

УДК 538.9+538.958

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ CdSe/ZnS КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В СЛУЧАЕ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСОВ КТ/ОРГАНИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛА В ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ**Е.В. Ушакова, А.О. Орлова, А.В. Баранов**

Представлены результаты исследования изменения интенсивности и времени затухания люминесценции CdSe/ZnS квантовой точки (КТ) и CdSe/ZnS КТ в комплексах с органической молекулой, ПАН, в полимерной пленке под воздействием лазерного излучения. Обнаружено, что в данной системе возможен процесс фотодиссоциации комплекса с появлением свободных люминесцирующих КТ. Получены зависимости интенсивности и времени затухания люминесценции КТ от интенсивности и энергии возбуждения. Показана возможность использования комплекса КТ/ПАН в качестве люминесцентного сенсора.

Ключевые слова: CdSe/ZnS квантовые точки, комплексы КТ/органическая молекула, фотодиссоциация, люминесцентный сенсор.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке наноструктур на основе квантовых точек (КТ), в том числе комплексов КТ/органическая молекула. Квантовая точка – это нанокристалл полупроводника с характерным размером порядка боровского радиуса экситона, $R_{ex} < (2-40 \text{ нм})$, или менее [1]. Благодаря квантово-размерному эффекту в КТ можно управлять их спектральными свойствами, меняя размер квантовых точек.

Ранее был предложен способ создания диссоциативного люминесцентного сенсора для определения ионов металлов в водных растворах на основе комплекса КТ/ПАН, внедренного в тонкую полимерную пленку, где ПАН – азокраситель 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол. При помещении пленки в водный раствор ионов ряда металлов ионы диффундируют в пленку и стимулируют диссоциацию комплекса КТ/ПАН. В отсутствие ионов люминесценция КТ в комплексе потушена из-за резонансной безызлучательной передачи энергии от КТ к молекуле ПАН. При наличии ионов металлов в результате диссоциации комплекса КТ/ПАН возникает собственная люминесценция КТ, интенсивность которой пропорциональна концентрации ионов металлов в анализируемой пробе. Поскольку возбуждение люминесценции КТ осуществляется оптическим излучением, встает вопрос о возможной фотодиссоциации сенсора и ее влиянии на параметры люминесцентного отклика сенсора. Эта информация необходима для определения параметров возбуждения, при которых возможно использование сенсора в аналитических применениях.

Целью данной работы является изучение изменения параметров люминесценции (интенсивности и времени затухания) как изолированных КТ, так и КТ в комплексах с ПАН в полимерной среде в зависимости от интенсивности и энергии (времени облучения при заданной интенсивности) возбуждающего излучения. Отметим, что анализ времени затухания люминесценции КТ позволяет уточнить данные, полученные из измерения интенсивностей люминесценции КТ, поскольку последние могут зависеть от ряда неконтролируемых параметров, таких как концентрация КТ в освещаемом объеме, толщина полимерных пленок и т.д. [2].

Используемые материалы и методы исследования

Для приготовления комплексов КТ/ПАН были использованы полупроводниковые квантовые точки CdSe/ZnS типа ядро/оболочка, синтезированные по методике [3]. Положение максимума полосы люминесценции КТ ~ 530 нм. Образование комплекса связано с тем, что ПАН способен присоединяться к поверхности КТ посредством координационной связи с атомами Zn [4]. Приготовление образцов для исследования происходило следующим образом. Сначала приготавливались отдельно толуольные растворы КТ CdSe/ZnS (концентрация $5,8 \times 10^{-4}$ М) и ПАН (концентрация $5,8 \times 10^{-3}$ М). Затем они смешивались с полиуретановым двухкомпонентным клеем Novacote NC-250-A и отвердителем CA-350 фирмы NOVACOTE в следующих соотношениях: к 1,5 мл раствора КТ прибавлялось 1,5 мл раствора ПАН, затем к смеси добавлялись по 1 мл клея Novacote NC-250-A и CA-350. Полученную смесь наносили на лавсановую подложку. После нанесения пленки сушились около 15 мин. при температуре воздуха 100°C , а затем в течение суток при комнатной температуре. При таком объемном соотношении полимерного клея и вводимых в него толуольных растворов КТ и ПАН нами были получены образцы пленок толщиной 1–3 мкм, содержащие КТ и молекулы ПАН с отношением концентраций КТ/ПАН, равным 1:10, а также пленки, содержащие только КТ. Комплексы КТ/ПАН в пленке образовывались в результате диффузии молекул к КТ в полимерной матрице. Образование комплексов контролировалось как по возникновению полосы поглощения, характерной для ПАН, связанного с Zn, так и по тушению люминесценции КТ. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры люминесценции приготовленных образцов пленок с разным соотношением КТ/ПАН, полученные с использованием спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама».

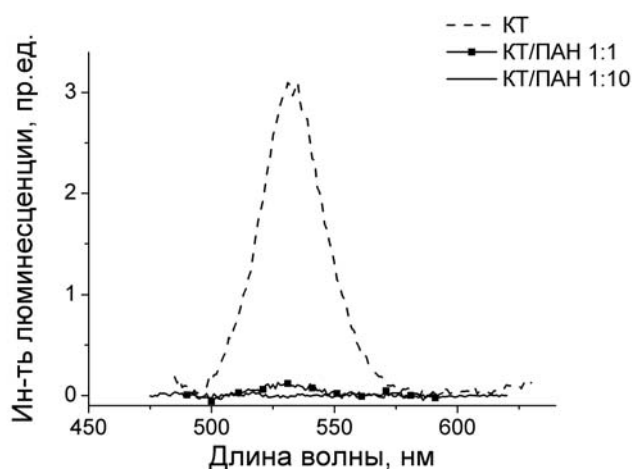


Рис. 1. Спектры люминесценции полимерной пленки с КТ и с комплексами КТ/ПАН с отношением концентраций КТ/ПАН, равным 1:1 и 1:10

Видно, что увеличение относительного содержания ПАН приводит к тушению люминесценции КТ вследствие образования комплексов КТ/ПАН. При соотношении КТ/ПАН более 1:1 люминесценция КТ практически полностью потушена.

Для временных люминесцентных измерений использовался лазерный сканирующий люминесцентный микроскоп MicroTime100, в котором возбуждение люминесценции создается полупроводниковым импульсным лазером с длиной волны 409 нм. Частоту следования импульсов, а также интенсивность излучения можно было регулировать. Помимо измерения интенсивности люминесценции в заданном спектральном диапазоне, прибор может также измерять времена затухания люминесценции с использованием техники коррелированного счета одиночных фотонов в режиме обращенного времени.

Используя пошаговое сканирование заданной области образца лазерным лучом, можно измерять интенсивность и время затухания люминесценции в каждой точке области, а также получать интегральные значения по всей области сканирования. Спектральная область анализируемой полосы люминесценции выбирается с помощью подходящего светофильтра. При регистрации люминесценции КТ мы использовали светофильтр ЗС-1, полоса пропускания которого совпадает с полосой люминесценции квантовых точек.

В эксперименте измерялись интегральные значения интенсивности и времени затухания люминесценции области образца размером 10×10 мкм. Для получения зависимостей этих параметров люминесценции от интенсивности возбуждающего света измерения производились при однократном сканировании выбранной области. Для изучения влияния энергии (времени облучения при заданной интенсивности) возбуждающего излучения проводилось многократное сканирование этой области с регистрацией интенсивности и времени затухания после определенного числа сканирований. Заметим, что за одно сканирование каждая точка облучается в течение $\sim 2,4$ с. Плотность мощности варьировалась в диапазоне $0,4\text{--}96,0$ Вт/см², при этом плотность энергии возбуждающего излучения меняется в диапазоне $1,0\text{--}230,5$ Дж/см². Было проведено до 25 сканирований каждого образца пленок, что соответствует полному времени экспозиции до 60 с и плотности энергии в диапазоне $60\text{--}5760$ Дж/см². Заметим, что освещаемая площадь составляет 100 мкм².

Предварительные эксперименты показали, что затухание люминесценции хорошо описывается трехэкспоненциальной зависимостью с отличающимися временами, что характерно для CdSe квантовых точек в полимерной пленке [5]. Для анализа кинетики затухания люминесценции использовано среднее время релаксации люминесценции

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i},$$

где A_i и τ_i – амплитуды и времена затухания i -го компонента.

Результаты и обсуждение

На первом этапе работы были проведены исследования люминесценции образцов полимерной пленки, содержащей только квантовые точки. На рис. 2 показаны зависимости интенсивности и времени затухания люминесценции КТ от интенсивности лазерного излучения.

Видно, что с увеличением интенсивности лазерного излучения от $0,4$ до $\sim 2,0$ Вт/см² наблюдается линейное возрастание интенсивности люминесценции. При этом среднее время затухания люминесценции КТ, равное ~ 10 нс, практически не меняется. При дальнейшем увеличении мощности возбуждения до $9,6$ Вт/см² имеют место сверхлинейный рост интенсивности люминесценции КТ и уменьшение времени затухания до ~ 8 нс. Поскольку, однако, интенсивности возбуждения в этом диапазоне существенно превышают обычно используемые при возбуждении сенсоров, анализ этих эффектов лежит вне рамок данной работы.

На рис. 3 показаны зависимости параметров люминесценции квантовых точек от энергии лазерного излучения при фиксированной интенсивности возбуждения $1,0$ Вт/см² и $4,3$ Вт/см². Приведенные данные показывают, что в диапазоне изменения энергий $1,0\text{--}260$ Дж/см² интенсивность и время затухания люминесценции КТ в полимере практически не меняются. Таким образом, в рассматриваемом диапазоне изменения интенсивности и энергии возбуждающего излучения оно не оказывает заметного влияния на интенсивность и время затухания люминесценции КТ. В то же время в образцах пленок, содержащих комплексы КТ/ПАН при различных относительных концентрациях КТ

и ПАН в комплексе, обнаружены существенные изменения как интенсивности, так и времен затухания люминесценции КТ. Для иллюстрации на рис. 4 приведены зависимости интенсивности и времени затухания люминесценции образцов пленок, содержащих комплексы КТ/ПАН с молярным соотношением 1:10, от интенсивности лазерного излучения.

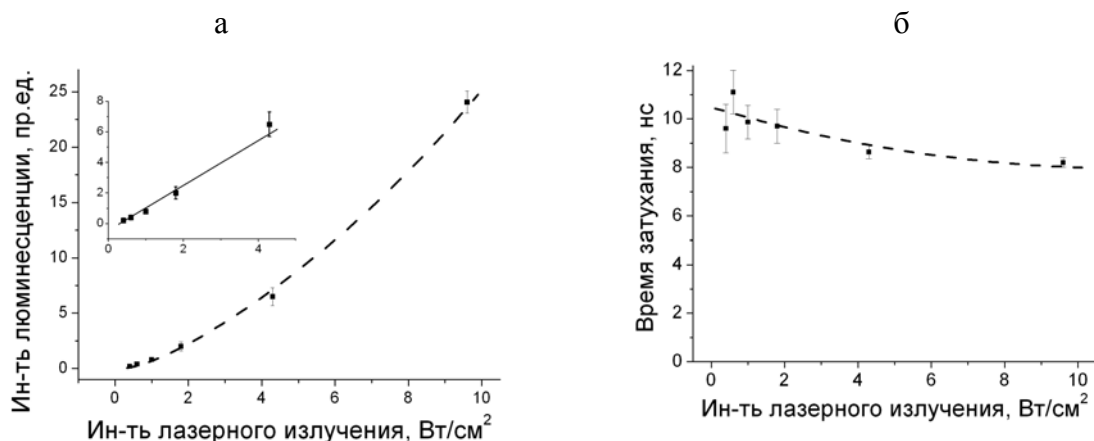


Рис. 2. Зависимости параметров люминесценции КТ в пленке от интенсивности лазерного излучения: а – интенсивность люминесценции; на вставке подробно показан начальный участок зависимости; б – время затухания люминесценции

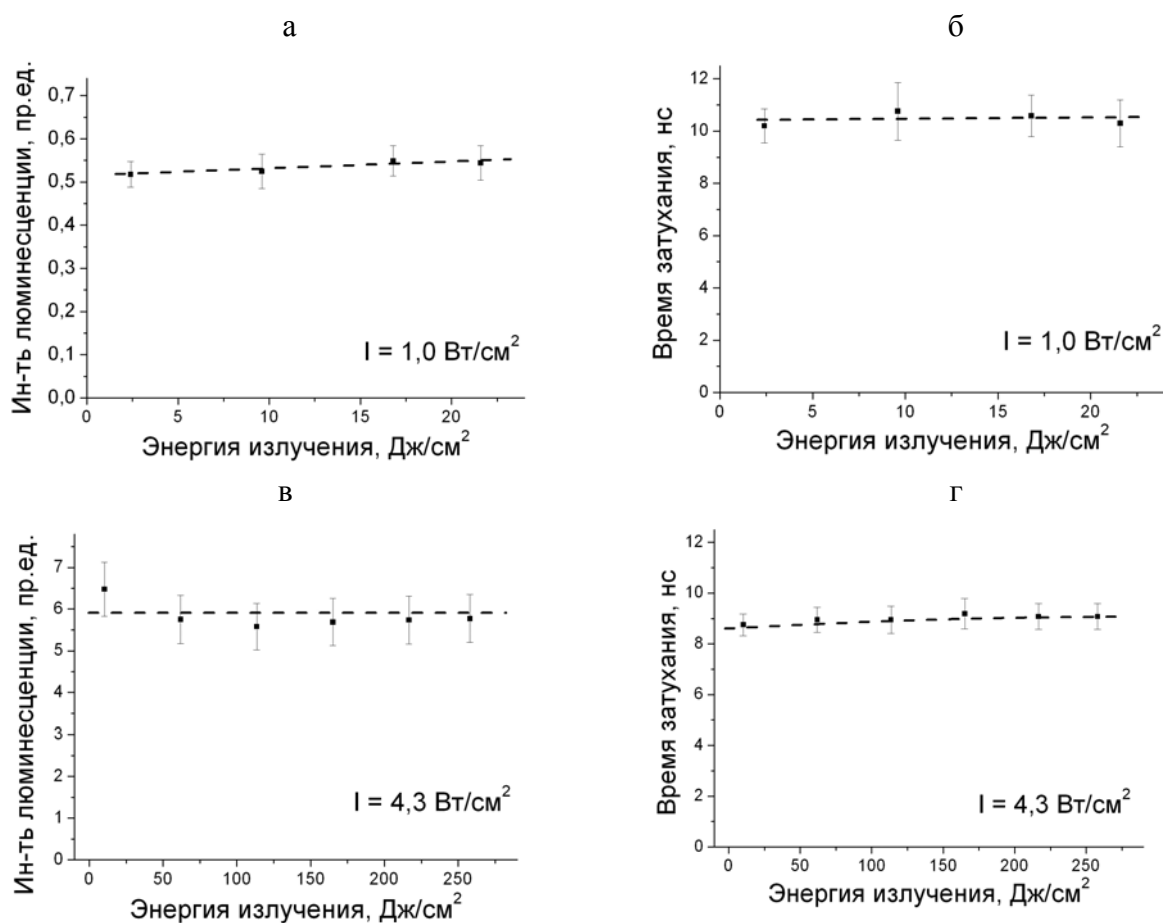


Рис. 3. Зависимости интенсивности (а),(в) и времени затухания (б),(г) люминесценции КТ в полимере от энергии лазерного излучения: а, б – интенсивность $1,0 \text{ Вт/см}^2$, в, г – интенсивность $4,3 \text{ Вт/см}^2$

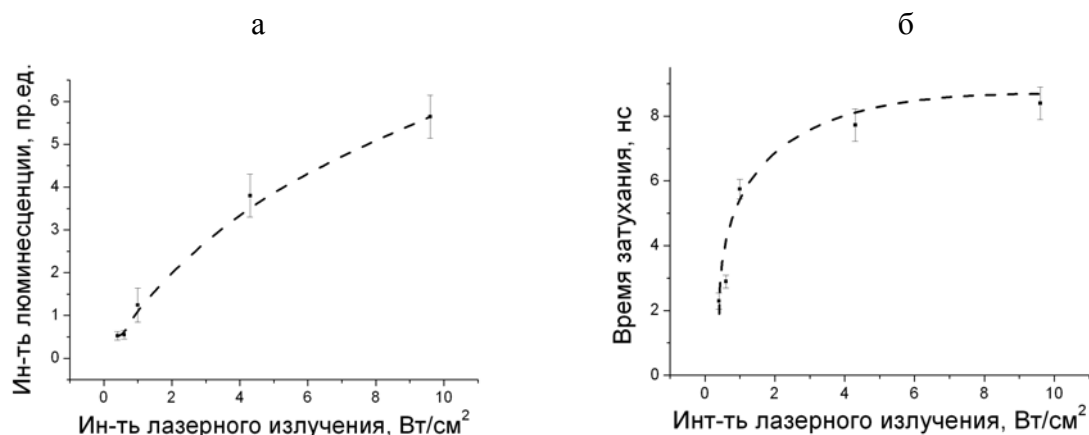


Рис. 4. Зависимости параметров люминесценции КТ в комплексе с ПАН в пленке от интенсивности лазерного излучения: а – интенсивность люминесценции, б – время затухания люминесценции

Видно, что изменение параметров люминесценции квантовых точек в комплексе с ПАН не похоже на изменение параметров люминесценции образцов, содержащих только КТ в полимере. Из рис. 4, а, видно, что при малых интенсивностях возбуждения ($< 0,7 \text{ Вт/см}^2$) пленка практически не люминесцирует, но при дальнейшем увеличении мощности возбуждения наблюдается увеличение интенсивности люминесценции КТ. Время затухания люминесценции также испытывает резкий рост до значений, близких к временам затухания люминесценции КТ в отсутствие ПАН.

Вид кривых позволяет предположить возникновение процесса фотодиссоциации комплекса с появлением свободных люминесцирующих КТ при интенсивности возбуждения свыше $0,7 \text{ Вт/см}^2$. Для уточнения этого обстоятельства были получены зависимости интенсивности и времени затухания люминесценции пленок с комплексами КТ/ПАН (1:10) от энергии возбуждающего излучения [6] при его интенсивности $0,7 \text{ Вт/см}^2$. Соответствующие зависимости приведены на рис. 5. Эти данные показывают, что при увеличении энергии возбуждения (времени экспозиции образца) наблюдается рост интенсивности люминесценции КТ, что соответствует увеличению концентрации свободных КТ в полимерной пленке. При энергиях, больших 25 Дж/см^2 , зависимость выходит на насыщение, демонстрируя, что практически все комплексы диссоциировали. При близких, но несколько больших значениях энергии время затухания люминесценции также соответствует значениям, характерным для свободных КТ в полимерной матрице.

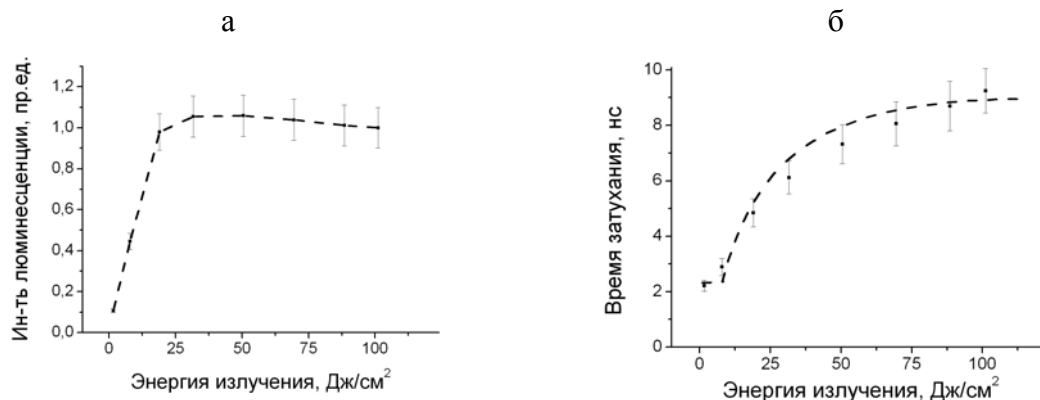


Рис. 5. Зависимость интенсивности (а) и времени затухания (б) люминесценции КТ в комплексе с ПАН в полимере от энергии лазерного излучения при интенсивности $0,7 \text{ Вт/см}^2$

Таким образом, полученные данные подтверждают, что под воздействием лазерного излучения происходит процесс фотодиссоциации комплекса КТ/ПАН. Данное явление требует более детального изучения этого процесса при меньших потоках лазерного излучения. Следует отметить, что вклад процесса фотодиссоциации становится заметным только при энергии возбуждающего излучения, превышающей 2 Дж/см^2 , что существенно больше, чем энергии возбуждения при стандартных люминесцентных измерениях.

Заключение

В работе были исследованы изменения интенсивности и времени затухания люминесценции CdSe/ZnS КТ и CdSe/ZnS КТ в комплексах с органической молекулой, ПАН, в полимерной пленке под воздействием лазерного излучения. Обнаружено, что под действием оптического излучения, возбуждающего люминесценцию КТ, возможен процесс фотодиссоциации комплекса с появлением свободных люминесцирующих КТ. Получены зависимости интенсивности и времени затухания люминесценции КТ от интенсивности и энергии возбуждения. Показана возможность использования комплекса КТ/ПАН в качестве люминесцентного сенсора.

Литература

1. Федоров А.В., Баранов А.В. Оптика квантовых точек // В кн.: Оптика наноструктур. / Под ред. А.В. Федорова. – СПб: Недра, 2005. – 181 с.
2. Yi-Cheun Yeh, Chi-Tsu Yuan, Chia-Cheng Kang, Pi-Tai Chou, Jau Tang. Influences of light intensity on fluorescence lifetime of nanorods and quantum dots // Applied Physics Lett. – 2008. – V. 93. – P. 223110.
3. Hines M.A., Guyot-Sionnest P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 468–471.
4. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 270 с.
5. Zen'kevich É.I., Sagun E.I., Yarovoi A.A., Shul'ga A.M., Knyukshto V.N., Stupak A.P., C. von Borzyskowski. Photoinduced Relaxation Processes in Complexes Based on Semiconductor CdSe Nanocrystals and Organic Molecules // Optics and Spectroscopy. – 2007. – V. 103. – № 6. – P. 958–968.
6. Теренин А.Н. Фотофизика молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.

<i>Ушакова Елена Владимировна</i>	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студентка, linkin_spb@list.ru
<i>Орлова Анна Олеговна</i>	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, старший научный сотрудник, udifa@mail.ru
<i>Баранов Александр Васильевич</i>	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, начальник отдела, a_v_baranov@yahoo.com