

## Фотолуминесцентные свойства квантовых точек селенида кадмия в жидкокристаллической полимерной матрице

© Г.И. Целиков<sup>¶</sup>, В.Ю. Тимошенко, Ю. Пленге\*, Э. Рюль\*, А.М. Шаталова\*,  
Г.А. Шандрюк\*, А.С. Мерекалов\*, Р.В. Тальрозе\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119991 Москва, Россия

\* Свободный университет Берлина, Институт химической и биохимической физики,  
14195 Берлин, Германия

• Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 16 июля 2012 г. Принята к печати 25 июля 2012 г.)

Исследованы фотолуминесцентные свойства квантовых точек селенида кадмия (CdSe) со средним размером  $\sim 3$  нм, внедренных в полимерную жидкокристаллическую матрицу. Обнаружено, что увеличение концентрации квантовых точек приводит к модификации спектра собственной (экситонной) фотолуминесценции в области 500–600 нм и немоному изменению ее интенсивности. Измерения с временным разрешением указывают на биекспоненциальный характер спада интенсивности фотолуминесценции с различным соотношением быстрой и медленной компонент в зависимости от концентрации квантовых точек. При этом характерные времена жизни экситонной фотолуминесценции оказались порядка 5–10 нс для быстрой компоненты и 35–50 нс для медленной компоненты, что значительно меньше аналогичных времен для коллоидных квантовых точек CdSe того же размера. Обнаруженные особенности спектров и кинетик фотолуминесценции объяснены эффектами перепоглощения света, переноса энергии из квантовых точек в полимерную жидкокристаллическую матрицу, а также влиянием электронных состояний на границе CdSe/(жидкий кристалл).

### 1. Введение

В последнее время интенсивно исследуются полупроводниковые нанокристаллы различного типа, в том числе квантовые точки (КТ), которые могут быть использованы в оптоэлектронных приборах [1]. Надо отметить, что применение КТ в оптоэлектронике требует их внедрения в матрицу. Прогресс в синтезе коллоидных КТ позволил исследователям внедрять их в различные полимерные матрицы, такие как полистирол, полиметилметакрилат и многие другие [2,3]. При этом оказалось, что такие гибридные системы представляют собой интерес как с точки зрения их перспективного применения в светоизлучающих устройствах [4], так и с точки зрения решения таких фундаментальных вопросов, как перенос энергии от матрицы к КТ [5]. Недавние исследования показали, что возможно внедрить КТ селенида кадмия (CdSe) в структуру жидкого кристалла [6]. Однако до сих пор влияние полимерной матрицы на фотолуминесцентные (ФЛ) свойства КТ CdSe в таких системах изучено не полностью.

В данной работе исследованы исходные композитные полимерные системы с концентрацией КТ CdSe в диапазоне от 0.1 до 5 мас% методом спектроскопии ФЛ с временным разрешением с целью установления влияния, оказываемого жидкокристаллической структурой на ФЛ свойства КТ CdSe.

### 2. Образцы и методика эксперимента

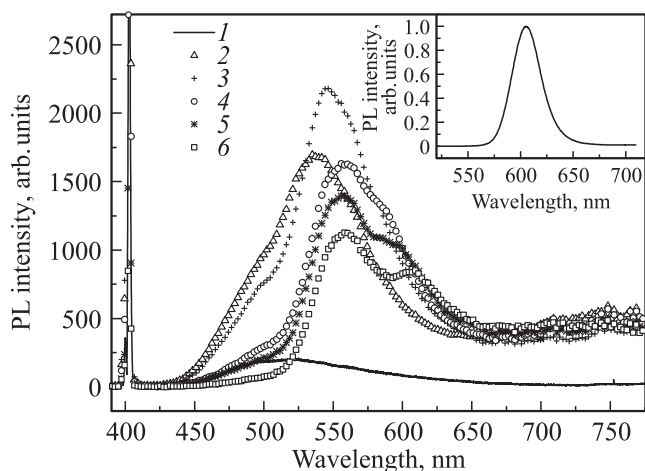
Исследуемые образцы представляют собой нанокompозитные системы, в которых жидкокристаллическая (ЖК) полимерная матрица контролирует упорядочивание КТ CdSe. В качестве матрицы была использована поли-[4-( $\omega$ -акрилоилоксигексилокси)бензойная] кислота (БК-6ПА), представляющая собой гребнеобразный акриловый ЖК-полимер, в боковых цепях которого содержатся фрагменты алкоксибензойной кислоты. Полимер такого типа был выбран исходя из предположения, что фрагменты алкокси-бензойной кислоты в боковых цепях макромолекулы замещают молекулы олеиновой кислоты на поверхности квантовых точек, стабилизируя КТ в объеме полимерного материала [6]. Размер КТ CdSe, выбранных для внедрения в структуру композита, составляет 3 нм, так что он не превышает толщину смектического слоя и не разрушает структуру полимерного композита. Весовая концентрация КТ варьировалась в диапазоне от 0.1 до 5%. ФЛ свойства нанокompозитных систем изучались в сравнении с хорошо изученными свойствами коллоидного раствора КТ CdSe аналогичного размера. Нанокристаллы CdSe синтезировали методом высокотемпературного коллоидного синтеза. После очистки квантовые точки растворяли в гексане. Получившиеся наночастицы CdSe имели размер 3 нм. Дисперсность среднего размера составила менее 5%. Для возбуждения ФЛ использовались 100 фс импульсы второй гармоники титан-сапфирового лазера с длиной волны 400 нм. Энергия импульсов составляла 10 мкДж. Лазерное излучение фокусировалось на образец в пят-

<sup>¶</sup> E-mail: gleb@vega.phys.msu.ru

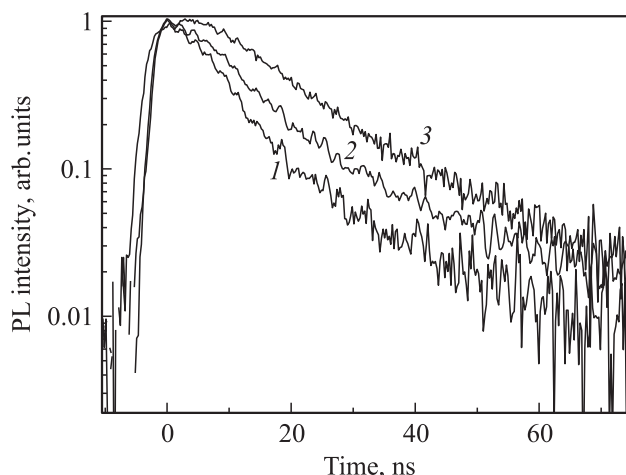
но диаметром 1 мм. Сигнал ФЛ затем анализировался 550 мм спектрографом, оснащенным ПЗС-матрицей с диапазоном чувствительности 200–1100 нм и ФЭУ со временем отклика 1.5 нс. Спектральное разрешение при выполнении эксперимента составило 1 нм, временное — 3 нс. Все измерения проводились при комнатной температуре.

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры ФЛ композита БК-6ПА с различной концентрацией КТ в сравнении со спектром полимерной матрицы без КТ. На вставке спектр ФЛ коллоидного раствора КТ CdSe в гексане. Узкий пик с максимумом на длине волны 400 нм соответствует рассеянному лазерному излучению. Спектр ФЛ матрицы БК-6ПА представляет собой широкий пик с максимумом на длине волны 500 нм. Спектр ФЛ исследуемых композитных систем состоит из нескольких пиков. Коротковолновое плечо на длине волны 500 нм соответствует люминесценции полимерной матрицы. Из рисунка видно, что интенсивность ФЛ матрицы падает по мере роста концентрации КТ CdSe ввиду уменьшающейся роли матрицы в поглощении лазерного излучения при увеличении концентрации КТ. Кроме этого, в спектре ФЛ исследуемых образцов присутствует пик, связанный с излучательной рекомбинацией экситонов в КТ CdSe. Положение этого пика сдвигается от 540 до 560 нм, в то время как концентрация КТ увеличивается от 0.1 до 5%. Красный сдвиг экситонной полосы ФЛ может быть объяснен эффектом перепоглощения света по ансамблю КТ. Стоит отметить, что интенсивность экситонной полосы ФЛ достигает максимума при весовой концентрации КТ, равной 0.5%. Дальнейшее увеличение концентрации КТ



**Рис. 1.** Спектры фотолуминесценции жидкокристаллической матрицы (1) и нанокompозитов ЖК/CdSe с различной концентрацией квантовых точек: 0.1 (2), 0.5 (3), 1 (4), 2 (5) и 5 (6). На вставке спектр фотолуминесценции коллоидного раствора квантовых точек CdSe.



**Рис. 2.** Кривые спада интенсивности экситонной фотолуминесценции нанокompозитов ЖК/CdSe с концентрацией квантовых точек 0.1% (1) и 2% (2), а также коллоидного раствора квантовых точек CdSe (3), измеренные при длине волны 540, 560 и 605 нм соответственно.

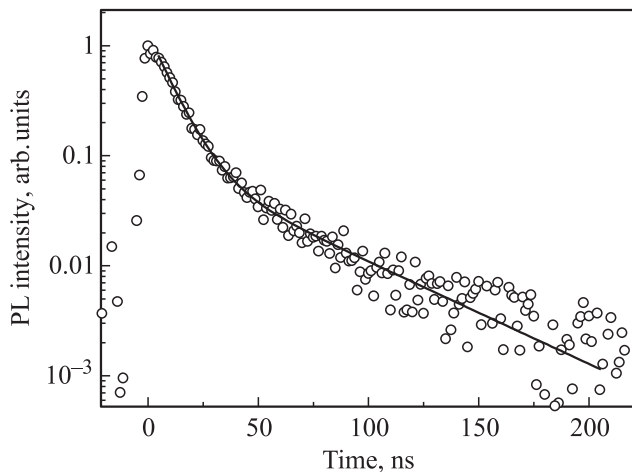
CdSe приводит к уменьшению интенсивности этой полосы. Этот факт может быть объяснен переносом энергии из КТ в полимерную жидкокристаллическую матрицу. Также необходимо заметить, что экситонный пик ФЛ демонстрирует присутствие длинноволнового плеча с максимумом на длине волны 600 нм, интенсивность которого растет по мере роста концентрации КТ. Появление этой полосы, по-видимому, вызвано влиянием электронных состояний на границе CdSe/(жидкий кристалл). В низкоэнергетичной части спектра присутствует широкая полоса с максимумом на длине волны 750 нм, интенсивность которой практически не изменяется при изменении концентрации КТ. По-видимому, вклад в эту полосу дают как поверхностные дефекты КТ, такие как вакансии атомов селена, так и дефекты, вызванные внедрением квантовых точек в структуру нанокompозита.

На рис. 2 представлены кинетики ФЛ нанокompозитных систем с различной концентрацией КТ наряду с кинетикой ФЛ коллоидного раствора КТ. Кинетику ФЛ измеряли при длине волны соответствующей максимуму экситонной полосы ФЛ. Кинетика ФЛ всех исследуемых образцов была аппроксимирована суммой экспоненциальных зависимостей:

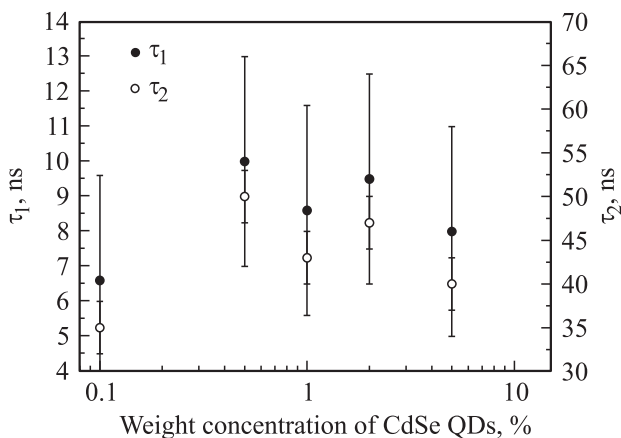
$$I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивность ФЛ,  $t$  — время,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена жизни ФЛ.

На рис. 3 представлена кинетика экситонной ФЛ нанокompозита с весовой концентрацией КТ 2% и ее аппроксимация формулой (1). Бизэкспоненциальный характер спада ФЛ КТ CdSe упоминается в литературе и обычно связывается с рекомбинацией „светлого“ и „темного“ экситонов в КТ [7]. Тогда быстрая компонента



**Рис. 3.** Кривая спада интенсивности экситонной фотолюминесценции нанокompозитной системы (открытые символы) с 2% концентрацией квантовых точек CdSe и ее аппроксимация суммой экспоненциальных зависимостей (сплошная кривая).



**Рис. 4.** Зависимости времен жизни ФЛ  $\tau_1$  (заполненные символы) и  $\tau_2$  (открытые символы) от весовой концентрации квантовых точек CdSe.

спада соответствует излучательной рекомбинации „светлого“ экситона, а медленная — „темного“. Косвенно это подтверждается зависимостью положения пика ФЛ от энергии квантов лазерного возбуждения и аномально большим стоксовым сдвигом, обнаруженными ранее при исследовании коллоидных растворов КТ CdSe [8]. Также можно предположить, что быстрая и медленная компоненты кинетики ФЛ соответствуют спаду ФЛ нанокристаллов с большим и меньшим числом поверхностных дефектов. Тогда быстрая компонента кинетики ФЛ соответствует безызлучательному захвату носителей заряда на поверхностные дефекты, в то время как медленная компонента соответствует излучательной рекомбинации экситонов в КТ.

Времена жизни ФЛ, полученные из аппроксимации кинетики экситонной ФЛ всех исследуемых полимерных нанокompозитных систем представлены на рис. 4. Из ри-

сунка видно, что в пределах экспериментальной погрешности времена жизни экситонной ФЛ всех исследуемых образцов постоянны и составляют 9 и 45 нс для  $\tau_1$  и  $\tau_2$  соответственно, что значительно меньше величин, полученных для коллоидных КТ CdSe — 15 и 85 нс. Кроме того, было обнаружено, что при увеличении концентрации КТ с 0.1 до 5% отношение интенсивностей быстрой и медленной компонент кинетики  $I_1/I_2$  уменьшается с 15 до 10. Эти факты подтверждают гипотезу о том, что внедрение КТ CdSe в структуру жидкого кристалла приводит к появлению дополнительных дефектов, которые укорачивают времена жизни ФЛ и дают вклад в дефектную полосу ФЛ.

#### 4. Заключение

Исследованы ФЛ свойства нанокompозитных систем CdSe/БК-6ПА с весовой концентрацией КТ в диапазоне от 0.1 до 5% методом спектроскопии ФЛ с временным разрешением. Было обнаружено, что интенсивность экситонной полосы ФЛ изменяется немонотонно при увеличении концентрации КТ с 0.1 до 5%. Более того, было обнаружено, что увеличение концентрации КТ приводит к красному сдвигу экситонного пика ФЛ и трансформации его длинноволнового плеча. Эти явления были объяснены эффектом перепоглощения света КТ, влиянием электронных состояний на границе CdSe/(жидкий кристалл) и переносом энергии из КТ в полимерную жидкокристаллическую матрицу, что, по видимому, может найти свое применение в фотовольтаике. Кроме того, было найдено, что кинетики ФЛ хорошо описываются суммой экспоненциальных зависимостей с временами жизни 9 и 45 нс, что значительно меньше величин, полученных для коллоидных КТ CdSe. Было предположено, что в результате внедрения КТ в структуру нанокompозита возникли дополнительные дефекты, которые укорачивают времена жизни ФЛ и дают вклад в дефектную полосу ФЛ.

Данная работа выполнена на оборудовании ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 11.519.11.3017 и ГК № 14.740.110897).

#### Список литературы

- [1] A.P. Alivisatos. J. Phys. Chem., **100**, 13 226 (1996).
- [2] Shyam V. Vaidya, M. Lane Gilchrist, Ch. Maldarelli, A. Couzis. Anal. Chem., **100** (22), 8520 (2007).
- [3] M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli, M.L. Curri, A. Petrella, A. Agostiano. Nanotechnology, **15**, S240 (2004).
- [4] Y. Li, A. Rizzo, R. Cingolani. Microchim Acta, **159**, 207 (2007).
- [5] M. Anni, L. Manna, R. Cingolani, D. Valerini, A. Creti, M. Lomascolo. Appl. Phys. Lett., **85** (18), 4170 (2004).

- [6] G.A. Shandryuk, E.V. Matukhina, R.B. Vasil'ev, A. Rebrov, G.N. Bondarenko, A.S. Merekalov, A.M. Gas'kov, R.V. Talrose. *Macromolecules*, **41**, 2178 (2008).
- [7] Г.И. Целиков, С.Г. Дорофеев, П.Н. Тананаев, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **45** (9), 1219 (2011).
- [8] Г.И. Целиков, С.Г. Дорофеев, О.А. Шалыгина, В.Ю. Тимошенко. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **74** (12), 1833 (2010).

*Редактор Т.А. Полянская*

## **Photoluminescence properties of cadmium selenide quantum dots embedded in liquid crystal polymer matrix**

*G.I. Tselikov, V.Yu. Timoshenko, J. Plenge\*, E. Rühl\*, A.M. Shatalova•, G.A. Shandryuk•, A.S. Merekalov•, R.V. Tal'roze•*

Moscow State University, Faculty of Physics,  
119991 Moscow, Russia

\* Institute of Chemistry and Biochemistry,  
Free University of Berlin,  
14195 Berlin, Germany

• Institute of Petrochemical Synthesis,  
Russian Academie of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Photoluminescent properties of cadmium selenide quantum dots with average size  $\sim 3$  nm embedded in liquid crystal polymer matrix were studied. It was found that increase in the concentration of quantum dots leads to the modification of excitonic band of luminescence and nonmonotonic change of its intensity. Time-resolved measurements show biexponential decay of photoluminescence intensity with different ratio of fast and slow components according to the different weight concentration of quantum dots. Characteristic lifetimes of photoluminescence were found to be 5–10 ns for fast component of decay and 35–50 ns for slow component, that is much lower than the lifetimes of photoluminescence of colloidal quantum dots of the same size. The observed features of photoluminescence spectra and kinetics are explained by the effects of reabsorption light, energy transfer from quantum dots into the liquid crystal polymer matrix and by the influence of electronic states at the interface CdSe/(liquid crystal).