

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОСФЕР

В.Н. Дерепко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица, Т.А. Чевычелова
Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394018 Воронеж,
Россия, viol.physics@gmail.com, ovchinnikov_o_v@rambler.ru,
smirnov_m_s@mail.ru, a-perepelitsa@yandex.ru, t.chevychelova@rambler.ru

Работа посвящена установлению эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в смесях коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных олеиновой кислотой, с наночастицами серебра (Ag) сферической геометрии. Исследуемые образцы представляли собой коллоидные растворы. В качестве основных методов исследования в работе использованы абсорбционная, люминесцентная и время-разрешенная люминесцентная спектроскопия. Измерения проводились при температуре 300 К. Рассмотрена трансформация спектров люминесценции коллоидных квантовых точек CdS в смеси с наночастицами Ag. Установлены эффекты тушения экситонной люминесценции при непосредственном контакте квантовых точек и наночастиц, возникающего вследствие резонансного безызлучательного переноса энергии от экситона в квантовой точке к плазмонной наночастице. Увеличение интенсивности рекомбинационной люминесценции квантовых точек CdS в смеси с наночастицами Ag интерпретировано как проявление эффекта Перселла.

Ключевые слова: квантовые точки CdS; наночастицы серебра; люминесценция; плазмон-экситонное взаимодействие; перенос энергии

LUMINESCENCE OF CdS QUANTUM DOTS IN THE PRESENCE OF SILVER NANOSPHERES

V.N. Derepko, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa, T.A. Chevychelova
Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., 394018 Voronezh, Russia,
viol.physics@gmail.com, ovchinnikov_o_v@rambler.ru,
smirnov_m_s@mail.ru, a-perepelitsa@yandex.ru, t.chevychelova@rambler.ru

The research was on the establishment of the effects of plasmon-exciton interaction in mixtures of colloidal CdS quantum dots passivated with oleic acid, with silver (Ag) nanoparticles of spherical geometry. The samples were colloidal solutions and were synthesized in a non-polar medium (1-octadecene). Absorption, luminescence and time-resolved luminescence spectroscopy were used as the main research methods. The measurements were carried out at a temperature of 300 K. The transformation of the luminescence spectra of colloidal CdS quantum dots in a mixture with Ag nanoparticles was considered. The luminescent properties of CdS quantum dots are complex due to the manifestation of several luminescence mechanisms at once. The band at 430 nm is associated with exciton luminescence, while the band with a maximum at 603 nm is intrinsic of recombination luminescence arising as a result of recombination on donor-acceptor pairs. The effects of quenching of exciton luminescence at the direct contact of quantum dots and nanoparticles, arising as a result of resonance nonradiative energy transfer from an exciton in a quantum dot to a plasmonic nanoparticle, are established. In addition, absorption of nanoparticles in the luminescence region of the emitter leads to its even greater quenching. An increase in the intensity of the recombination luminescence of CdS quantum dots in a mixture with Ag nanoparticles was interpreted as a manifestation of the Purcell effect.

Keywords: CdS quantum dots; silver nanoparticles; luminescence; exciton-plasmon interaction; energy transfer.

Введение

Гибридные наноструктуры на основе плазмонных наночастиц и полупроводниковых квантовых точек занимают значительное место в различных областях науки, таких как биология, медицина, химия, оптоэлектроника, фотокатализ, благодаря своим уникальным свойствам [1, 2, 12].

Подобные структуры получают за счет создания коллоидных смесей, либо послойного нанесения на подложки металлических наночастиц (НЧ), квантовых точек (КТ) и/или молекул красителей. Существует достаточно много исследований, подтверждающих, что спектры фотолюминесценции (ФЛ) КТ и молекул красителей

существенным образом зависят от присутствия металлических наночастиц, спектральная область экстинкции которых имеет значительное перекрытие с полосой ФЛ излучателя [3-4]. Помимо этого, не менее важно взаимное пространственное расположение компонентов системы.

Согласно уже имеющимся данным существует три случая плазмон-экситонной связи: слабая (эффект Перселла), промежуточная (эффект Фано) и сильная (расщепление Раби) [3-7]. В литературе имеются исследования, направленные на выявление условий для формирования гибридных наноструктур, обеспечивающих подобные резонансные эффекты. Однако в большинстве исследований в качестве образцов служат излучающие КТ, ФЛ которых представлена одним механизмом (экситонной или рекомбинационной ФЛ). При этом почти не уделяется внимания излучателям, ФЛ которых обусловлена сразу двумя режимами. В этом случае управление параметрами спектрально-люминесцентных свойств смеси оказывается затруднительным ввиду необходимости учета одновременно нескольких процессов.

Таким образом, актуальной проблемой является установление эффектов, объясняющих изменение спектральных свойств в гибридных наноструктурах, построенных на основе плазмонных НЧ и КТ с несколькими механизмами ФЛ.

В данной работе представлены экспериментальные данные, демонстрирующие трансформацию люминесцентных свойств КТ CdS в ближнем поле сферических НЧ Ag. Выявлены эффекты, определяющие тушение краевой люминесценции при прямом контакте КТ и НЧ, а также увеличение интенсивности рекомбинационной ФЛ вследствие проявления эффекта Перселла и изменения вероятности безызлучательной рекомбинации в результате модификации интерфейсов на поверхности КТ.

Материалы и методы исследования

Коллоидные точки КТ CdS, пассивированные олеиновой кислотой, синтезиро-

вали в трехгорлой колбе при 160°C. Для удаления кислорода из атмосферы на протяжении всего синтеза осуществлялась продувка азотом [8]. В рамках данного подхода CdAc₂ (53.3 мг, 0.23 ммоль) и ОА (4 мл) смешивались в 1-октадецене (20 мл), после чего в реакционную смесь вносился раствор элементарной серы S (32 мг, 1 ммоль) в 1-октадецене (10 мл). Образование КТ CdS происходило в течение 10 минут. Полученные КТ CdS диспергировались в толуоле после центрифугирования.

Синтез сферических наночастиц серебра (НЧ Ag) осуществляли восстановлением AgNO₃ (17 мг, 0.1 ммоль) в олеиллаине (25 мл) при 180°C. Полученные НЧ Ag после центрифугирования диспергировались в толуоле для дальнейших исследований. Для формирования гибридных структур коллоидные растворы КТ CdS и НЧ Ag смешивали в кювете в молярном соотношении $[v(КТ)]:[v(НЧ)] \sim 10^4$.

Исследование абсорбционных свойств КТ CdS и НЧ Ag осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и кинетику затухания люминесценции КТ CdS исследовали с помощью USB2000+. Для возбуждения люминесценции использовали диодный модуль HPL-H77GV1BT-V1 с излучением на длине волны 380 нм. Измерения проводились при температуре 300К.

Результаты и их обсуждение

Характерная особенность для экситонного перехода в оптическом поглощении КТ CdS расположена в области 410 нм (рис. 1, кривая 1). Люминесцентные свойства КТ CdS имеют сложный характер ввиду одновременного проявления сразу нескольких механизмов люминесценции. Полоса при 430 нм связана с экситонной люминесценцией, а полоса с максимумом при 603 нм характерна для рекомбинационной люминесценции, возникающей в результате рекомбинации на донорно-акцепторных парах.

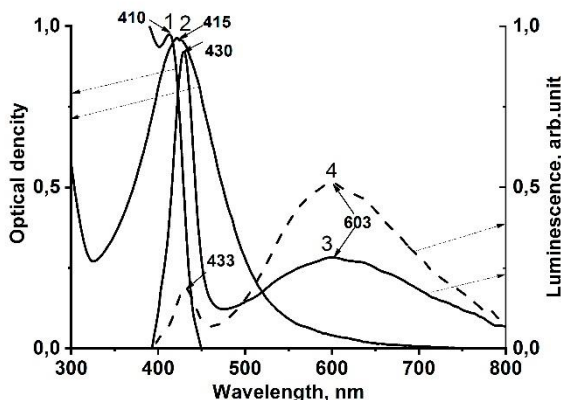


Рис. 1. Спектры: поглощения 1 – КТ CdS, 2 – экстинкции НЧ Ag; 3 – ФЛ КТ CdS; 4 – ФЛ КТ CdS + НЧ Ag

Fig. 1 Spectra of: 1 – absorption CdS QDs; 2 – extinction Ag NPs; 3 – PL CdS QDs; 4 – PL CdS QDs + Ag NPs

Оптические свойства металлических наночастиц (положение плазмонного пика в спектре экстинкции) определяются их формой и размерами. Максимум спектра экстинкции света НЧ Ag расположен при 415 нм (рис.1, кривая 2). Сопоставление спектра экстинкции наночастиц серебра и спектра люминесценции КТ CdS свидетельствует об их существенном перекрытии в области экситонного пика люминесценции. Это обстоятельство является важным для проявления эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в люминесцентных свойствах КТ. Одним из проявлений плекситонной связи может быть резонансный безызлучательный перенос энергии от квантовых точек к плазмонным наночастицам. Ввиду большого распределения НЧ Ag по размерам заметно незначительное перекрытие спектра экстинкции первых с полосой рекомбинационной ФЛ КТ CdS (пик 603 нм). Это создает условие для проявления дополнительных эффектов, которые потенциально могут влиять на изменение характеристик спектра в этой области.

Для исходного образца КТ CdS интенсивность экситонной люминесценции преобладает над рекомбинационной (рис. 1, кривая 3). В смеси с плазмонными наночастицами наблюдается тушение этой полосы ФЛ в области 430 нм (рис. 1, кривая

4). При этом время жизни ФЛ уменьшается от 7.4 до 2.5 нс (рис. 2 (а)). Подобное поведение указывает на безызлучательный резонансный перенос энергии возбуждения (FRET) [9, 10] от экситона в КТ CdS к НЧ Ag. Он возникает в результате плазмон-экситонного взаимодействия.

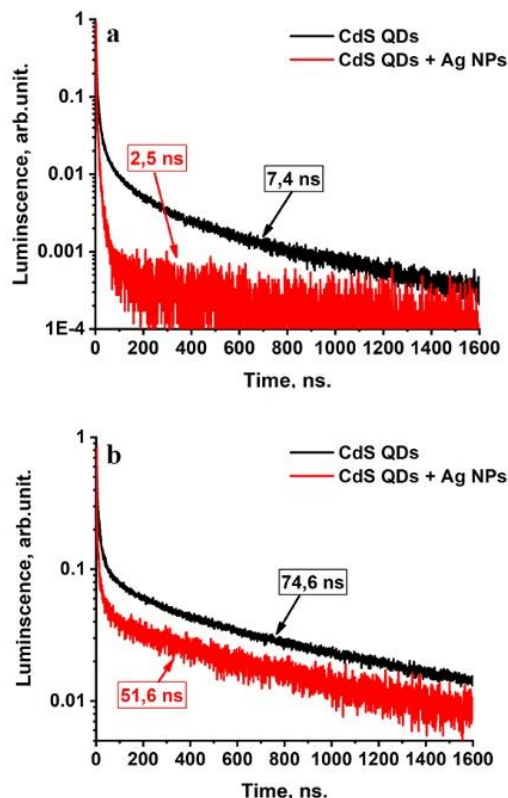


Рис. 2. Кривые затухания люминесценции на длине волны: а – 430 нм, б – 603 нм.

Fig. 2. Luminescence decay curves at wavelength: а – 430 nm, б – 603 nm.

Для определения эффективности безызлучательного резонансного переноса энергии возбуждения воспользуемся средним временем жизни люминесценции КТ, являющихся донором энергии электронного возбуждения. Тогда

$$\varphi = 1 - \frac{\langle \tau_{КТ+НЧ} \rangle}{\langle \tau_{КТ} \rangle}, \quad (1)$$

где $\tau_{КТ+НЧ}$ и $\tau_{КТ}$ – средние времена жизни ФЛ КТ CdS в ассоциатах и отдельно в КТ CdS.

С другой стороны, эффективность переноса также можно оценить из данных о тушении люминесценции КТ CdS с использованием выражения:

$$\varphi = 1 - \frac{I_{\text{КТ+НЧ}}}{I_{\text{КТ}}}, \quad (2)$$

Результаты оценки эффективности безызлучательного переноса энергии от КТ CdS к НЧ Ag с использованием выражений (1) и (2) дают значения 0.66 и 0.79, соответственно. Несовпадение полученных величин позволяет заключить, что спектральный провал в ФЛ (пик 430 нм) обусловлен не только безызлучательным переносом энергии. Это обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что НЧ Ag активно поглощают излучение в этой области.

В области спектра, соответствующей спонтанной эмиссии на дефектах, в смесях КТ CdS с НЧ Ag наблюдается увеличение интенсивности ФЛ в 1.8 раз (рис. 1, кривая 4). Результаты временно-разрешенной люминесцентной спектроскопии показывают уменьшение времени жизни ФЛ от 74.6 до 51.6 нс (рис. 2б). Увеличение скорости спонтанной эмиссии, сопровождающееся разгоранием ФЛ, указывают на возможное проявление эффекта Перселла [11]. По-видимому, наночастицы серебра выполняют роль нанорезонаторов, моды колебаний которых близки к частоте люминесценции КТ CdS. В области спектра, соответствующей рекомбинационной ФЛ, нарушаются условия для тушения люминесценции за счет резонансного безызлучательного переноса энергии от КТ к плазмонным наночастицам.

Заключение

В работе выявлены эффекты, поясняющие трансформацию люминесцентных

свойств излучателя КТ CdS в ближнем поле НЧ Ag. Тушение полосы ФЛ КТ CdS с пиком 430 нм обусловлено резонансным безызлучательным переносом энергии возбуждения в НЧ Ag. В то же время как наблюдаемое увеличение интенсивности ФЛ в области с пиком 603 нм может быть связано с явным проявлением эффекта Перселла при плазмон-экситонном взаимодействии.

Работа поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

Библиографические ссылки/ References

1. Fantoni A., Fernandes M., Vygranenko Y., Louro P., Vieira M., Silva R.P. et al. *Opt. Quantum Electron.* 2018; 50 (6): 246.
2. Khan I, Saeed K., Khan Id. *Arabian J. Chem.* 2017; 12(7): 908-931.
3. Luo Y., Zhao J. *Nano Research* 2019; 12(9): 2164–2171.
4. Chen G.Y., Chen Y.N., Chuu D.S. *Optics Letters* 2008; 33(19): 2212–2214.
5. Cao En, Lin W., Sun M., Liang W., Song Yu. *Nanophotonics* 2018; 7(1): 145–167.
6. Zhang W., Govorov A.O., Bryant G.W. *Physical Review Letters* 2006; 97: 146804.
7. Leng H., Szychowski B., Daniel M.-Ch., Pelton M. *Nature Communications* 2018; 9: 401.
8. Buz E., Morlet-Savary F., Lalevée J., Acar H.Y. *Macromol. Chem. Phys.* 2018; 219(2): 1700356
9. Walker B.J., Bulović V., Bawendi M.G. *Nano Letters* 2010; (10): 3995.
10. Idowu M., Nyokong T. *Journal of Luminescence* 2009; (129): 356.
11. Purcell E.M. *Physical Review* 1946; (69): 681.
12. Gaponenko S.V., Guzatov D.V., *Proceedings of the IEEE* 2020; 108(5): 704-720.