

УДК 538.975

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГИБРИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS И CdSe/CdS/ZnS

© 2013 А.В. Заседателев, В.А. Кривенков, И.Л. Мартынов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва

Поступила в редакцию 15.01.2013

В статье исследовались и сравнивались спектральные характеристики и квантовый выход квантовых точек типа CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS в пленках, прозрачных полимерных матрицах, а так же капсулированных в полимеры. Квантовые точки типа CdSe/CdS/ZnS имели более высокий по сравнению с CdSe/ZnS квантовый выход в пленке, а капсулирование нанокристаллов в полимеры обеспечило их биосовместимость.

Ключевые слова: спектральные характеристики, квантовые точки, полимерные матрицы, пленки.

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день к изучению полупроводниковых квантовых точек (КТ) типа АII-BVI привлечено крайне большое внимание. Уже сегодня эти наночастицы и композиты на их основе находят применение для создания нового поколения светодиодов [1], в том числе источников белого света с очень высоким (до 90) индексом цветопередачи (CRI) [2], в качестве высокоэффективных люминесцентных биометок [3], а так же в качестве активных сред для лазерной генерации [4].

Полупроводниковые наночастицы, обладая рядом уникальных свойств, успешно конкурируют с традиционными органическими красителями [5]. Они имеют на порядок более высокое по сравнению с красителями значение коэффициента молярной экстинкции и много более высокую фотостабильность, сохраняющуюся при плотностях мощности возбуждения вплоть до 106 Вт/см². Важной особенностью наночастиц является то, что квантовый выход их фотолюминесценции (ФЛ) испытывает более чем на порядок меньшее падение при переходе от раствора к конденсированной фазе [3, 5]. Однако чтобы избежать взаимодействия между КТ, снижающего их квантовый выход в конденсированной фазе, квантовые точки необходимо инкапсулировать и модифицировать в различные полимеры и полимерные матрицы. Введение квантовых точек в матрицы полимеров не всегда является наилуч-

шим способом. Зачастую, особенно в медицинских и биологических приложениях необходимо иметь коллоидный раствор КТ в различных растворителях, например в целях создания биологических меток для решения ряда фундаментальных вопросов, а также для создания светоизлучающих структур типа OLED, PLED. В данной работе мы исследовали возможности создания указанных наноконкомпозитов КТ, и уделили внимания возможности их использования в рассмотренных выше приложениях. Важно отметить, что модификация КТ полимерами, вместе с тем является одной из стратегий снижения их потенциальной токсичности, которая может возникнуть вследствие наличия в их составе тяжелых металлов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Характеризация исследуемых образцов квантовых точек

В работе использовались 8 образцов полупроводниковых квантовых точек. Все исследуемые образцы были охарактеризованы с точки зрения положения максимума спектра ФЛ, его ширины на полувысоте и квантового выхода (QY) в растворе. Сводные данные по характеристике тестовых структур полупроводниковых квантовых точек представлены в табл. 1.

На первом этапе работы были исследованы спектры фотолюминесценции и QY различных образцов наночастиц в конденсированной фазе на прозрачной диэлектрической подложке (покровное стекло). Наибольшее значение QY было продемонстрировано пленкой наночастиц CdSe/CdS/ZnS и составляло 15%. Высокий квантовый выход двуоболочечных частиц в пленках, вероятно, связан с наличием двойной оболочки, которая более эффективно препятствует передаче заряда во внешнюю среду.

Заседателев Антон Владимирович, аспирант кафедры «Физика микро- и наносистем».

E-mail: anton.zasedatelev@gmail.com

Кривенков Виктор Андреевич, аспирант кафедры «Физика микро- и наносистем». E-mail: vkrivenkov@list.ru

Мартынов Игорь Леонидович, кандидат физико-математических наук, заведующий учебной лабораторией кафедры «Физика микро- и наносистем».

E-mail: i.l.martynov@gmail.com

Таблица 1. Сводные данные по характеристике тестовых структур полупроводниковых квантовых точек

ПАВ	Растворитель	λ_{max} ФЛ, нм	$\Delta\lambda$ ФЛ, нм	QY, %	Структура
ТОРО	Гексан, хлороформ, толуол	521	37	86	CdSe/ZnS
		567	32	20	
		582	33	20	
		583	26	30	
hexadecylamine (HDA)	Толуол	563	33	25	
		586	30	36	
		610	32	35	
ТОРО	Толуол	617	31	70	

2.2. Спектральные характеристики образцов в матрице ТОРО

QY квантовых точек в конденсированной фазе существенно ниже QY в растворе. Основной причиной падения QY является концентрационное тушение вследствие увеличения плотности фонных состояний. Следовательно, пути увеличения QY пленок наночастиц должны быть связаны с увеличением расстояния между отдельными частицами в конденсированной фазе. Наиболее простой способ - создание полимерной матрицы повышением концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ). В результате образец будет представлять собой матрицу из ПАВ с внедренными в нее наночастицами. Для проверки этой гипотезы были приготовлены 3 раствора наночастиц CdSe/CdS/ZnS с различной концентрацией trioctylphosphineoxide (ТОРО), т.е. сформировано 3 образца в конденсированной фазе и проведено сравнительное исследование квантового выхода образцов. Сводные данные исследования представлены в табл. 2

Из представленных данных видно, что добавление избыточного количества ТОРО позволяет увеличить значение QY до 1,6 раз. Данный факт довольно легко объяснить тем, что начиная с определенной минимальной концентрации наночастицы перестают оказывать взаимное влияние друг на друга. Эта гипотеза так же подтверждается исследованиями кинетики люминесценции полученных образцов. Характерное время спада люминесценции (по уровню $1/e$) раствора наночастиц 19 нс, характерное время люминесценции немодифицированной пленки 11 нс. Для образцов квантовых точек в матрицах ТОРО времена спада люминесценции 17 и 16,5 нс для образцов с добавочным количеством ТОРО 6 и 24 мг/мл соответственно.

2.3. Спектральные характеристики квантовых точек, капсулированных в полимеры

Следующим этапом была модификация поверхности квантовых точек полимерами. Изначально были выбраны два типа полимеров: полиэтиленмин (PEI) и чередующийся сополимер полимале-

Таблица 2. Характеристики пленок наночастиц CdSe/CdS/ZnS с разным количеством ТОРО

№ пленки	Исходная концентрация раствора, мг/мл	Добавочное кол-во ТОРО, мг/мл	Кол-во вещества в пробе, мкл	Поглощение, %	QY, %	τ , нс
1	4	0	50	3,7	15±3	11
2	4	6	50	3,9	23±4	17
3	4	24	50	4,5	25±4	16,5

Таблица 3. Сводные данные по характеристике КТ с поверхностью модифицированной полимера

Тип образца	Модификация	λ_{\max} ФЛ, нм	$\Delta\lambda$ ФЛ, нм	QY, %	τ , нс
Раствор	Нет	617	30	70	19
	РМАО	620	30	17	-
	РЕI	619	30	13	-
Пленка	Нет	621	29	16	11
	РМАО	620	30	2	13
	РЕI	617	31	10	15

инового ангидрида и 1-октадецена (РМАО), являющихся одними из самых распространенных полимеров в биохимических приложениях. После модификации были изучены спектральные характеристики, а также измерены квантовый выход и кинетика люминесценции полученных наноконструктов. Результаты отражены в табл. 3.

Квантовые точки показали снижение квантового выхода в растворе в 4 и 5 раз при модификации РМАО и РЕI соответственно. Столь значительное снижение квантового выхода является следствием деградации люминесцентных свойств КТ в процессе их модификации, которое может быть вызвано как возникновением дефектов КТ в процессе замены ПАВ так и в следствии неоптимальности протокола модификации. Однако, квантовый выход образцов, модифицированных РЕI, при переходе в конденсированную фазу уменьшается не более чем на четверть и составляет 10%, что указывает на высокую степень пространственной распределённости КТ в объёме полимера. Так же не было обнаружено сильного изменения в спектре флуоресценции растворов полученных образцов относительно исходного, что часто наблюдается при взаимодействии полупроводниковых наночастиц. Кроме того исследования спектров люминесценции КТ модифицированных РЕI в конденсированной фазе не обнаружили смещения в красную область относительно спектра исходного раствора, что всегда наблюдается для немодифицированных наночастиц. Таким образом по совокупности проведённых исследований можно говорить о том, что взаимодействие между модифицированными РЕI квантовыми точками в конденсированной фазе существенно ниже, чем между немодифицированными КТ.

Следующим шагом было измерение кинетики ФЛ полученных образцов. Для образцов модифицированных РМАО и РЕI характерное время ФЛ (τ) в конденсированной фазе 13 и 15 нс соответственно, тогда как для немодифицированных образцов в конденсированной фазе это время составляло 11 нс. Характерные времена ФЛ подтверждают позиции гипотезы, выдвинутой при исследовании спектральных свойств КТ, т.е. вза-

имодействие между модифицированными квантовыми точками в конденсированной фазе много слабее, чем в исходных образцах покрытых ТОРО. Сводные данные приведены в таблице 3.

2.4. Исследование токсичности полученных гибридных структур

Для определения интегрального уровня токсичности полученных структур была использована методика «Биотокс», основанная на определении изменения интенсивности биолюминесценции геномодифицированных бактерий (биосенсор «Эколюм-12») при воздействии токсических веществ, присутствующих в анализируемой пробе, по сравнению с контрольной. Следует учесть, что данный метод является исследованием на токсичность с самых общих позиций, и, разумеется, в рамках настоящей методики нет возможности оценить токсичность структур при различных внешних условиях по отдельно взятым механизмам интоксикации.

При анализе, полученных в результате исследований, данных было обнаружено выраженное токсическое действие полимера РЕI на культуры люминесцентных бактерий. Поэтому комплекс КТ-РЕI был дополнительно модифицирован биологически инертным, отрицательно заряженным полистиролсульфатом натрия (PSS), который покрывает положительно заряженный полиэтиленмин. Полученный комплекс показал самый низкий индекс токсичности из всех модифицированных образцов. Результаты исследования токсичности использованных полимеров и наночастиц инкапсулированных в соответствующие полимеры, сведены в таблицу 4.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе были исследованы спектральные характеристики, квантовый выход и кинетика люминесценции различных образцов КТ в конденсированной фазе. Наилучшее значение квантового выхода в конденсированной

Таблица 4. Сводные данные по исследованию токсичности

Образец	Концентрация наночастиц, мг/мл	Концентрация полимера, мг/мл	Параметр токсичности Т, %	Степень токсичности
полиэтиленмин	0	0,005	13,6	Допустимая
полиэтиленмин	0	0,05	85	Сильно токсичен
PSS	0	1	7,9	Допустимая
QD's - ПМАО	0,01	0,1	1,6	Допустимая
QD's - Cyclo dextrin	0,01	0,1	1,5	Допустимая
QD's - PEI+PSS	0,014	0,1	0	Допустимая

фазе показал образец CdSe/CdS/ZnS. Образцы квантовых точек в матрице ТОРО проявили существенное увеличение квантового выхода а также характерного времени флуоресценции квантовых точек по сравнению с образцами КТ без добавления избытка ТОРО в конденсированной фазе. Этот результат принципиально утверждает то, что благодаря увеличению расстояния между квантовыми точками с использованием полимеров и полимерных матриц появляется возможность улучшить их люминесцентные свойства. Были созданы и исследованы образцы квантовых точек модифицированных/инкапсулированных различными полимерами. Образцы модифицированные PEI показали значительное снижение взаимодействия между отдельными КТ, что было подтверждено увеличением характерного времени флуоресценции наночастиц и отсутствием красного сдвига спектра в сравнении с немодифицированными образцами. Кроме того, снижение QY при переходе из раствора в конденсированную фазу было крайне низким. Надо отметить, что технология, по которой производилась модификация наночастиц не оптимальна, а также результат модификации в значительной степени зависит от условий синтеза КТ и можно предположить, что в дальнейшем благодаря оптимизации обоих возможно будет добиться лучших результатов. Так

же был проведен анализ полученных наногридов на токсичность по протоколу определения токсичности для питьевой воды с использованием механизма биолюминесценции. Проведенный тест показал, что такая модификация может сильно понизить предполагаемое вредное воздействие квантовых точек на биологические объекты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Quantum-dot light-emitting diodes utilizing CdSe/ZnS nanocrystals embedded in TiO₂ thin film / S.-H. Kang, Ch. K. Kumar, Z. Lee, K.-H. Kim, C. Huh, E.-T. Kim // Applied Physics Letters, 2008, Vol. 93, № 19, P. 191116-191118.
2. High color rendering index white LED based on nano-YAG:Ce³⁺ phosphor hybrid with CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell quantum dots / C. Shena, J. Chua, F. Qianb, X. Zoua, C. Zhonga, K. Lia, S. Jin // Journal of Modern Optics, 2012, Vol. 59, № 14, P. 1199-1203.
3. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels / U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann // Nature methods, 2008, Vol. 5, № 9, P. 763-775.
4. High efficiency silicon nanodisk laser based on colloidal CdSe/ZnS QDs / Y.-C. Wang, C.-T. Yuan, Y.-C. Yang, M.-C. Wu, J. Tang, M.-H. Shih // Nano reviews, 2011, Vol. 2, P. 2-6.
5. Laser-Induced Luminescence of CdSe/ZnS Nanoparticles in Solution and Condensed Phase / K.V. Zaharchenko, E.A. Obratcova, K.E. Mochalov, M.V. Artemyev, I.L. Martynov, D.V. Klinov, I.R. Nabiev, A.A. Chistyakov, V. A. Oleinikov // Laser Physics, 2005, Vol. 15, №8, P. 1150-1153.

PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF NANO-HYBRID FILM STRUCTURE BASED ON QUANTUM DOTS CdSe / ZnS AND CdSe / CdS / ZnS

© 2013 A.V. Zasedatelev, V.A. Krivenkov, I.L. Martynov

National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow

We investigated and compared the spectral characteristics and the quantum yield of quantum dots such as CdSe/ZnS and CdSe/CdS/ZnS in the films, transparent polymer matrix, as well as encapsulated in polymers. Quantum dots such as CdSe/CdS/ZnS had higher quantum yield in the film compared with CdSe/ZnS. Encapsulation of nanocrystals in polymers ensure their biocompatibility.

Keywords: spectral characteristics, quantum dots, polymer matrix, films.

Anton Zasedatelev, Graduate Student at the Physics of Micro and Nanosystems Department. E-mail: anton.zasedatelev@gmail.com
Victor Krivenkov, Graduate Student at the Physics of Micro and Nanosystems Department. E-mail: vkrivenkov@list.ru
Igor Martynov, Candidate of Physics and Mathematics, Head of Learning Laboratory at the Physics of Micro and Nanosystems Department. E-mail: i.l.martynov@gmail.com