечения, возбуждаемого в широком интервале длин волн от 200 до 600 nm (рис. 5).

Для предотвращения тушения люминесценции КТ в среде с МН, в литературе [19–21] предлагается использовать органические или неорганические разделительные слои между частицами, с целью увеличения расстояния между ними и предотвращения обмена энергией между КТ и МН. Толщина разделительного слоя варьируется в каждом конкретном типе композиционной системы. При этом разделительный слой должен быть достаточно тонким, чтобы обеспечить нахождение КТ в ближнем поле ППР МН для возможного усиления люминесценции КТ.

Поэтому в настоящей работе для предотвращения тушения люминесценции КТ были сформированы образцы, в которых между слоем из КТ и поверхностью кварцевого стекла с наночастицами серебра помещался дополнительный тонкий разделительный слой. В качестве разделительного слоя использовались пленки ПММА различной толщины, полученные из растворов разных концентраций. Для определения эффективной толщины разделительного слоя и исследования влияния ППР эффектов МН на свечение КТ были проведены сравнительные измерения люминесценции КТ для образцов с прослойками из ПММА.

Для всех образцов Ag : SiO<sub>2</sub> + ПММА + KT с разделительным слоем из ПММА наблюдалась люминесценция, возбуждаемая на длине волны 400 nm, как и в случае рис. 4. Зависимость изменения интенсивности излучения KT на длине волны 640 nm, выражаемая в виде фактора люминесценции (PL factor), определяемого отношением интенсивности излучения в исследуемом образце к контрольному от толщины разделительного слоя ПММА, приведена на рис. 6. Значение фактора люминесценции меньше единицы соответствует тушению люминесценции, а больше единицы — его усилению.

Как было показано на рис. 4, в отсутствие разделительного слоя наблюдается тушение люминесценции КТ. Введение наиболее тонкого слоя ПММА с толщиной ~ 37 nm в структуру образца ведет к снижению степени тушения свечения КТ (рис. 6). Как следует из приведенной зависимости, с последующим утолщением разделительного слоя ПММА тушение люминесценции сменяется ее возгоранием. Максимальное усиление люминесценции зафиксировано для пленки ПММА толщиной порядка 150 nm (рис. 6). При дальнейшем увеличении разделительного слоя происходит монотонное снижение фактора усиления люминесценции, и наличие слоя с



Рис. 6. Зависимость отношения интенсивностей люминесценции (PL factor) КТ на длине волны 640 nm исследуемого образца к контрольному от толщины разделительного слоя ПММА. Длина воны возбуждения люминесценции 400 nm.



**Рис. 7.** Спектры люминесценции образца  $Ag: SiO_2 + \Pi MMA + KT$  (*1*, *3*) и контрольного образца (*2*, *4*) с толщиной разделительного слоя 150 nm при возбуждении на длинах волн 350 (*1*, *2*) и 400 nm (*3*, *4*).

наночастицами серебра в образце на интенсивность свечения КТ перестает сказываться.

Для примера, на рис. 7 приведены спектры люминесценции КТ для образца  $Ag: SiO_2 + \Pi MMA + KT$  с толщиной разделительного слоя 150 nm в сравнении с контрольным образцом  $SiO_2 + KT$  при возбуждении свечения на длине волны 400 nm, т. е. вблизи максимума ППР поглощения наночастиц серебра. На приведенных спектрах отчетливо видно усиление интенсивности КТ в максимуме полосы фотолюминесценции на длине волны 640 nm до 50%.

Дополнительно на рис. 7 приведены спектральные зависимости люминесценции КТ для тех же образцов, но при возбуждении на длине волны 350 nm в спектральной области в стороне от ППР поглощения МН. В данном случае в противоположность усилению люминесценции наблюдается небольшее ее тушение.

Известно, что собственная люминесценция КТ CdSe и CdSe/CdS (рис. 2, a) обусловлена возбуждением экситонов падающим на образец электромагнитным полем и последующей их рекомбинацией [22]. При этом эффективность люминесценции определяется разностью между излучательными и безызлучательными затуханиями. В общем случае в системе КТ-МН проявляются два конкурирующих процесса [2,18]. Это безызлучательный перенос энергии от КТ к МН, и он возможен только на малых расстояниях между ними. Противоположным эффектом является усиление люминесценции КТ, располагающихся в ближнем локальном поле ППР МН. Это поле экспоненциально спадает от поверхности МН. Таким образом, в зависимости от расстояния между КТ и МН может происходить доминирование в суперпозиции одного из вкладов (процессов) или их взаимная компенсация.

В настоящей работе оба эти явления наблюдаются при изменении расстояния слоя КТ от поверхности кварце-

вого стекла с наночастицами серебра. Так, в отсутствии разделительного слоя наблюдается тушение люминесценции КТ (рис. 4). Несмотря на то что КТ располагаются максимально близко к МН, т. е. при наиболее сильном ППР-поле, степень эффективности безызлучательного переноса энергии оказывается существенно выше вклада от ППР в усиление люминесценции.

При увеличении разделительного слоя до определенной толщины между КТ и МН отчетливо наблюдается усиление люминесценции КТ (рис. 6 и 7). В этом случае можно предполагать, что эффективность процесса безызлучательного переноса энергии с расстоянием от МН спадает существенно быстрее, чем ближнее ППР поле. И в результате наблюдается усиление люминесценции КТ вследствие влияния на них плазмонного поля МН. Очевидно, что с удалением КТ от МН данное поле экспоненциально спадает и усиления люминесценции не происходит (рис. 6).

Отметим, что усиление люминесценции КТ наблюдается только при ее возбуждении в спектральной области ППР-поглощения наночастиц серебра. Очевидно, что ближнее ППР-поле формируется на длинах волн ППР-поглощения МН [3], и именно при возбуждении люминесценции КТ в этом спектральном диапазоне должно происходить ее усиление. Подтверждением данному обстоятельству является спектральная зависимость возбуждения люминесценции КТ в образце  $Ag: SiO_2 + \Pi MMA + KT$ , спектры свечения которого приведены на рис. 8. На рисунке видно, что в спектре возбуждения люминесценции в образце  $Ag: SiO_2 + \Pi MMA + KT$  присутствует селективная полоса, совпадающая по спектральному положению и положению максимума с полосой ППР-поглощения наночастиц серебра. Подобная селективная полоса возбуждения люминесценции КТ не наблюдается в спектре контрольного образца без МН.

В свою очередь эффект усиления возбуждения КТ может распространяться в значительных расстояниях



**Рис. 8.** Спектры возбуждения люминесценции КТ исследуемого (1) и контрольного (2) образцов, соответствующие излучению на длине волны 640 nm (рис. 7), при толщине разделительного слоя из ПММА 150 nm.

от поверхности МН [20] с постепенным уменьшением интенсивности КТ по мере удаления от наночастиц серебра. Так, увеличение слоя ПММА до 530 nm привело к полному исчезновению эффекта влияния плазмонов на люминесценцию КТ (рис. 6).

### 3. Заключение

Представлены оригинальные методы синтеза КТ CdSe и ядро/оболочка CdSe/CdS в водно-спиртовых средах, отличающиеся своей экологичностью и доступностью. Сформированы многослойные системы, состоящие из слоя гибридных КТ структур ядро/оболочка CdSe/CdS, химически-синтезированных и нанесенных на поверхность кварцевого стекла, содержащего в приповерхность кварцевого стекла, содержащего в приповерхностной области ионно-синтезированные наночастицы серебра, проявляющие ППР-поглощение. Исследованы особенности свечения КТ, располагающихся в ближнем ППР-поле МН. Обнаружено тушение или усиление фотолюминесценции КТ при ее возбуждении в спектральной области ППР-поглощения наночастиц серебра в зависимости от расстояния между КТ и МН.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 14-13-00758.

# Список литературы

- Sun K., Vasudev M., Jung H.S., Yang J., Kar A., Li Y., Reinhardt K., Snee P., Stroscio M.A., Dutta M. // Microelectronics J. 2009. Vol. 40. N 3. P. 644–649.
- [2] Климов В.В. Наноплазмоника М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [3] Kreibig U, Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Springer Series in Materials Science. Vol. 25. Springer, Berlin, 1995.
- [4] Soganci I.M., Nizamoglu S., Mutlugun E., Akin O. Demir H.V. // Opt. Express. 2007. Vol. 15. N 22. P. 14289-14298.
- [5] Pons T., Medintz I.L., Sapsford K.E., Higashiya S., Grimes A.F., English D.S., Mattoussi H. // Nano Lett. 2007. Vol. 7. N 10. P. 3157-3164.
- [6] Zhang M., Cao X., Li H., Guan F. Guo J., Shen F., Luo Y., Sun C., Zhang L. // Food Chemistry. 2012. Vol. 135. P. 1894–1900.
- [7] Wang L., Zhang J., Bai H., Li X., Lv P., Guo A. // Appl. Biochem. Biotechnol. 2014. Vol. 173. N 5. P. 1073–1082.
- [8] Haldar K.K., Sen T., Mandal S., Patra A. // Chem. Phys. Chem. 2012. Vol. 13. P. 3989–3996.
- [9] Zhang X., Marocico C.A., Lunz M., Gerard V.A. Gun'ko Y.K., Lesnyak V., Gaponik N., Susha A.S., Rogach A.L., Bradley A.L. // ACS Nano. 2012. Vol. 6. N 10. P. 9283–9290.
- [10] Ito Y, Matsuda K., Kanemitsu Y. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 033 309.
- [11] Степанов А.Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014.
- [12] Xiao X.H., Ren F., Zhou X.D., Peng T.C., Wu W., Peng X.N., Yu X.F., Jiang C.Z. // App. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. P. 071 909.

- [13] Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Базаров В.Ф. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 10. С. 102–107.
- [14] Liu L, Peng Q, Li Y // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. N 11. P. 5022–5028.
- [15] Shukla R.K., Galyametdinov Yu.G., Shamilov R.R., Haase W. // Liquid Crystals. 2014. Vol. 41. N 12. P. 1889–1896.
- [16] Chaudhuri R.G., Paria S. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. N 4. P. 2373–2433.
- [17] Stepanov A.L., Popok V.N. // Surf. Sci. 2004. Vol. 566-568.
  P. 1250-1254.
- [18] Майер С.А. Плазмоника: теория и приложения. М.-Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2011. 204 с.
- [19] Chen Y.C., Munechika K., Plante I.J., Munro A.M., Skrabalak S.E., Xia Y., Ginger D.S. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 053 106.
- [20] Seo J., Fudala R., Kim W.-J., Rich R., Tabibi B., Cho H., Gryczynski Z., Gryczynski I., Yu W. // Optic. Mater. Express. 2012. Vol. 2. N 8. P. 1026–1039.
- [21] Liu B., Liao T., Tseng S., Lee M. // Appl. Surface Sci. 2014. Vol. 292. P. 615–619.
- [22] Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л., Федоров А.В., Бонч-Бруевич А.М., Вартанян Т.А., Прэкибельский С.Г. Оптика наноструктур / Под ред. А.В. Федорова СПб.: Недра, 2005. 326 с.