

Влияние присоединения биомолекул на фотолюминесцентные и структурные характеристики квантовых точек CdSe—ZnS

© Л.В. Борковская, Н.Е. Корсунская[¶], Т.Г. Крыштаб*, Л.П. Гермаш⁺,
Е.Ю. Печерская⁺, С. Остапенко*, А. Чернокур*

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Национальный политехнический институт,

07738 Мехико, Мексика

⁺ Национальный технический университет Украины КПИ,

03056 Киев, Украина

* Исследовательский центр наноматериалов и нанотехнологий Университета Южной Флориды,

33620 Тампа, США

(Получена 6 мая 2008 г. Принята к печати 11 ноября 2008 г.)

Исследовались спектры фотолюминесценции и ее возбуждения, а также кривые рентгеновской дифракции силанизированных квантовых точек CdSe—ZnS и влияние на них соединения с биомолекулами. В спектрах люминесценции помимо полосы, обусловленной рекомбинацией экситонов в квантовых точках, присутствовало излучение, связанное с дефектами. Установлено, что спектр излучения дефектов содержит, как минимум, две компоненты. Показано, что дефекты расположены преимущественно на точках малого размера, причем дефекты, ответственные за длинноволновую компоненту, расположены преимущественно на точках большего размера, чем дефекты ответственные за коротковолновую компоненту. Обнаружено, что соединение с биомолекулами приводит не только к голубому смещению экситонной полосы, но и к трансформации спектра излучения дефектов, а также к увеличению его вклада в спектр люминесценции. Наблюдающиеся изменения в спектре излучения дефектов объясняются образованием соответствующих центров свечения. Показано, что при присоединении биомолекул в квантовых точках возрастают механические напряжения сжатия. Этим объясняется голубое смещение полосы квантовых точек.

PACS: 78.55.Et, 78.67.Hc, 71.35.-y, 81.16.Fg

1. Введение

Изучение порошковых полупроводниковых квантовых точек (КТ) в последние годы вызывает значительный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в связи с возможностями их применения в оптоэлектронике, аналитической химии и др. В частности, КТ CdSe в оболочке ZnS обладают узкой (30–45 нм) полосой фотолюминесценции (ФЛ) в видимом диапазоне спектра и широким спектром поглощения и возбуждения люминесценции, что позволяет одновременно возбуждать точки разных размеров при облучении светом одной длины волны. Эти КТ имеют высокий квантовый выход в пределах от 10 до 50% в зависимости от качества нанокристалла и пассивации поверхности при одновременной высокой устойчивости к деградации [1]. Разработка способов соединения КТ с биомолекулами (биосопряжение) явилась критическим шагом в создании эффективных биокомплексов [2]. Это обеспечило применение КТ в качестве люминесцентных маркеров в биологии, а также для диагностики различных заболеваний в медицине. Однако влияние процесса биосопряжения на люминесцентные свойства КТ исследовано недостаточно.

Следует отметить, что большинство исследований биологических систем с КТ основано главным образом на измерении общей интенсивности люминесценции со-

пряженных КТ [3]. Эти измерения могут давать ошибки, связанные с присутствием в растворе КТ, не соединенных с биомолекулами. Спектроскопическое подтверждение биосопряжения с такими дополнительными характеристиками как спектральный сдвиг максимума полосы эмиссии или изменения ее полуширины могло бы существенно улучшить общую точность и предел детектирования иммунофлуоресцентных образцов. Недавние исследования CdSe—ZnS КТ, соединенных с различными антителами [4], показали, что полоса люминесценции КТ испытывает после сопряжения спектральный сдвиг в пределах нескольких нанометров, однако подробно этот эффект не был изучен. Более детальные исследования этого эффекта были выполнены в [5], где изучалось влияние сопряжения с антителом рака яичников интерлейкин 10 (IL-10) на фотолюминесценцию КТ. После сопряжения наблюдался сдвиг (до 15 нм) максимума полосы люминесценции КТ в коротковолновую область спектра. Было показано, что этот сдвиг значительно возрастает (до 70 нм) после отжига образцов при температурах 100–250 °С. Однако влияние процесса сопряжения на поверхностные состояния (дефекты) КТ не исследовалось. В то же время можно ожидать, что такое влияние должно иметь место.

В настоящей работе изучалось влияние сопряжения КТ с антителом IL-10 на полосу свечения КТ и люминесценцию, обусловленную дефектами, а также на спектры рентгеновской дифракции.

[¶] E-mail: kors@isp.kiev.ua

2. Исследованные образцы и методика эксперимента

Исследовались КТ CdSe в оболочке ZnS, покрытые SiO₂, получение которых детально описано в [6]. Биосопряжение КТ с IL-10 было подтверждено зависимостью интенсивности ФЛ от известной концентрации антигенов, так называемой калибровочной кривой. Экспериментальные образцы представляли собой капли раствора примерно 3 мм в диаметре сопряженных или несопряженных точек, нанесенные на пластины кристаллического кремния. Во всех экспериментах образцы с несопряженными КТ того же размера и химического состава, что и сопряженные, были использованы как контрольные. Перед началом измерений капли высушивались на воздухе при комнатной температуре в течение ~ 30 мин.

Для усиления спектрального смещения полосы ФЛ квантовых точек сопряженные и несопряженные образцы отжигались на воздухе при температуре 190°C в течение двух часов. Кроме того, на неотожженных образцах спектры измерялись сразу после проведения сопряжения, а также после хранения сопряженных и несопряженных образцов на воздухе в течение нескольких месяцев. Для возбуждения ФЛ использовался свет галогеновой лампы, проходящей через монохроматор МДР-23, или линия 337 нм азотного лазера. Люминесценция регистрировалась с помощью монохроматора ИКС-12 и фотоумножителя ФЭУ-62. Структурные исследования проводились на однокристалльном рентгеновском дифрактометре D-8 ADVANCE марки Bruker с использованием Cu K α -излучения. Запись кривых качания $\omega/2\theta$ производилась при щели на детекторе 0.05 мм.

3. Результаты эксперимента

Спектры ФЛ несопряженных образцов, измеренные при разных температурах при возбуждении светом $\lambda_{\text{ex}} = 400$ нм галогеновой лампы, представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, в спектрах, измеренных при комнатной температуре (кривая 1), присутствует узкая полоса I_{QD} с максимумом при 585 нм, обусловленная рекомбинацией экситонов в КТ. В области больших длин волн наблюдается дополнительная полоса I_{D} существенно меньшей интенсивности со слабо выраженным максимумом при 690 нм (см. вставку на рис. 1). Свечение в этой области (650–800 нм) обычно связывают с присутствием глубоких ловушек, обусловленных дефектами в КТ или на их поверхности [7]. При понижении температуры до 77 К интенсивность полосы I_{QD} сильно возрастает (до 10 раз и более), а положение максимума смещается в коротковолновую область спектра в соответствии с изменением ширины запрещенной зоны CdSe (рис. 1, кривые 2). Интенсивность свечения, обусловленного дефектами, также увеличивается, и оно проявляется в виде широкой бесструктурной полосы с хорошо

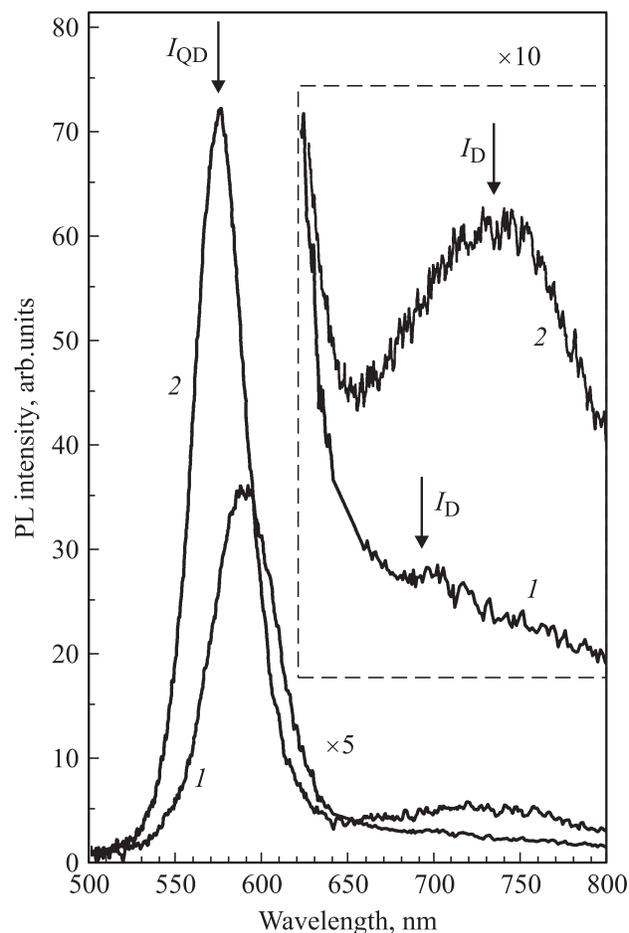


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов без биомолекулы, измеренные при возбуждении светом $\lambda = 400$ нм галогеновой лампы при температуре 300 (кривые 1) и 77 К (кривые 2).

выраженным максимумом при 740 нм (см. вставку на рис. 1). Существенно, что положение максимума дефектной полосы, в отличие от положения максимума полосы I_{QD} , смещается при понижении температуры в длинноволновую область. Однако при большой интенсивности возбуждения (линией 337 нм азотного лазера) такое смещение практически отсутствует.

На рис. 2, *a* приведены спектры возбуждения (СВ) полосы I_{QD} (кривая 1) и дефектной полосы (кривая 2), измеренные при 77 К в максимумах этих полос. Как видно из рисунка, СВ обеих полос подобны и содержат максимум, соответствующий основному состоянию КТ, и структурную полосу в более коротковолновой области, обусловленную возбужденными состояниями. Однако положения максимумов СВ дефектной полосы смещены в коротковолновую сторону по сравнению с соответствующими максимумами полосы I_{QD} . На рис. 2, *b* представлены СВ дефектной полосы, измеренные для разных длин волн детектирования в пределах этой полосы. Как видно из рисунка, положения максимумов в СВ смещаются в длинноволновую сторону при увеличении длины волны детектирования.

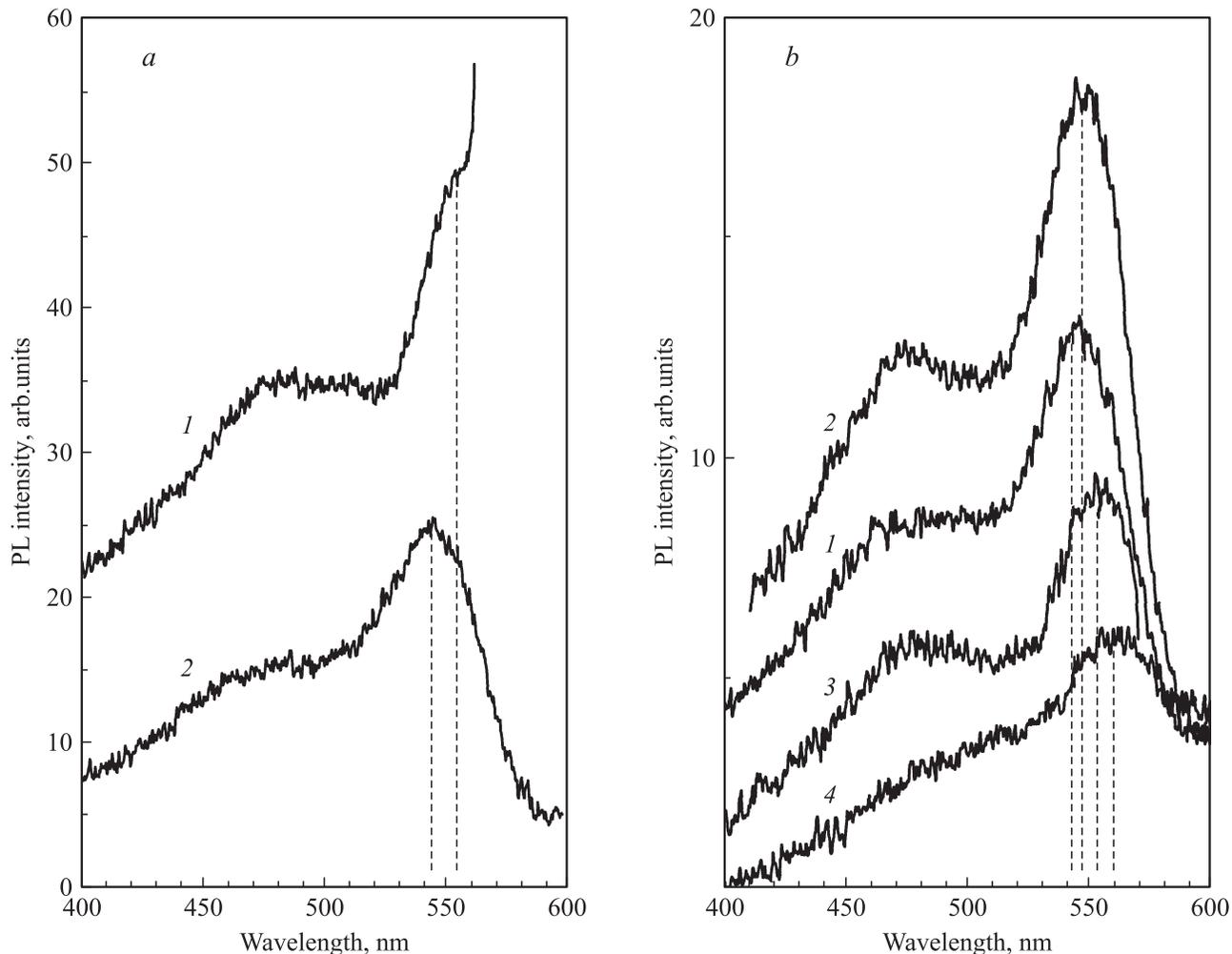


Рис. 2. *a* — спектры возбуждения полосы I_{QD} (кривая 1) и дефектной полосы I_D (кривая 2), измеренные в их максимумах; *b* — спектры возбуждения полосы I_D , измеренные при различных длинах волн детектирования, нм: 1 — 685, 2 — 720, 3 — 792, 4 — 920, образец без биомолекулы, $T = 77$ К.

Во всех сопряженных образцах интенсивность люминесценции уменьшалась по сравнению с несопряженными, но при этом возрастал вклад дефектной полосы в спектр ФЛ. Эффект смещения максимума полосы I_{QD} сразу после конъюгации (сопряжения) был незначителен, что согласуется с результатами [5]. Спектр люминесценции дефектной полосы также практически не изменялся после сопряжения.

Как было показано в [5], отжиг подобных образцов приводит к существенному увеличению спектрального сдвига полосы I_{QD} . При этом его величина возрастает экспоненциально со временем отжига, что позволило авторам определить постоянные времени процесса как функцию температуры отжига и оценить энергию активации процесса — 0.38 эВ. Как показали наши измерения, отжиг сопряженных образцов приводит также к появлению коротковолнового сдвига дефектной полосы. При этом положение ее максимума смещается сильнее, чем положение максимума полосы I_{QD} (рис. 3). Одновременно происходит трансформация ее

формы. Аналогичный эффект наблюдается и при старении.

На рентгенограммах, полученных при симметричной съемке, от неконъюгированных и конъюгированных КТ наблюдается лишь один пик. Этот пик соответствует отражению 400 от кристаллитов CdSe, имеющих кубическую структуру. Такая ситуация может наблюдаться при преимущественной ориентации КТ в пространстве, когда они не являются сферическими. В исследуемых образцах КТ, по-видимому, имелись грани, близкие к плоскостям $\{100\}$. Положение максимума кривой качения от неконъюгированных КТ ($\omega/2\theta$, профиль) наблюдалось при угле отражения $2\theta = 61.859$ (межплоскостное расстояние для отражения 400 $d_{400} = 0.15114$ нм) и было смещено в сторону больших углов по сравнению с отражением 400 от объемного кристалла CdSe ($d_{400} = 0.15126$ нм). Это свидетельствует о том, что в несопряженных КТ присутствуют напряжения сжатия в направлении, перпендикулярном к поверхности пластины кристаллического кремния. Возникающие в КТ

напряжения вызваны, по-видимому, межфазным натяжением, возникающим на границе монокристаллического кремния и среды кристаллизовавшегося раствора капли. Данный вывод подтверждается также наличием напряжений сжатия в кремниевой подложке в направлении, перпендикулярном к поверхности пластины, в области нанесения капли. В отожженных образцах с сопряженными КТ положение максимума кривой качания смещается в область еще больших углов отражения ($2\theta = 61.867$, $d_{400} = 0.14979$ нм), т.е. наблюдается увеличение напряжений сжатия. При этом ширина на полувысоте кривой качания для отражения 400 от несопряженных и сопряженных КТ практически не изменяется (рис. 4). В то же время напряжения сжатия в кремнии в направлении, перпендикулярном к поверхности пластины, в области нанесения капли с конъюгированными КТ несколько уменьшаются. Это свидетельствует о появлении дополнительного всестороннего сжатия КТ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при присоединении биомолекул наблюдаются дополнительные напряжения всестороннего сжатия, вызванные влиянием молекул на КТ. Относительная деформация в КТ $\Delta d/d$ возрастает от $7.9 \cdot 10^{-4}$ в несопряженных точках до $9.7 \cdot 10^{-3}$ в сопряженных.

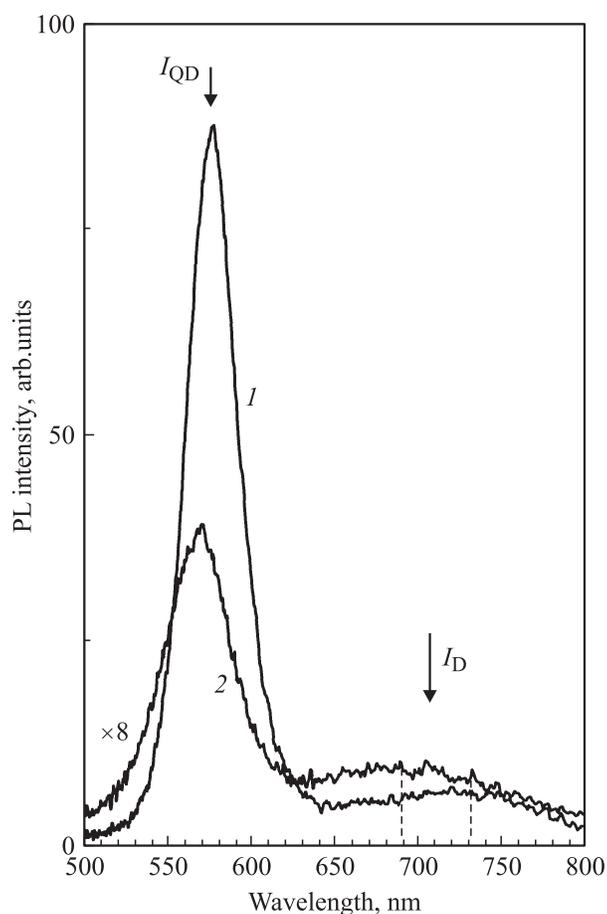


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов, отожженных при 190°C ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ нм, $T = 77$ К): 1 — без биомолекул, 2 — с биомолекулами.

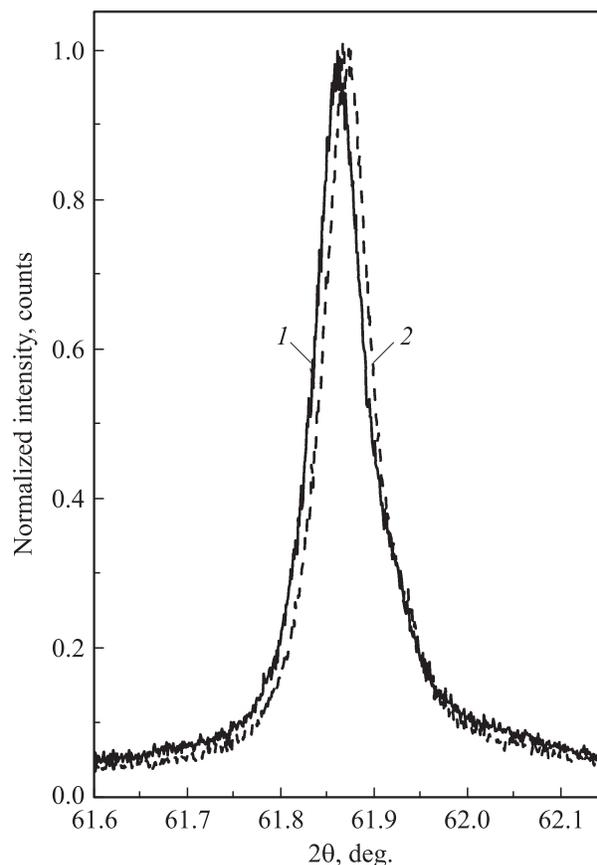


Рис. 4. Кривые рентгеновской дифракции образцов, отожженных при 190°C : 1 — без биомолекул, 2 — с биомолекулами.

4. Обсуждение результатов

Как видно из приведенных выше результатов, спектры возбуждения свечения в области 600–800 нм имеют те же особенности, что и спектры возбуждения полосы люминесценции I_{QD} , т.е. полоса I_{D} возбуждается светом из области поглощения квантовых точек. Это означает, что соответствующие центры свечения обусловлены дефектами, расположенными внутри КТ или на их поверхности. Существенно, однако, что максимумы в спектрах возбуждения полосы I_{D} , измеренных в ее максимуме, смещены в высокоэнергетическую сторону по отношению к максимумам в спектрах возбуждения полосы КТ, также измеренных в ее максимуме. Отсюда можно сделать вывод, что дефекты расположены преимущественно на КТ малого размера, что согласуется с данными [8,9].

При повышении температуры от 77 до 300 К положение максимума дефектной полосы, в отличие от положения максимума полосы I_{QD} , смещается в коротковолновую область спектра. Это связано, очевидно, с тем, что спектр дефектной полосы является суперпозицией разных полос, и при повышении температуры происходит температурное гашение преимущественно длинноволновой компоненты. Это подтверждается и

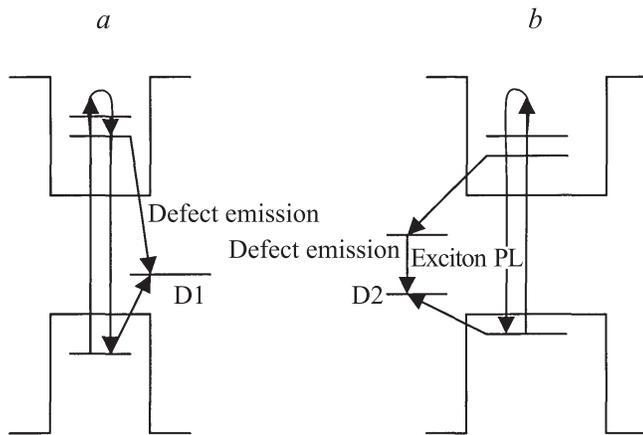


Рис. 5. Схематическая иллюстрация возможных путей рекомбинации носителей, возбужденных в квантовых точках: *a* — рекомбинация через дефекты, обуславливающие коротковолновую компоненту дефектной полосы (центр свечения $D1$); *b* — рекомбинация через дефекты, обуславливающие длинноволновую компоненту дефектной полосы (центр свечения $D2$).

изменением формы ее спектра (см. вставку на рис. 1). О связи трансформации спектра с температурным гашением длинноволновой компоненты полосы I_D свидетельствуют также спектры ФЛ, измеренные при возбуждении светом лазера. Известно [10], что при увеличении интенсивности возбуждения начало температурного гашения ФЛ смещается в область более высоких температур (интенсивность гашения при заданной температуре уменьшается). Поэтому возбуждение люминесценции КТ мощным излучением азотного лазера позволяет уменьшить температурное гашение всех полос ФЛ и длинноволновой компоненты полосы I_D в частности. Этим и объясняется отсутствие длинноволнового смещения максимума полосы I_D при повышении температуры в случае возбуждения ФЛ лазерным излучением.

Преимущественное гашение длинноволновой компоненты по сравнению с коротковолновой позволяет предположить, что центр свечения, обуславливающий длинноволновую компоненту ($D2$), содержит более чем один уровень. Действительно, если бы излучение происходило при захвате на уровни дефектов одного из носителей из зоны разрешенных энергий КТ, то температурное гашение длинноволновой компоненты должно было бы происходить при более высоких температурах, чем коротковолновой, вследствие большего зазора для термического выброса носителя другого знака. Поэтому следует предположить, что центр, обуславливающий длинноволновую компоненту, содержит, как минимум, 2 уровня, один из которых мельче, чем уровень (или один из уровней) центра свечения, обуславливающего коротковолновую компоненту дефектной полосы ($D1$). Возможно, что он представляет собой донорно-акцепторную пару. На рис. 5 представлена схематическая иллюстрация возможных путей рекомбинации носителей, возбужденных в квантовых точках. Отметим,

что представление о том, что излучательные центры, связанные с КТ, содержат систему уровней, развито в ряде работ [11,12].

Интересно, что максимумы в СВ дефектной полосы смещаются в длинноволновую сторону при смещении в ту же сторону длины волны детектирования в пределах этой полосы (рис. 2). Это означает, по-видимому, что дефекты, обуславливающие более коротковолновую компоненту, расположены преимущественно на точках меньшего размера, чем дефекты, обуславливающие длинноволновую компоненту.

Как отмечалось выше, сопряжение приводит к голубому смещению полосы I_{QD} и уменьшению интенсивности всей люминесценции, однако интенсивность полосы I_{QD} падает преимущественно. Уменьшение ФЛ может быть обусловлено образованием при сопряжении центров безызлучательной рекомбинации. К уменьшению интенсивности люминесценции может привести и образование новых или изменение глубины уже имеющихся ловушек носителей заряда. В этом случае захват одного из носителей, генерированных в КТ, ловушками может приводить к возникновению в КТ оже-процесса, который вызовет уменьшение интенсивности полосы I_{QD} [13]. Однако и в случае появления центров безызлучательной рекомбинации, и в случае возникновения оже-процесса интенсивность полосы I_D должна уменьшиться в такое же число раз, что и интенсивность полосы I_{QD} , поскольку они имеют общий канал возбуждения, обусловленный поглощением света в КТ.

Более слабое падение интенсивности дефектной полосы (преимущественное уменьшение интенсивности полосы I_{QD}) предполагает, что в системе дефектов происходят также и другие изменения. Можно назвать по крайней мере два возможных варианта таких изменений.

1. Образование заряженного центра на поверхности КТ. Известно, что заряд на поверхности квантовых точек может модифицировать их спектры поглощения и излучения [14], а также существенно уменьшать интенсивность свечения вследствие уменьшения величины матричного элемента для электронно-дырочных переходов [15]. При этом интенсивность дефектной полосы может возрасти, так как излучение в КТ представляет собой конкурирующий канал рекомбинации.

2. Увеличение концентрации центров свечения, обуславливающих дефектную полосу, что само по себе может привести к уменьшению интенсивности свечения КТ. Очевидно, что оба эти случая могут объяснить наблюдающееся непропорциональное уменьшение интенсивности полос I_{QD} и I_D . При этом, поскольку наблюдается уменьшение интенсивности обеих полос, нужно предположить, что наряду с образованием заряженных центров или центров свечения возникают центры безызлучательной рекомбинации или, например, ловушки, приводящие к оже-процессу.

Как видно из рис. 3, при сопряжении изменяется форма дефектной полосы. Это означает, что вклад в спектр ФЛ разных компонентов дефектной полосы изменяется неодинаково, что трудно объяснить образованием

заряженного центра на поверхности КТ. Поэтому мы предполагаем, что при сопряжении происходит образование центров свечения, обуславливающих дефектную полосу, причем преимущественно ее коротковолновую компоненту. С этим и связано, по-видимому, более сильное смещение максимума дефектной полосы по сравнению с полосой КТ.

Относительно причин, вызывающих смещение максимума полосы КТ и трансформации в системе дефектов, можно высказать следующие предположения. На ФЛ характеристики КТ могут оказывать влияние окружающая атмосфера и фотовозбуждение [16]. В частности, к голубому сдвигу приводит фотоадсорбция полярных молекул [17]. Изменение характеристик КТ могут вызывать также химические превращения на их поверхности или около них [18,19], которые могут иметь место в процессе старения или отжига. Такие превращения возможны благодаря реакциям, включающим остаточную воду, кислород или другие молекулы, сохраняющиеся на поверхности после процесса синтеза. Они могут приводить также к изменению плотности и распределения поверхностных ловушек. Однако, как показывают исследования рентгеновской дифракции, наиболее вероятной причиной голубого сдвига полосы КТ являются механические напряжения, возникающие после сопряжения и, очевидно, усиливающиеся в результате отжига или длительного хранения. Действительно, после сопряжения и отжига в КТ возрастают напряжения сжатия. Как известно [20,21], это должно привести к голубому смещению полосы КТ, что и наблюдается на опыте.

Что касается изменений в системе дефектов, то, возможно, что существенную роль здесь играют химические превращения на поверхности КТ, включая процессы десорбции или адсорбции. Их причиной могут быть реакции, стимулированные не только самим процессом высыхания, но и возникающими при этом механическими напряжениями.

5. Заключение

Исследовалось влияние сопряжения на экситонную и дефектную полосы ФЛ квантовых точек CdSe–ZnS, а также на их структурные характеристики. Как показали измерения, при повышении температуры от 77 до 300 К происходит смещение максимума дефектной полосы в коротковолновую сторону, что связано с преимущественным температурным гашением интенсивности ее длинноволновой компоненты. Это свидетельствует о неэлементарности полосы, обусловленной дефектами. Спектры ее возбуждения подобны спектрам возбуждения полосы КТ, однако соответствующие максимумы смещены в коротковолновую сторону. Это свидетельствует о том, что дефекты расположены преимущественно на точках малого размера. Зависимость спектра возбуждения дефектной полосы от длины волны детектирования позволяет сделать вывод, что дефекты,

обуславливающие коротковолновую компоненту дефектной полосы, расположены преимущественно на точках меньшего размера, чем дефекты, обуславливающие ее длинноволновую компоненту. Сопряжение приводит к голубому сдвигу максимума полосы КТ, а также к увеличению вклада дефектной полосы в спектр ФЛ и к трансформации ее формы. Предполагается, что увеличение вклада этой полосы в спектр ФЛ обусловлено образованием соответствующих центров свечения, а изменение ее формы — преимущественным образованием дефектов определенного типа.

Показано, что исследованные КТ имеют кубическую структуру и испытывают напряжения сжатия. Сопряжение приводит к увеличению этих напряжений, что является наиболее вероятной причиной голубого сдвига полосы КТ.

Авторы благодарны Д.З. Занг и А. Волкотт за предоставленные экспериментальные образцы квантовых точек.

Эта работа поддержана Министерством образования и науки Украины (проект М/207-2007), а также National Science Foundation (проект № DMI-0523163).

Список литературы

- [1] B.O. Dabbousi, J. Rodriguez, Viejo, F.V. Miculec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M.G. Bawendi. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463 (1997).
- [2] A. Wolcott, D. Gerion, M. Visconte, J. Sun, A. Schwartzberg, S.W. Chen, J.Z. Zhang. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5779 (2006).
- [3] B. Dubertret, P. Scourides, D.J. Norris, V. Noireaux, A.H. Brivanlou, A. Libchaber. *Science*, **298**, 1779 (2006).
- [4] E.R. Goldman, A.R. Clapp, G.P. Anderson, H.T. Uyeda, J.M. Mauro, I.L. Medintz, H. Vattoussi. *Anal. Chem.*, **76**, 684 (2004).
- [5] M. Dubiec, G. Chornocur, S. Ostapenko, A. Wolcott, J.Z. Zhang, A. Zajac, C. Phelan, T. Sellers, D. Gerion. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 263 112 (2007).
- [6] D. Gerion, F. Pinaud, S.C. Williams, W.J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, A.P. Alivisatos. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8861 (2001).
- [7] A.R. Cortan, R. Hull, R.L. Opila, M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald, R.J. Carroll, L.E. Brus. *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 1327 (1990).
- [8] A.M. Kapitonov, A.B. Stupak, S.C. Gaponenko, E.P. Petrov, A.L. Rogach, A. Eychmuller. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10 109 (1999).
- [9] В.П. Брикса, С.М. Калитчук, В.В. Стрельчук, С.Г. Крилюк, Д.В. Корбутяк, М.Я. Валах, П.И. Фейчук, Л.П. Щербак. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4**, 1 (2006).
- [10] В.Е. Лашкарёв, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).
- [11] M.G. Bawendi, P.J. Carroll, W.L. Wilson, L.E. Brus. *J. Chem. Phys.*, **96**, 946 (1992).
- [12] M. Jones, J. Nedeljkovic, R.J. Ellingson, A.J. Nozic, G. Rumbles. *J. Phys. Chem.*, **107**, 11 346 (2003).
- [13] A.L. Efros, M. Rosen. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1110 (1997).
- [14] A. Franceschetti, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **62**, 16 287 (2000).

- [15] L.W. Wang. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2360 (2001).
- [16] A.Y. Nazzal, X.Y. Wang, L.H. Qu, W. Yu, Y.Z. Wang, X.G. Peng, M. Xiao. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5507 (2004).
- [17] Masary Oda, Junpei Tsukamoto, Atsushi Hasegawa, Noriua Iwami, Kan Nishiura, Izumi Hagiwara, Naoshisa Amdo, Hirimi Horiuchi, Toshiro Tani. *J. Luminecs.* **119–120**, 570 (2006).
- [18] S.R. Cordero, P.J. Carson, R.A. Estabrook, G.F. Strouse, S.K. Buratto, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 12 137 (2000).
- [19] T.W. Roberti, N.J. Cherepy, J.Z. Zhang. *J. Chem. Phys.*, **108**, 2143 (1998).
- [20] K. Shahzad, D.J. Olego, C.J. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, **38**, 1417 (1988).
- [21] V. Pellegrini, R. Atanasov, F. Tredicucci, F. Beltram, C. Amzulini, L. Sorba, L. Vanzetti, A. Franciosi. *Phys. Rev. B*, **51**, 5171 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

Effect of biomolecules conjugation on CdSe–ZnS quantum dots photoluminescent and structural properties

L.V. Borkovskaya, N.E. Korsunskaya, T.G. KryshTAB, L.P. Germash⁺, E.Yu. Pecherskaya⁺, S. Ostapenko[•], A. Chernokur[•]*

V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

* Department of Material Sciences, ESFM–IPN,
Ed. 9 U.P.A.L.M.,
07738 Mexico, Mexico

⁺ National Technical University of Ukraine "KPI",
03056 Kiev, Ukraine

[•] Nanomaterials and Nanomanufacturing
Research Center, University of South Florida,
33620 Tampa, USA

Abstract The spectra of photoluminescence and its excitation as well as the curves of *x*-ray diffraction of silanized CdSe–ZnS quantum dots were investigated. The influence of conjugation of quantum dots with biomolecules on these characteristics was also studied. In the luminescence spectra the emission has been joined with carrier recombination though defects were present except the band conditioned by exciton recombination in quantum dots. It is found that defect related emission contains at least two bands. It is shown that defects are located mainly on the dots of small size, the defects responsible for long-wave component of defect related emission are located on the dots of greater size than defects responsible for short-wave component. It is found that conjugation of quantum dots with biomolecules results not only in blue shift of exciton band but also in transformation of spectrum of defect related emission, and also in the increase of its contribution to luminescence spectrum. The observed changes in defect related emission are explained by formation of corresponding luminescence centers. It is shown that conjugation with biomolecules leads to increase of compressive strains in quantum dots. This can explain the blue shift of the band resulted from exciton recombination in quantum dots.