

06:09

Люминесценция квантовых точек CdSe вблизи слоя наночастиц серебра, ионно-синтезированных в сапфире

© Ю.Г. Галяметдинов^{1,2}, Р.Р. Шамилов¹, В.И. Нуждин²,
В.Ф. Валеев², А.Л. Степанов^{1,2,3}

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра РАН

³ Казанский федеральный университет
E-mail: reedish@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 марта 2016 г.

Изучены особенности люминесценции композитных пленок на основе полиметилметакрилата с квантовыми точками CdSe, нанесенными из раствора на поверхность сапфировой подложки, содержащей предварительно сформированный слой с ионно-синтезированными наночастицами серебра. Сапфировый слой с наночастицами серебра демонстрирует селективное плазмонное поглощение в видимой области спектра с максимумом при 463 nm. Обнаружено повышение интенсивности люминесценции экситонов квантовых точек с максимумом 590 nm при возбуждении на длинах волн, лежащих в области плазмонного резонанса металлических наночастиц, а также ее тушение для квантовых точек, расположенных вблизи наночастиц серебра.

Изучение полупроводниковых квантовых точек (КТ) за последние годы приобрело масштабный характер ввиду их излучательных свойств, перспективных для использования на практике. Уникальные квантово-размерные особенности КТ используются при разработке современных оптоэлектронных устройств, фотогальванических приборов, средств идентификации и маркировки, а также в качестве элементов сенсорных и телекоммуникационных систем [1].

Определенный интерес в настоящее время вызывают исследования, связанные с проявлением (усилением или тушением) люминесценции КТ, находящихся в локальных плазмонных полях наноструктур благородных металлов, в частности наночастиц (НЧ) серебра и зо-

лота. В качестве примера можно привести исследование экситонной люминесценции КТ CdSe [2]. При этом, однако, отмечается сложный характер плазмон-экситонных взаимодействий в указанных структурах, зависящий от ряда факторов, таких как химический состав окружающей среды и ее диэлектрические свойства, вклад локального электромагнитного поля, определяемый расстоянием между металлическими НЧ и КТ, их размер, форма, тип металла, длина волны возбуждаемого света, его поляризации и т.д. [3,4].

Ранее нами на структуре КТ ядро-оболочка CdSe/CdS, нанесенных на поверхность кварцевого стекла, содержащей ионно-синтезированные НЧ серебра, было показано [5], что усиление люминесценции таких КТ происходит именно при возбуждении на длинах волн, совпадающем со спектральным положением плазмонного резонансного поглощения (ПРП) НЧ серебра. Известно, что ПРП-полоса НЧ серебра располагается в видимом диапазоне и ее положение зависит от диэлектрических свойств окружающей среды [6]. Очевидно, что изменением окружающей среды, содержащей металлические НЧ и КТ, можно управлять спектральным положением ПРП-полосы НЧ, а следовательно, манипулировать длиной волны возбуждения и эффективностью люминесценции КТ. Поэтому в настоящей работе поставлена задача по изучению усиления люминесценции КТ CdSe, находящихся вблизи слоя НЧ серебра, сформированных, как и в случае [5], ионной имплантацией, но не в кварцевом стекле с показателем преломления в видимом спектре $n_{\text{SiO}_2} = 1.5$, а в сапфире с заметно более высоким значением $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.7$. При этом предполагается, что спектр возбуждения КТ сместится в более длинноволновую область по сравнению с наблюдаемой в работе [5].

Плазмонные структуры на сапфировой подложке с НЧ серебра ($\text{Ag} : \text{Al}_2\text{O}_3$) были получены методом низкоэнергетической ионной имплантации ионами Ag^+ с энергией 30 keV, при дозе $4 \cdot 10^{16}$ ion/cm² и плотности тока в ионном пучке $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ на ускорителе ИЛУ-3 по методике, описанной в работе [7,8]. Ионная имплантация проводилась на половину сапфировой подложки (рис. 1, вкладка). Необлученная часть образца была в дальнейшем использована для контрольных измерений. Как это было ранее показано [7], сформированный имплантацией слой $\text{Ag} : \text{Al}_2\text{O}_3$ составляет толщину примерно 50 nm, которая заполнена ионно-синтезированными НЧ серебра с размерами порядка 5–10 nm.

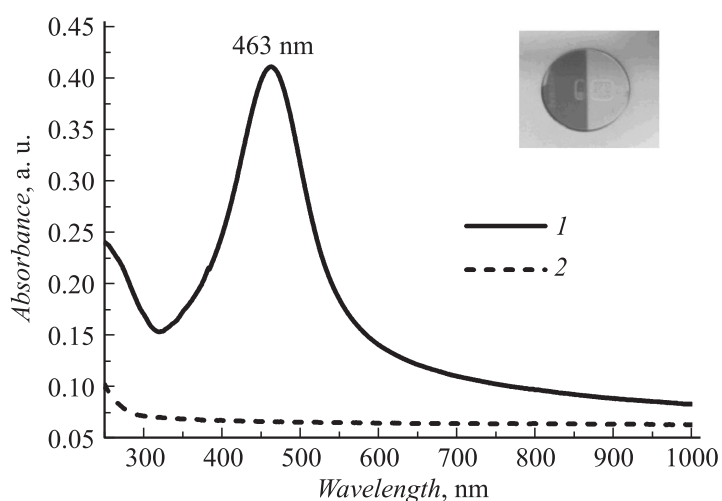


Рис. 1. Спектры поглощения образца $\text{Al}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) и необлученной сапфировой подложки (2). На вставке приведено изображение образца, при этом его левая темная часть соответствует ионно-имплантированной области подложки, тогда как правая относится к необлученному сапфиру.

На рис. 1 приведены спектры поглощения образца $\text{Ag}:\text{Al}_2\text{O}_3$ и необлученной подложки Al_2O_3 , измеренные на двулучевом спектрофотометре Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35. При сравнении имплантированной части образца с его необлученной частью следует, что широкая селективная ПРП-полоса с максимумом при 463 nm возникает как результат формирования НЧ серебра и проявления в них плазмонного резонанса [6].

КТ CdSe получены коллоидным методом в водно-органической среде [9]. К раствору 0.72 g NaOH в 2 ml бидистиллированной воды было добавлено 30 ml глицерина и 10 ml олеиновой кислоты. Далее, в смесь вводилось 266 mg (1 mmol) ацетата кадмия дигидрата в 2 ml воды, после чего реакционная смесь нагревалась до 185°C. При этой температуре в смесь был введен 1 mmol селеносульфата натрия в 2.5 ml воды, после чего смесь перемешивалась в течение 15 min. После охлаждения реакционной смеси КТ экстрагировались н-гексаном и были

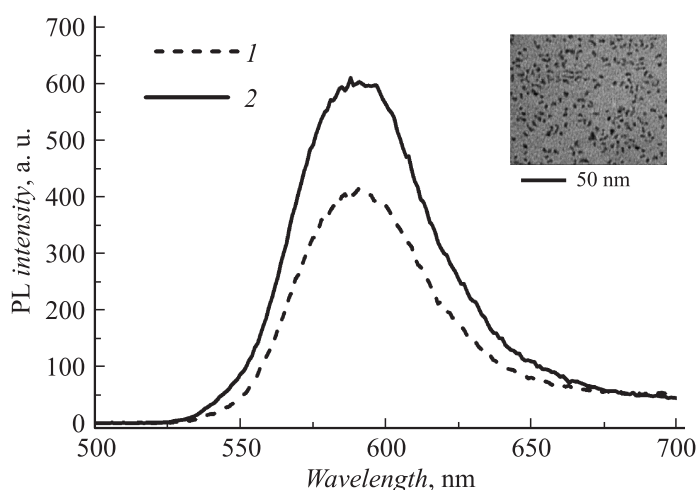


Рис. 2. Спектр люминесценции ($\lambda_{ex} = 460 \text{ nm}$) контрольной ПММА:КТ + Al_2O_3 (1) и исследуемой ПММА:КТ + $\text{Ag}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) частей образца. На вставке приведено ПЭМ-изображение КТ CdSe.

пересажены этиловым спиртом. Средний размер КТ, оцененный на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi HM-7700 при энергии электронов 120 keV, составил 5 nm (рис. 2, вкладка).

По окончании синтеза КТ были диспергированы в растворе толуола и полиметилметакрилата (ПММА). Тонкие пленки композита ПММА:КТ толщиной $\sim 70 \text{ nm}$ были нанесены при вращении на поверхность образца $\text{Ag}:\text{Al}_2\text{O}_3$. Концентрация КТ в композите (5%) была подобрана таким образом, чтобы избежать возможности их агрегации в матрице полимера и получить пленки с достаточно интенсивной люминесценцией.

Спектры люминесценции и ее возбуждения в образцах с КТ были измерены на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian).

Оценка влияния плазмонного электромагнитного поля НЧ серебра на люминесцентные свойства композита ПММА:КТ + $\text{Ag}:\text{Al}_2\text{O}_3$ проводилась в сравнении с контрольной частью образца ПММА:КТ + Al_2O_3 , сформированной осаждением ПММА:КТ на неимплантированную область поверхности сапфира.

На рис. 2 приведены спектры люминесценции обеих частей образца с ПММА:КТ+Ag:Al₂O₃ и ПММА:КТ+Al₂O₃, возбуждаемые на длине волны 460 nm, которая совпадает с максимумом плазмонного поглощения НЧ серебра в Al₂O₃ (рис. 1). Наблюдаемая люминесценция с максимумом 590 nm обусловлена излучательной рекомбинацией экситонов в CdSe [10]. В НЧ серебра, а также в матрицах ПММА и Al₂O₃ при возбуждении на 460 nm люминесценция не возникает. Падающий на образец свет на длине волны 460 nm поглощается одновременно как КТ, так и НЧ серебра. При этом в НЧ серебра при резонансном коллективном возбуждении электронов проводимости возникает локальное плазмонное поле вблизи НЧ, частота которого совпадает с частотой падающего света.

Как следует из рис. 2, спектральное распределение люминесценции для обеих частей образца выглядит одинаковым. Однако интенсивность люминесценции части образца ПММА:КТ+Ag:Al₂O₃ оказывается в ~ 1.5 раза выше по сравнению с его контрольной частью. Очевидно, что наблюдаемое усиление люминесценции КТ происходит тогда, когда КТ оказываются в локальном плазмонном поле НЧ серебра. Известно, что интенсивность плазмонного поля спадает экспоненциально по мере удаления от металлической НЧ [11]. При слишком большом удалении КТ от НЧ, где плазмонное поле существенно спадает, эффекта усиления наблюдаться не будет. С другой стороны, как предполагается в работе для подобных систем [12], при очень близком расположении КТ к НЧ серебра (вплоть до контакта) может происходить тушение люминесценции КТ в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения от КТ к металлическим НЧ.

Спектральные зависимости возбуждения люминесценции КТ с максимумом 590 nm для обеих частей образцов с ПММА:КТ+Ag:Al₂O₃ и ПММА:КТ+Al₂O₃, а также отношение интенсивностей данных спектров приведены на рис. 3. При сопоставлении спектров возбуждения люминесценции КТ на длинах волн от 250 до 550 nm со спектром ПРП части образца Ag:Al₂O₃ (рис. 1) можно заключить, что повышение интенсивности люминесценции КТ при 590 nm происходит только при ее возбуждении в спектральной области плазмонного поглощения НЧ серебра в Al₂O₃ от 400 до 550 nm. Путем визуального сравнения интенсивностей возбуждения люминесценции КТ (рис. 3) в присутствии НЧ серебра (кривая 1) и в их отсутствии (кривая 2) сложно определить длину волны, на которой максимально проявляется эффект

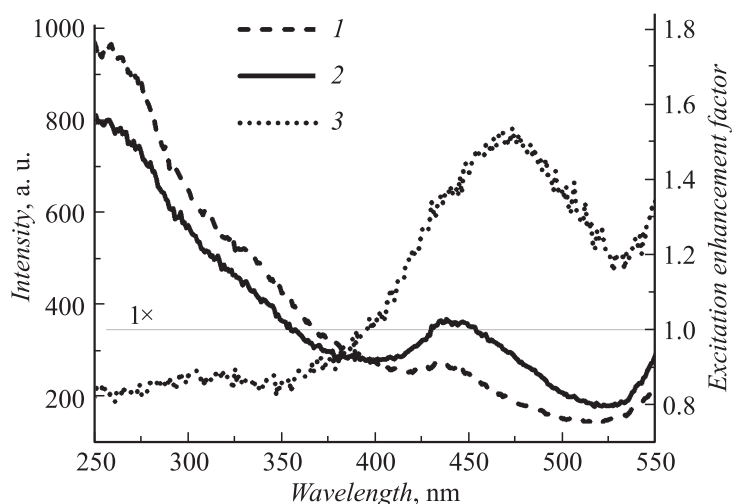


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции КТ с максимумом при 590 nm в контрольной части образца ПММА:КТ+Al₂O₃ (1) и в ее исследуемой области ПММА:КТ+Ag:Al₂O₃ (2). Кривая (3) соответствует отношению интенсивностей полос возбуждения (1) и (2).

действия плазмонных полей НЧ серебра. Поэтому мы привели данные по соотношению интенсивностей кривых 1 и 2 по всей длине волны возбуждения. Таким образом, полученная кривая 3 показывает, насколько кратно интенсивность возбуждения КТ в исследуемой части образца ПММА:КТ+Ag:Al₂O₃ превышает интенсивность возбуждения КТ в контрольной части ПММА:КТ+Al₂O₃, что можно представить в виде фактора усиления. Максимальный эффект усиления возбуждения люминесценции КТ в 1.5 раза наблюдается на длине волны 460 nm, что практически совпадает с максимумом положения ПРП-полосы НЧ серебра (рис. 1). Данное обстоятельство может служить подтверждением того, что усиление люминесценции КТ (рис. 2) происходит именно за счет нахождения КТ в плазмонном поле НЧ серебра.

Из зависимости отношения интенсивностей спектров возбуждений между различными частями образца — контрольного ПММА:КТ+Al₂O₃ и исследуемого ПММА:КТ+Ag:Al₂O₃ (рис. 3,

кривая 3) следует, что в диапазоне длин волн возбуждения 250–400 nm происходит тушение люминесценции КТ. Это может происходить в результате безызлучательного переноса энергии от той доли КТ в слое ПММА, которые наиболее близко расположены к слою с НЧ серебра. Вероятно, в диапазоне 400–550 nm для этих КТ также возможен процесс безызлучательной релаксации возбуждения. Однако над этим процессом превалирует эффект усиления люминесценции КТ, расположенных на некотором большем расстоянии и попадающих под влияние плазмонного поля.

Таким образом, в настоящей работе впервые экспериментально рассмотрены особенности люминесценции и ее возбуждения для КТ CdSe в матрице полиметилметакрилата, нанесенных на поверхность сапфировой подложки, содержащей ионно-имплантированные наночастицы серебра. В данной оригинальной системе обнаружено усиление фотолюминесценции КТ при ее возбуждении в спектральной области полосы плазмонного поглощения НЧ серебра. Также предполагается тушение люминесценции для ряда КТ, находящихся вблизи или в контакте с НЧ серебра. Также была экспериментально апробирована и подтверждена гипотеза о смещении спектральной полосы возбуждения усиленной люминесценции КТ синфазно со смещением спектра плазмонного поглощения НЧ в длинноволновую область, в локальном электромагнитном поле которых находятся КТ.

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

Список литературы

- [1] Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P.H. // *Materials*. 2010. V. 3. P. 2260–2345.
- [2] Jiang T.-T., Shao W.-J., Yin N.-Q. // *Chin. Phys. B*. 2014. V. 23. N 8. P. 086 102 (1–6).
- [3] Chen Y., Munechika K., Plante I.J. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 053 106 (1–3).
- [4] Liu N., Prall B.S., Klimov V.I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 15362–15363.
- [5] Шамилов Р.Р., Нурждин В.И., Валеев В.Ф. и др. // *ЖПС*. 2015. Т. 82. № 5. С. 716–721.

- [6] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995.
- [7] *Stepanov A.L., Khaibullin I.B.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005. V. 9. P. 109–129.
- [8] *Ganeev R.A., Ryaynyansk A.I., Stepanov A.L., Usmanov T.* // *Phys. Stat. Solid B.* 2003. V. 238. R5–R7.
- [9] *Shukla R.K., Galyametdinov Yu.G., Shamilov R.R., Haase W.* // *Liquid Crystals.* 2014. V. 41. N 12. P. 1889–1896.
- [10] *Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л.* и др. Оптика наноструктур. / Под ред. Федорова А.В. СПб.: Недра, 2005. 326 с.
- [11] *Liu B., Liao T., Tseng S., Lee M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 292. P. 615–619.
- [12] *Jaiswal A., Sanpui P., Chattopadhyay A., Ghosh S.S.* // *Plasmonics.* 2011. V. 6. P. 125–132.