

ПЛАЗМОН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S С УЧАСТИЕМ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ СТРУКТУРНО-ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ

И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов,
Т.С. Кондратенко А.С. Перепелица, В.Н. Дерепко
*Воронежский государственный университет,
Университетская пл. 1., 394018 Воронеж, Россия,
grevtseva_ig@inbox.ru, ovchinnikov_o_v@rambler.ru, smirnov_m_s@mail.ru,
optichka@yandex.ru, a-perepelitsa@yandex.ru, viol.physics@gmail.com*

В работе разработан и реализован подход к конструированию плеэкситонных наноструктур за счет декорирования интерфейсов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (5.0 ± 0.5 нм) плазмонными НЧ Au (2.5 ± 0.5 нм). Данная конфигурация гибридной наносистемы обеспечивает увеличение квантового выхода люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ в области 750 нм с одновременным увлечением ее времени жизни от 4 до 200 нс. При этом экспериментально установлено изменение глубины локализованных состояний структурно-примесных дефектов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ в пределах 0.07 эВ в присутствии плазмонных НЧ Au. В связи с этим, такое неспецифичное проявление плазмон-экситонного взаимодействия может быть обусловлено эффектом Перселла, усложненного вкладом носителей заряда, локализованных на ловушках, высвобождение которых под действием поляризационных эффектов НЧ Au приводит к увеличению среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$.

Ключевые слова: ИК люминесценция; спектры экстинкции; время жизни люминесценции; квантовые точки; плазмонные наночастицы.

PLASMON-INDUCED LUMINESCENCE OF Ag_2S QUANTUM DOTS WITH THE PARTICIPATION OF TRAP STATES, CAUSED BY STRUCTURAL-IMPURITY DEFECT

I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov,
T.S. Kondratenko, A.S. Perepelitsa, V.N. Derepko
*Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., 394018 Voronezh, Russia,
grevtseva_ig@inbox.ru, ovchinnikov_o_v@rambler.ru, smirnov_m_s@mail.ru,
optichka@yandex.ru, a-perepelitsa@yandex.ru, viol.physics@gmail.com*

In this work, we have developed and realized an approach to the formation of pleexcitonic nanostructures by decorating the $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs interfaces (5.0 ± 0.5 nm) with plasmonic Au NPs (2.5 ± 0.5 nm). This configuration of the hybrid nanosystem provides an increase in the luminescence quantum yield of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs at 750 nm with a simultaneous increase in its lifetime from 4 to 200 ns. In this case, it was experimentally established the change in the depth of trap states, caused by structural impurity defects of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs within 0.07 eV in the presence of plasmonic Au NPs. This a non-specific manifestation of the plasmon - exciton interaction may be due to the Purcell effect, which is complicated by the contribution to the luminescence decay of charge carrier relocalization processes with the participation of dusty traps, the change in the energy properties of which as a result of polarization effects of Au NPs leads to an increase in the average lifetime of the $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ recombination luminescence.

Keywords: IR luminescence; extinction spectra; luminescence lifetime; quantum dots; plasmonic nanoparticles.

Введение

Одним из бурно развивающихся направлений нанопотоники является разработка и исследование люминофоров с

длительным временем жизни ИК люминесценции (~ 150 нс), обеспечивающих возможность высокоэффективной люминесцентной визуализации биообъектов за

временными пределами аутофлуоресценции биотканей (~ 50 нс) [1-5]. Наибольшее внимание уделяется плэкситонным наноструктурам, сконструированным на основе металлических наночастиц (НЧ) серебра (Ag) или золота (Au) и полупроводниковых квантовых точек (КТ) различного химического и спектрального состава [6,7]. Однако имеющиеся результаты исследований плазмон-экситонного взаимодействия не позволяют найти решение фундаментальной проблемы прогнозирования конечных люминесцентных свойств гибридных наноструктур, что обусловлено сложной природой плазмон-экситонных взаимодействий. Кроме того, остается нераскрытой роль локализованных состояний структурно-примесных дефектов КТ при взаимодействии с плазмонными НЧ и их вклад в формировании конечных «гибридных» люминесцентных свойств плазмон-экситонных наноструктур.

В данной работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств плэкситонных наноструктур на примере коллоидных core/chell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, декорированных НЧ Au.

Материалы и методы исследования

Коллоидные core/chell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ средним размером 5.0 ± 0.5 нм синтезировали в рамках двухкомпонентной методики синтез, где в качестве источника ионов серебра выступал водный раствор нитрата серебра (AgNO_3), а в качестве источника серы сульфид натрия (Na_2S). В качестве стабилизирующего агента и одновременно прекурсора диоксида кремния (SiO_2) был использован кремнеземный лиганд (3-меркаптопропил)триметоксисилан (3-MPTMS). Данный подход заключается в смешивании водных растворов исходных реагентов AgNO_3 (20 мл, 1 мМ) и заранее гидролизованного 3-MPTMS (80 мл, 1 мМ) с последующим доведением уровня pH до 10 при помощи 1 М раствора NaOH. Далее в реакционную смесь по капельно

вносили водный раствор Na_2S (10 мл, 0.5 мМ). Стадию роста КТ Ag_2S останавливали путем обрывания химической реакции за счет прекращения поступления раствора Na_2S в зону реакции. Толщину слоя SiO_2 на интерфейсах КТ Ag_2S контролировали посредством обрывания химической реакции центрифугированием и последующим ресуспендированием в воде (рис. 1 (а)).

Функционализацию поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ аминогруппами осуществляли введением этанольного раствора (3-аминопропил)триметоксисилана (APTMS) (5 мл, 300 мМ) в коллоидный раствор КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (20 мл). С помощью центрифугирования КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}$ отделяли от продуктов реакции и повторно ресуспендировали в 20 мл этанола. Далее 1 мл этанольного раствора, содержащего 10^{16} КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}$, вносили в 50 мл коллоидного раствора, содержащего 6×10^{16} НЧ Au средним размером 2.5 ± 0.5 нм. Плазмонные НЧ Au получали путем реакции восстановления золотохлорводородной кислоты (HAuCl_4) органическим восстановителем боргидридом натрия (NaBH_4) в присутствии поверхностно активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмония бромид (СТАВ) (рис. 1).

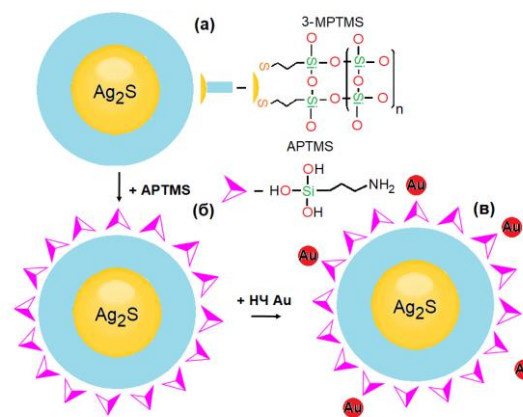


Рис. 1. Схематическое представление методов формирования core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (а), КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}$ (б) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$ (в)

Fig. 1. Schematic representation of core/shell formation methods of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs (a), $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}$ QDs (b) and $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$ QDs (c)

Размер core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, НЧ Au и их смесей устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany), а также TEM изображений высокого разрешения (HR TEM) - JEOL 2000FX (JEOL Ltd., Japan). Химический состав синтезированных гибридных структур подтвержден методом энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (EDX), выполненного на TEM Libra 120 PLUS (Carl Zeiss, Germany).

Исследование абсорбционных и люминесцентных свойств гибридных наноструктур осуществляли с использованием спектрометра USB2000⁺ (Oceanoptics) с источником непрерывного излучения USB-DT (Oceanoptics). Для возбуждения люминесценции использовали лазерный диод с излучением на длине волны 532 нм (200 мВт).

Результаты и их обсуждение

Формирование core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ средним размером 5.0 ± 0.5 нм было подтверждено путем сопоставления темнопольных и светлопольных TEM изображений от КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$. При этом наблюдали интенсивную электронную дифракцию от КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, однако изображение от аморфного диэлектрика SiO_2 было мало контрастным. Расхождения в размерах КТ на темнопольном (1.8 ± 0.5 нм) и светлопольном (5.0 ± 0.5) снимках отнесены к формированию оболочки SiO_2 (рис. 2 (a)).

Структурные данные о размерах и морфологии ансамблей коллоидных core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$ методом HR TEM, подтверждают формирование НЧ Au (2.5 ± 0.5 нм) вблизи функционализированной аминогруппами поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (5.0 ± 0.5 нм). Анализ HR TEM изображений показал формирование агрегатов частиц с межплоскостными расстояниями ~ 0.222 нм, соответствующими кристаллографической плоскости (130) моноклинной решетки Ag_2S , и частиц с межплоскостными расстояниями

0.2039 нм, соответствующими кристаллографической плоскости (200) кубической гранцентрированной решетки Au (рис. 2 (б)). В рамках анализа EDX данного фрагмента подложки обнаружены эмиссионные линии, соответствующие атомам Au ($M_{\alpha 1/2} - 2.123$ кэВ, $L_1 - 8.494$ кэВ, $L_{\alpha 1} - 9.713$ кэВ), Ag ($L_{\alpha 1} - 2.984$ кэВ, $L_{\beta 1} - 3.151$ кэВ), S ($K_{\alpha 1} - 2.308$ кэВ, $K_{\beta 1} - 2.464$ кэВ), Si ($K_{\alpha 1} - 1.740$ кэВ), O ($K_{\alpha 1} - 0.525$ кэВ), что подтверждает данные HR TEM (рис. 2 (в)).

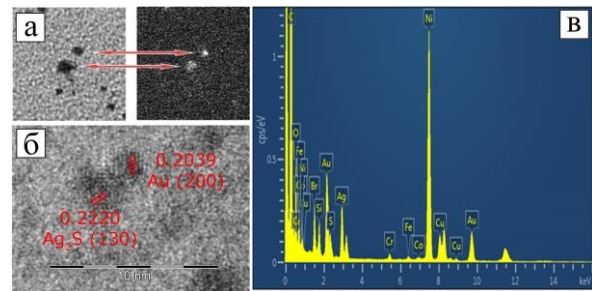


Рис. 2. Светлопольное и темнопольное TEM изображения core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (а) HR TEM изображения и EDX спектр core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, декорированных НЧ Au (б, в)

Fig. 2. Bright-field and dark-field TEM images of core/shell of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs (a) HR TEM images and EDX spectrum of core/shell $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs, decorated with Au NPs (b, c)

На рис. 3 и 4 представлены закономерности, демонстрирующие изменения спектров экстинкции и фотолюминесценции core-shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ при декорировании их поверхности НЧ Au.

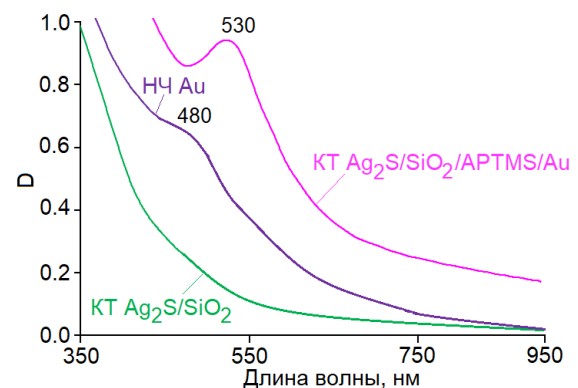


Рис. 3. Спектры экстинкции core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, НЧ Au и гибридных структур на них
Fig. 3. Extinction spectra of core/shell of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs, Au NPs and hybrid structures based on them

Максимум в спектре экстинкции света плазмонных НЧ Au при 482 нм обусловлен рассеянием и поглощением света НЧ Au диаметром 2.5 ± 0.5 нм. Адсорбция НЧ Au и частичное заполнения ими объема поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ приводит к уширению и длинноволновому смещению максимума экстинкции от 480 нм в область 530 нм (рис. 3). Такое поведение спектра экстинкции может быть обусловлено укрупнением НЧ Au на поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ как за счет их досозревания, так и их агрегации на интерфейсах КТ.

Декорирование поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ плазмонными НЧ Au приводит к увеличению квантового выхода рекомбинационной люминесценции КТ при 750 нм в 10 раз с одновременным увеличением ее времени жизни от 4 нс до 200 нс (рис. 4).

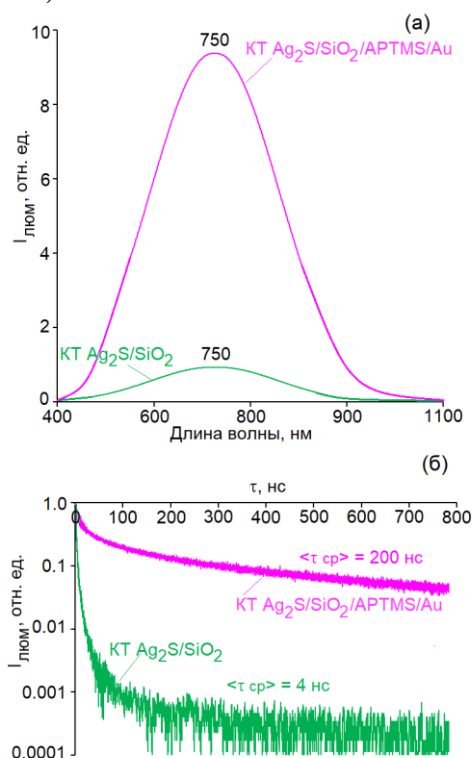


Рис. 4. Спектры люминесценции (а) и кривые кинетики затухания люминесценции (б) core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$
Fig. 4. Luminescence spectra (a) and luminescence decay curves (b) of core/shell of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs and $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$ QDs

При этом также было установлено значительное увеличение (до 6 раз) интен-

сивности пиков термовысвечивания КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, сопровождающееся смещением их максимумов на 10-15 К в низкотемпературную область, в присутствии плазмонных НЧ Au (рис. 5). Анализ кривых термовысвечивания показал, что за возникновение данных пиков отвечают мелкие дырочные локализованные состояния с глубинами 0.07-0.20 эВ, не участвующие в процессе формирования излучательной рекомбинации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$. Наблюдаемое смещение пиков обусловлено изменением глубины соответствующих состояний (в пределах 0.07 эВ), что свидетельствует о существенном влиянии поляризационных эффектов плазмонных НЧ Au на энергетическую структуру КТ. В связи с этим, наблюдаемое замедление кинетики люминесценции может быть обусловлено вкладом носителей заряда, локализованных на ловушках, высвобождение которых под действием поляризационных эффектов НЧ Au приводит к увеличению среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$.

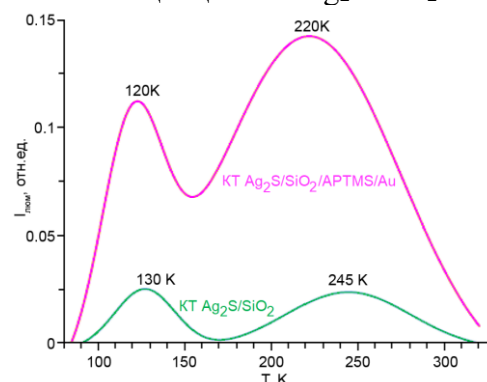


Рис. 5. Кривые термовысвечивания для core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$
Fig. 5. Thermal decay curves of core/shell of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ QDs and $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{APTMS}/\text{Au}$ QDs

Полученные эмпирические факты, демонстрирующие изменение глубины локализованных состояний КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ в ближнем поле плазмонных НЧ Au и качественно согласуются с теоретическими оценками в рамках электродинамической теории. Согласно этим оценкам, изменение энергии активации ловушки носителя заряда вероятно в пределах 0.1 эВ в ближнем поле плазмонной НЧ. Увеличение

времени жизни носителей заряда в мелких ловушках приводит к затягиванию кинетики люминесценции КТ и увеличению времени ее жизни.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о сложной картине проявления плазмон-экситонного взаимодействия в исследуемых смесях. Такое неспецифичное проявление плазмон-экситонного взаимодействия может быть обусловлено эффектом Перселла, усложненного влиянием поляризационных эффектов от НЧ Au на энергетическую структуру КТ Ag₂S/SiO₂.

Заключение

В данной работе продемонстрировано неспецифичное проявление плазмон-экситонного взаимодействия на примере коллоидных КТ Ag₂S/SiO₂ и плазмонных НЧ Au. Показано, что декорирование интерфейсов КТ Ag₂S/SiO₂ малыми НЧ Au обеспечивает увеличение квантового выхода люминесценции в области 750 нм с одновременным увлечением ее времени жизни от 4 до 200 нс. При этом экспериментально установлено изменение глубины локализованных состояний структурно-примесных дефектов КТ Ag₂S/SiO₂ в пределах 0.07 эВ в присутствии плазмонных НЧ Au. На основании полученных данных сделан вывод о сложной кар-

тине плазмон-экситонного взаимодействия в исследуемых смесях, которое может быть обусловлено эффектом Перселла, усложненного влиянием поляризационных эффектов НЧ Au на глубину мелких ловушек, приводящем к увеличению времени жизни люминесценции КТ Ag₂S/SiO₂.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-12-00266.

Библиографические ссылки/ References

1. Gil H.M., Price T.W., et. al. NIR-quantum dots in biomedical imaging and their future. *iScience* 2021; 24: 102189.
2. Lifante J., Shen Y., et. al. The role of tissue fluorescence in in vivo optical bioimaging *J. Appl. Phys.* 2020; 128: 171101.
3. Pons T., Bouccara S., et. al. In Vivo Imaging of Single Tumor Cells in Fast-Flowing Bloodstream Using Near-Infrared Quantum Dots and Time-Gated Imaging. *ACS Nano* 2019; 13: 3125–3131.
4. Cao H., Yue Z., et. al. In Vivo Real-Time Imaging of Extracellular Vesicles in Liver.
5. Gaponenko S.V.; Guzatov D.V. Colloidal Plasmonics for Active Nanophotonics. *Proceedings of the IEEE* 2020; 99: 1-17.
6. Hu S., Ren Yu, et. al. Surface plasmon resonance enhancement of photoluminescence intensity and bioimaging application of gold nanorod@CdSe/ZnS quantum dots. *Beilstein J Nanotechnol* 2019; 10: 22-31.
7. Ji B., Giovanelli E., et. al. Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator. *Nature Nanotechnology* 2015; 10: 170-175.