

12,09

Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия

© С.В. Ремпель^{1,2}, А.А. Разводов², М.С. Небогатилов², Е.В. Шишкина²,
В.Я. Шур², 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 1 августа 2012 г.)

Квантовые точки сульфида кадмия синтезированы методом химической конденсации в водном растворе. Размеры квантовых точек, определенные непосредственно в коллоидном растворе методом динамического рассеяния света и на сухом осадке методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии, согласуются между собой. Обнаружено, что на расщепление пиков флуоресценции квантовых точек может влиять неупорядоченность атомной структуры квантовых точек сульфида кадмия.

Работа поддержана проектом РФФИ № 11-03-00257 и грантом Уральского отделения РАН 12-П-234-2003

1. Введение

В настоящее время все более широкое применение находят новые материалы, физические, оптические и другие свойства которых связаны с их линейными размерами. Так, в оптике, биологии и медицине в качестве фотостабильных меток вместо традиционных красителей активно внедряются квантовые точки (КТ), в качестве которых используются полупроводниковые наночастицы на основе соединений $A^{II}B^{IV}$ и $A^{II}B^{VI}$. Особое внимание к КТ объясняется значительным отличием дискретного спектра экситонов в них от спектра объемного кристалла того же самого химического состава. Это отличие приводит к изменению оптических свойств КТ по сравнению с объемным материалом. В частности, в зависимости от химического состава и размера КТ полоса эмиссии может располагаться на любом участке спектра от ультрафиолетовой до инфракрасной области [1,2]. Эта особенность позволяет получать метки различного цвета для оптического кодирования [3], использовать КТ в оптоэлектронике [4], а также применять их для изучения структуры биологических клеток и влияния на клетки различных факторов [5,6].

При комнатной температуре в спектрах люминесценции халькогенидных объемных полупроводников сложно наблюдать линии, связанные с экситонными состояниями. Квантовый выход из таких состояний невелик из-за больших значений эффективного радиуса экситона. Кроме того, экситоны активно распадаются в результате теплового движения. Энергия связи и сила осциллятора экситона увеличиваются при ограничении движения хотя бы в одном направлении до линейных размеров, сравнимых с его радиусом. Благодаря этому становится возможным создание новых материалов и приборов, действие которых основано на физических процессах, определяемых экситонными состояниями. В

КТ движение экситона ограничено во всех трех направлениях. При помещении нульмерного полупроводника в диэлектрическую матрицу можно получить дополнительное усиление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой. Так, при окружении КТ оболочкой из полупроводника с более широкой запрещенной зоной (например, КТ CdSe/ZnS) удастся добиться увеличения квантового выхода.

КТ на основе CdS являются перспективными материалами для оптики, оптоэлектроники, биологии и медицины [4–7]. Первоначально КТ CdS выращивались и исследовались в диэлектрической матрице, в частности стекле [7]. Большой научный и практический интерес представляют КТ в виде коллоидных растворов. Использование жидкофазных наноматериалов позволяет применять их для регистрации биомедицинских параметров [5,6]. Успешно развиваются методы синтеза полупроводниковых КТ в органических растворителях [8]. Эти КТ обладают уникальными оптическими характеристиками и находят широкое применение. Однако в основном методы их синтеза являются высокотемпературными и проходят в две стадии. Использование токсичных растворителей ограничивает применение КТ в биологии и медицине. Если свойства КТ, полученные в органических растворителях, уже достаточно изучены [8], то данных по КТ в водных растворах недостаточно [6].

Важной характеристикой для каждого материала является боровский радиус экситона. Для CdS он составляет 3.2 nm. В частицах CdS размером от 2 до 10 nm реализуется режим среднего или сильного ограничения (конфайнмент). Теоретические расчеты [9] показывают, что для КТ CdS размером 2.5 и 5 nm следует ожидать увеличения энергии связи экситона в несколько раз по сравнению с энергией связи в монокристалле. Это предотвращает распад экситона при комнатной температуре, позволяет рассматривать наносистемы из КТ CdS в качестве активной области полупроводниковых лазеров

и значительно расширяет другие области их возможного применения.

Во многих случаях необходимо получать КТ в виде водных коллоидных растворов. Однако остается еще много вопросов, связанных с закономерностями роста и флуоресценции КТ CdS в водных растворах. Как правило, необходимо получать КТ строго заданного размера. Даже незначительная дисперсия в размерах КТ может приводить к существенному изменению их оптических свойств.

Измерение размеров КТ является непростой экспериментальной задачей. Используя разные физические методы, часто можно получить разные результаты для одних и тех же КТ. Наиболее адекватным методом измерения размеров представляется непосредственная визуализация КТ, позволяющая наряду с размерами оценить дисперсию и степень агломерации. Достоверность результатов, полученных такими методами, можно подтвердить, используя их в комбинации с косвенными методами измерения размеров.

2. Результаты эксперимента

В настоящей работе исследовались КТ CdS, полученные методом химической конденсации по методике, описанной в [10]. Этот метод позволяет получать стабильный водный коллоидный раствор КТ без использования токсичных органических растворителей и дает возможность избежать дополнительных трудоемких операций, связанных с процессом солиubilизации.

Определение размеров КТ проводилось различными методами как в растворе, так и в порошке. Измерение размеров КТ непосредственно в растворе было проведено методом динамического рассеяния света на анализаторе дисперсий Zetasizer Nano-ZS. После высушивания размер КТ измерялся методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (ПКАСМ) с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra.

Для измерения размеров КТ капля коллоидного раствора наночастиц CdS объемом $2\ \mu\text{l}$ наносилась на поверхность свежего скола слюды. Известно, что невысокая скорость испарения дисперсионной среды может приводить к формированию упорядоченных структур за счет капиллярных эффектов. Чтобы избежать укрупнения коллоидных частиц при испарении воды, микрокапля просушивалась продувкой чистым воздухом в течение 30 с.

Изображение рельефа поверхности, полученное методом ПКАСМ, приведено на рис. 1. Видно, что на атомарно-гладкой поверхности слюды присутствуют в основном мелкие наночастицы (КТ) округлой формы, среди которых можно обнаружить отдельные сравнительно крупные частицы. По результатам ПКАСМ-измерения рельефа поверхности образцов было выявлено наличие двух типов объектов: 1) КТ размером менее

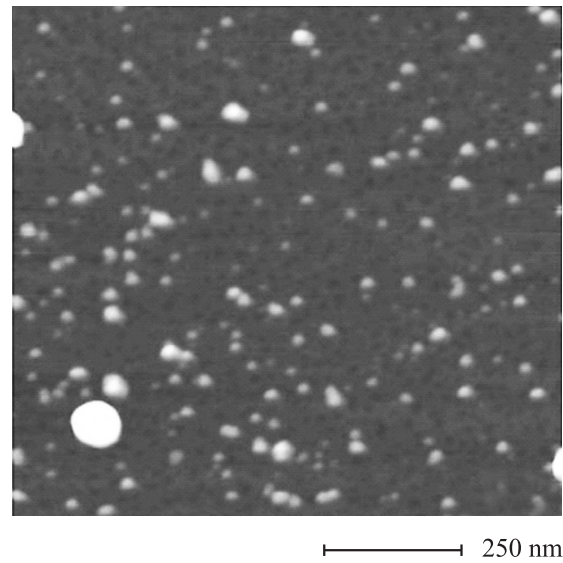


Рис. 1. Квантовые точки CdS, осажденные из коллоидного раствора на поверхность слюды. Рельеф поверхности, измеренный методом ПКАСМ.

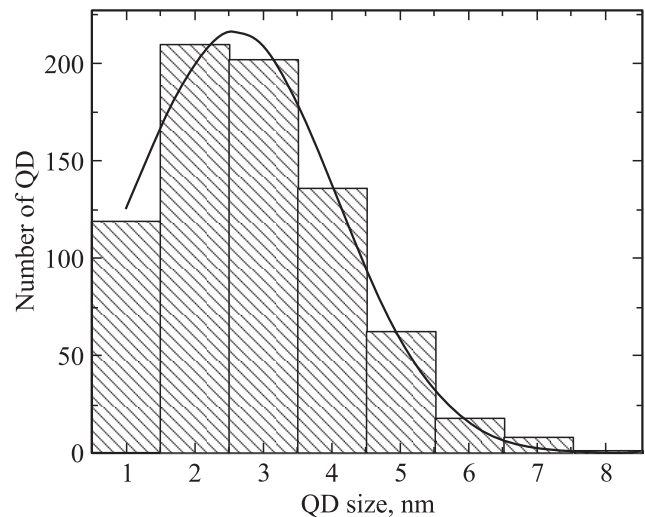


Рис. 2. Гистограмма распределения квантовых точек (QD) CdS по размерам, полученная на основе анализа ПКАСМ-изображений частиц, осажденных на поверхность слюды. Аппроксимация функцией нормального распределения.

10 nm и плотностью около 100 частиц на μm^2 ; 2) крупные частицы размером от 30 до 45 nm и плотностью около одной частицы на μm^2 .

Размер наночастиц определялся по высоте рельефа поверхности. По результатам измерения 750 малых наночастиц были определены средний размер (2.9 nm) и среднеквадратичное отклонение (1.3 nm). Гистограмма распределения наночастиц по размерам (рис. 2) была аппроксимирована функцией нормального распределения с максимумом функции распределения 2.6 nm.

Для отделения фракции крупных частиц непосредственно после нанесения микрокапли коллоидного рас-

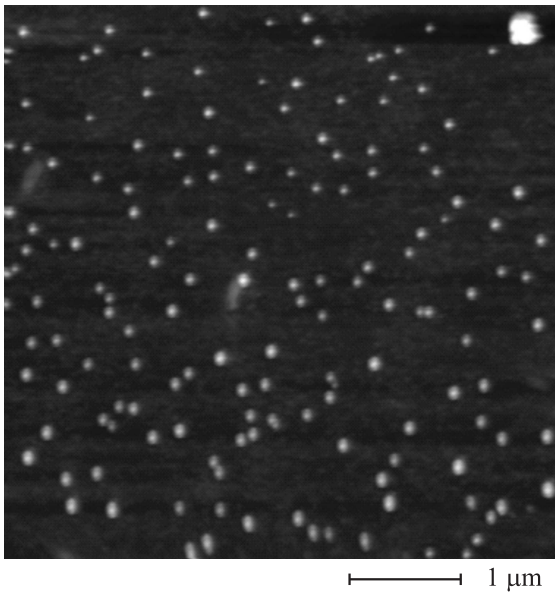


Рис. 3. Квантовые точки CdS на поверхности слюды после центрифугирования со скоростью 3000 г/м. Рельеф поверхности, измеренный методом ПКАСМ.

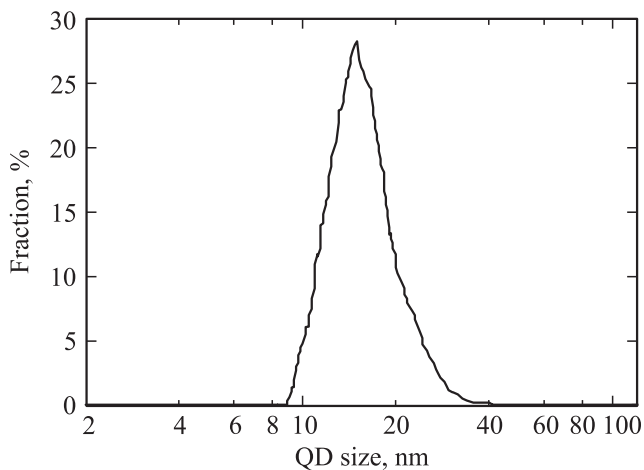


Рис. 4. Распределение квантовых точек по размерам, полученное методом динамического рассеяния света.

твора на подложку было проведено центрифугирование на Sawates SM 180-Hp250HDMS со скоростью 1000 и 3000 г/м. При исследовании полученных образцов методом ПКАСМ по-прежнему наблюдалось присутствие наночастиц разного размера (рис. 3).

Размеры КТ непосредственно в водной суспензии измерялись методом динамического рассеяния света. Суспензия частиц помещалась в кювету объемом 3 cm^3 и облучалась гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм. Детектор рассеянного излучения располагался под углом 173° . Изучение функции распределения центров рассеяния по размерам показало, что наибольшее число частиц имеет размер 15.2 нм (рис. 4).

Методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии был измерен спектр флуоресценции КТ CdS. Длина волны возбуждающего света составляла 472.8 нм. В спектре наблюдались достаточно узкий пик флуоресценции с максимумом около 557 нм и широкий длинноволновый пик (рис. 5). При детальном исследовании спектров в области максимума флуоресценции с использованием дифракционной решетки 1800 штрихов на мм со спектральным разрешением 0.027 нм было обнаружено два близко расположенных пика (рис. 6). Наблюдаемые полосы люминесценции сильно уширены из-за дисперсии КТ по размерам, поэтому точное определение положения полос затруднено. Аппроксимация спектра суммой двух функций Лоренца позволила определить положение пиков: 557 и 563 нм. Расстояние между полосами в спектре люминесценции соответствует 0.02 eV.

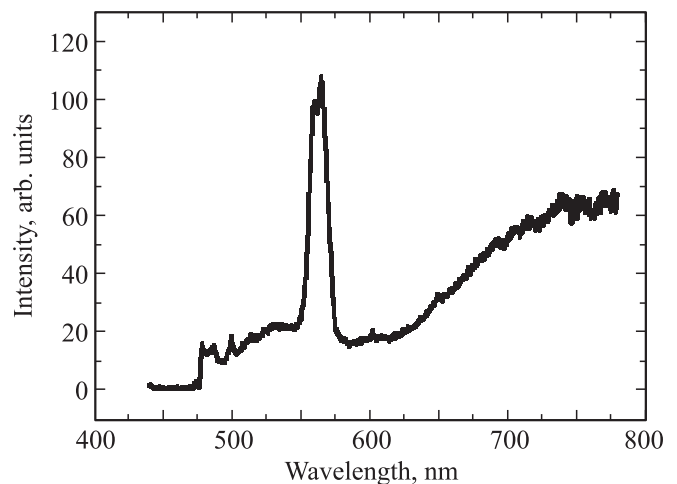


Рис. 5. Спектр флуоресценции наночастиц CdS. Длина волны возбуждающего излучения 472.8 нм.

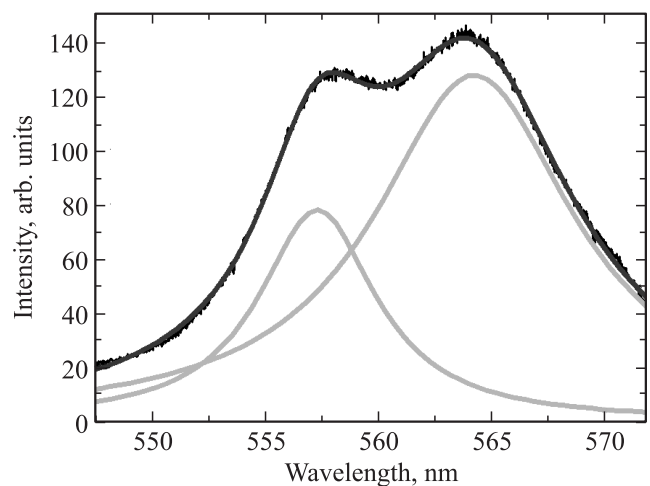


Рис. 6. Спектр флуоресценции наночастиц CdS и его аппроксимация суммой двух функций Лоренца.

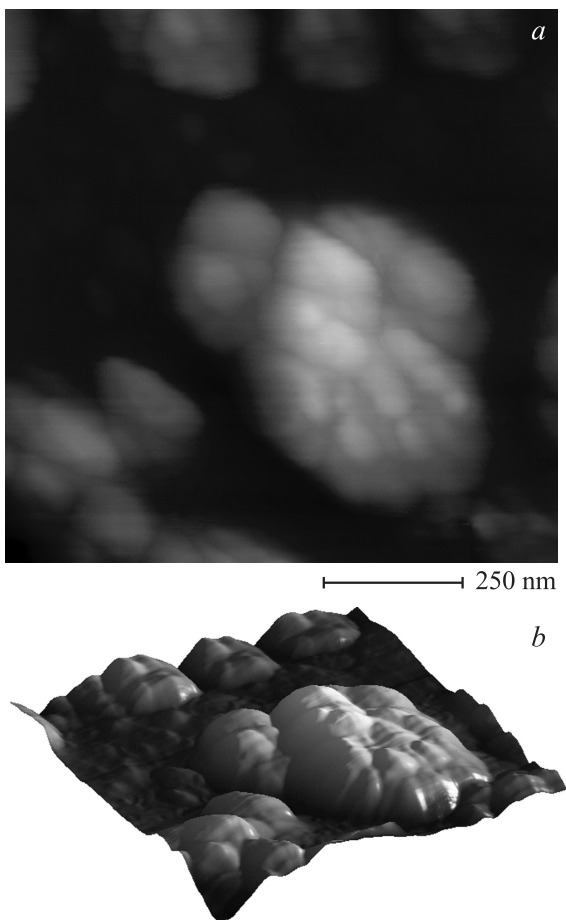


Рис. 7. Изображение поверхности, покрытой наночастицами CdS. 2D- (*a*) и 3D-изображения (*b*) получены методом ПКАСМ.

3. Обсуждение результатов

Размеры КТ CdS, определенные разными методами, несколько отличаются друг от друга. Методом ПКАСМ обнаружено, что наибольшее число наночастиц имеет размеры от 2 до 3 nm. По данным метода динамического рассеяния света большинство частиц имеет размер 15 nm. Этот факт можно объяснить тем, что метод динамического рассеяния света определяет размеры рассеивающих центров, а не самих КТ. Наночастицы CdS в водном растворе расположены в мицеллах, в состав которых входят молекулы стабилизатора и поляризованные молекулы растворителя [10]. Именно такие образования, состоящие из наночастиц CdS, стабилизирующего слоя и сольватной оболочки из молекул дисперсионной среды, представляют собой рассеивающие центры. С учетом этого факта можно сделать вывод, что размеры большинства частиц менее 10 nm. Оба метода выявили также присутствие крупных частиц.

Методом центрифугирования не удалось получить однородную по размерам частиц фракцию. В работе [11] отмечается, что благодаря склонности наночастиц к

самоорганизации после центрифугирования удастся обнаружить новые самоорганизованные объекты из наночастиц, однако в нашей работе самоорганизации наночастиц CdS после центрифугирования обнаружено не было.

Измерение дзета-потенциала показало, что состояние наночастиц соответствует границе зоны устойчивости, поэтому нельзя исключить возможность их коагуляции. Следовательно, обнаруженные во всех проведенных экспериментах крупные частицы могут быть агломератами наночастиц CdS (рис. 7).

Наибольший интерес в спектре флуоресценции КТ представляют коротковолновые пики. По данным [12] спектры люминесценции нанокристаллов размером $a \leq 3.5$ nm в значительной степени определяются зона-примесными и межпримесными переходами. Известно, что спектральное положение всех полос люминесценции смещается в коротковолновую область спектра по мере уменьшения размеров нанокристаллов. Этот факт и бимодальное распределение наночастиц по размерам наталкивают на мысль объяснить наличие двух близкорасположенных пиков при 557 и 563 nm размерным фактором. Однако спектры, полученные на образцах коллоидных растворов с наночастицами размером более 30 nm, содержат эти же пики.

Для изучения тонкой структуры спектров в ансамбле нанокристаллов необходимо применять размерно-селективные люминесцентные методы при низкой температуре. Можно сделать некоторые предположения о природе пиков, поскольку точная идентификация спектров флуоресценции подобных соединений может быть затруднена по нескольким причинам. В частности, дефекты решетки могут приводить к образованию в полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ центров с глубокими уровнями, играющих важную роль в рекомбинационных процессах. Вакансия кадмия может находиться в различных зарядовых состояниях, а искажение кристаллической решетки ян-теллеровского типа — смещение атома в область ближайшего междоузлия — приводит к обрыву связи с атомом соседней подрешетки. Эти явления могут приводить к образованию комплексов различного типа, на которых связываются экситоны. В [13,14] изучали экспериментально и теоретически связь двух возможных структурных модификаций CdS — вюрцитной и сфалеритной — с размерами наночастиц, а также с их оптическими спектрами. По результатам этих исследований можно сделать общий вывод. Каждая из структурных модификаций и их комбинации в процессе фазового перехода вносят свой вклад в спектры флуоресценции и определяют оптические свойства наночастиц. В [14] исследовались поликристаллические пленки CdS на стекле. Появление желтой линии в спектре флуоресценции пленок было объяснено одновременным присутствием двух фаз и образованием пар Френкеля (междоузельный атом Cd–вакансия Cd) в процессе фазового перехода из кубической структуры в гексагональную. Образование пары Френкеля связано

с изменением положения атома кадмия при преобразовании структуры. В спектре флуоресценции в это время присутствуют два пика на расстоянии 0.02 eV. Когда начинает доминировать гексагональная фаза, пары Френкеля распадаются и интенсивность желтой линии значительно снижается. С другой стороны, в [15] показано, что наночастицы CdS, аналогичные исследованным в нашей работе, имеют неупорядоченную структуру. Их решетка представляет собой чередующиеся слои атомов, характерные для α - либо β -фазы CdS. С учетом первых трех координационных сфер в такой неупорядоченной структуре реализуются два возможных окружения атома Cd. Можно предположить, что появление двух пиков на расстоянии 0.02 eV в спектре флуоресценции связано с неупорядоченностью структуры и, как следствие, с различным окружением атома кадмия, характерным для вюрцитной и сфалеритной структур.

В [16] рассмотрены диаграммы энергетических уровней для композитов CdS–стекло и коллоидных растворов CdS. Авторы этой работы 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. Эти дефекты ведут себя как ловушки для свободных экситонов. Для коллоидных растворов характерно появление в запрещенной зоне глубоких уровней связанных с междоузельной серой, вакансиями серы и поверхностными атомами Cd. В соответствии с данной схемой вклад в рассматриваемые полосы спектра флуоресценции могут вносить рекомбинация электрона из зоны проводимости и дырки в V_{Cd} , а также рекомбинация электрона из I_S и дырки V_{Cd} .

По данным [16] ширина запрещенной зоны коллоидных растворов CdS несколько меньше, чем для композитов, и составляет 2.62 eV. Это значение практически совпадает со значением ширины запрещенной зоны 2.66 eV, полученным ранее из спектров абсорбции для коллоидных растворов, исследованных в настоящей работе.

4. Заключение

Таким образом, различными физическими методами изучены КТ, полученные методом химической конденсации в водном растворе. Показано, что большинство наночастиц имеют размеры меньше 10 nm. По данным атомно-силовой и конфокальной микроскопии средний размер наночастиц составляет 3 nm. Наряду с ними в образцах присутствует незначительное количество более крупных частиц размером около 40 nm. В спектрах флуоресценции КТ CdS наблюдаются интенсивные пики в области 557 и 563 nm, а также широкий длинноволновый пик. Причиной существования раздвоенного пика в области 557 nm может являться неупорядоченность атомной структуры наночастиц.

Авторы выражают благодарность Н.С. Кожевниковой за синтез КТ CdS и К.Д. Кузнецову за помощь в проведении измерений.

Список литературы

- [1] A.P. Alivisatos. *Semicond. Clusters Sci.* **271**, 5251, 933 (1996).
- [2] M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem.* **100**, 2, 468 (1996).
- [3] N. Jumaa, M. Lansalot, A. Thretts, A. Elaissari, A. Sukhanova, M. Artemyev, I. Nabiev, J.N.M. Cohen. *Langmuir* **22**, 4, 1810 (2006).
- [4] А.А. Ремпель. *Успехи химии* **76**, 5, 474 (2007).
- [5] С.В. Ремпель, Н.С. Кожевникова, Н.Н. Александрова, А.А. Ремпель. *Неорган. материалы* **47** 3, 271 (2011).
- [6] С.В.Ремпель, Н.С. Кожевникова, Н.Н. Александрова, А.А. Ремпель. *Докл. АН* **440**, 1, 56 (2011).
- [7] H. Yukselici, P.D. Persans, T.M. Hayes. *Phys. Rev. B* **52**, 16, 11 763 (1995).
- [8] П.Б. Кочергинская, А.В. Романова, И.А. Прохоренко, Д.М. Иткис, В.А. Коршун, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков. *Успехи химии* **80**, 12, 1263 (2011).
- [9] С.И. Покутний. *ФТП* **44**, 4, 507 (2010).
- [10] Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Ремпель. *ЖОХ* **80**, 2, 250 (2010).
- [11] В.И. Ролдугин. *Успехи химии* **73**, 2, 124 (2004).
- [12] А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, М.Г. Иванов, Ал.Л. Эфрос. *ФТТ* **31**, 8, 192 (1989).
- [13] Н.Г. Пивен, Л.Г. Щербак, П.И. Фейчук, С.М. Калитчук, С.Г. Крылюк, Д.В. Корбутяг. *Конденсированные среды и межфазные границы* **8**, 4, 315 (2006).
- [14] R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, G. Torres-Delgado. *Appl. Phys.* **73**, 61 (2001).
- [15] A. Rempel, A. Magerl. *Acta Cryst. A* **66**, 479 (2010).
- [16] X.S. Zhao, J. Schroeder, P.D. Persans, T.G. Bilodeau. *Phys. Rev. B* **43**, 15, 12 580 (1991).