

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАК МЕТОД АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ РОСТА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Предложен метод анализа динамики роста коллоидных квантовых точек по эволюции спектров фотолюминесценции растворов, позволяющий получать необходимые результаты измерений без извлечения из реакционного объема пробных образцов. Представлены результаты исследования роста наночастиц сульфида свинца в нестабилизированной поверхностно-активными веществами реакционной смеси прекурсоров ацетата свинца и диамида тиоугольной кислоты. По изменениям интенсивности и длины волны максимумов спектра фотолюминесценции определены временные интервалы и особенности этапов образования наночастиц различных размеров.

Коллоидные квантовые точки, халькогениды свинца, динамика роста

Коллоидные квантовые точки – неорганические частицы нанометрового размера, выращенные в растворе и покрытые тонким слоем поверхностно-активных веществ. Неорганическое ядро обладает полезными свойствами, определяемыми его составом, размером и формой, в то время как покрывающий слой органических молекул стабилизирует эти свойства и препятствует агрегации частиц. Простота изготовления коллоидных нанокристаллов в сочетании с сильной зависимостью физических свойств от размера и формы делает их многообещающими строительными блоками для новых материалов с заданными свойствами [1].

Пространственное ограничение носителей заряда в квантовых точках вызывает появление квантово-размерных эффектов, проявляющихся в виде дискретизации энергетических уровней. Уменьшение размеров частиц приводит к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны и соответствующему сдвигу положения максимума спектра фотолюминесценции в коротковолновую область. Данные эффекты особенно сильно проявляются в полупроводниковых материалах на основе халькогенидов свинца. Так, длина волны люминесценции объемного сульфида свинца PbS составляет 3 мкм, для коллоидного наноструктурированного PbS удается получить перестройку длины волны излучения в диапазоне 0.9...1.6 мкм [2]. Кроме того, при уменьшении размеров возникают новые оптические, магнитные и электронные эффекты, изменяются каталитические и реакционные свойства нанокристаллов [3].

Технологическое управление дисперсией размеров квантовых точек дает возможность получать как чрезвычайно узкие, так и значительно уширенные пики люминесценции. Данные свойства позволяют использовать коллоидные квантовые точки в различных областях нано- и оптоэлектроники для создания принципиально новых приборов и материалов [4], [5]. Применение квантовых точек на основе халькогенидов свинца в сочетании со стеклянной основой делают возможным изготовление высокоэффективных светофильтров, поглощающих в ближнем инфракрасном диапазоне, а метод испарения раствора, содержащего коллоидные квантовые точки [6], позволяет создавать лазерные структуры, полевые фототранзисторы, фотодетекторы и электрооптические модуляторы.

Главными достоинствами коллоидных квантовых точек являются:

- зависимость энергетического спектра от размера квантовых точек;
- возможность возбуждения нескольких семейств квантовых точек различного размера одним источником возбуждения;
- узкая (до 25 нм) симметричная форма линии люминесценции;
- высокий квантовый выход люминесценции;
- высокая фотостабильность по сравнению с органическими флуорофорами;
- отсутствует необходимость согласования параметров кристаллической решетки квантовых точек и подложек, на которые происходит осаждение, при этом существует возможность управления спектром люминесценции за счет материала и морфологии поверхности подложки;
- доступность технологии изготовления материала.

Таким образом, квантовые точки обладают рядом значительных преимуществ по сравнению со структурами, выращенными методами молекулярно-пучковой эпитаксии. Вследствие этого целесообразным является исследование свойств коллоидных квантовых точек, так как это позволит в будущем изготавливать принципиально новые приборы и устройства, которые придут на смену современным дорогостоящим аналогам.

Классическим методом экспресс-анализа коллоидных квантовых точек видимого диапазона является подсветка возбуждающим люминесценцию излучением ультрафиолетовой лампы. По наличию свечения раствора и изменению его цвета можно визуально определить, произошли ли, соответственно, нуклеация и рост частиц. По понятным причинам такой метод неприменим для квантовых точек, излучающих в инфракрасной области спектра. Обычной практикой является исследование фотолюминесценции проб, извлекаемых из реакционного объема в ходе синтеза. Данный способ вносит периодические возмущения в температурное поле реакционной среды, что приводит к нежелательному росту разброса частиц по размеру. Кроме того, большинство промышленно выпускаемых установок не предусматривают воздействий электрическим, магнитным, температурным или иными полями на исследуемый объект.

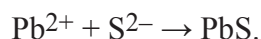
Исходя из указанных причин, целью работы являлось создание и настройка установки, позволяющей изучать динамику роста квантовых точек, которая бы не ограничивала исследуемые реакционные объемы и позволяла проводить измерение спектров фотолюминесценции без извлечения промежуточных проб, отработка методики проведения эксперимента и осуществление исследования образцов коллоидных квантовых точек сульфида свинца.

Технология создания коллоидных квантовых точек PbS. В качестве источников металла и халькогена использовались, соответственно, водные растворы ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и диамида тиоугольной кислоты $CS(NH_2)_2$ одинаковой молярной концентрации 0.025 моль/л. Уровень кислотности среды регулировался добавлением гидроксида аммония NH_4OH .

Использование в качестве источника серы $CS(NH_2)_2$ обусловлено необходимостью управления скоростью процесса. Концентрация продуктов гидролитического разложения $CS(NH_2)_2$ и скорость их взаимодействия с ионами свинца существенно зависят от кислотности среды. Разложение приводит к образованию сероводородной кислоты и цианамида:



Сероводородная кислота в водных растворах распадается с образованием сульфид-иона, который взаимодействует со свободным ионом свинца, образуя сульфид:



В ходе протекания реакции наблюдалось постепенное изменение окраски раствора, начиная с прозрачного, затем рыжего вплоть до темно-серого.

Установка для исследования эволюции спектров фотолюминесценции коллоидных квантовых точек. Блок-схема разработанной установки для измерения спектров фотолюминесценции [7] представлена на рис. 1. В ее основе лежит автоматизированный монохроматор 1, созданный на основе однопериодного дифракционного спектрометра МДР-2. Параметры установки позволяют проводить измерения в диапазоне от 200 до 2500 нм с разрешением, достаточным для характеристики структур, содержащих квантово-размерные наночастицы и иерархические системы нанопор [8]. Установка может быть использована как часть автоматизированной тест-системы определения параметров излучателей [9].

В качестве источника возбуждающего излучения используется твердотельный лазер 2 на основе Nd:YVO₄ с диодной накачкой и удвоением частоты (рабочая длина волны $\lambda = 532$ нм). В систему также может устанавливаться более коротковолновый полупроводниковый лазер. В этом случае система дает возможность исследовать свойства наночастиц и наноструктур, созданных на основе широкозонных полупроводников [10]. Стабилизированный источник питания позволяет регулировать ток и температуру лазера накачки, задавая оптическую мощность выходного излучения в пределах от 0 до 150 мВт. Мощность излучения в представленных экспериментах не превышала 50 мВт во избежание возможных деградиационных процессов в исследуемом образце 3.

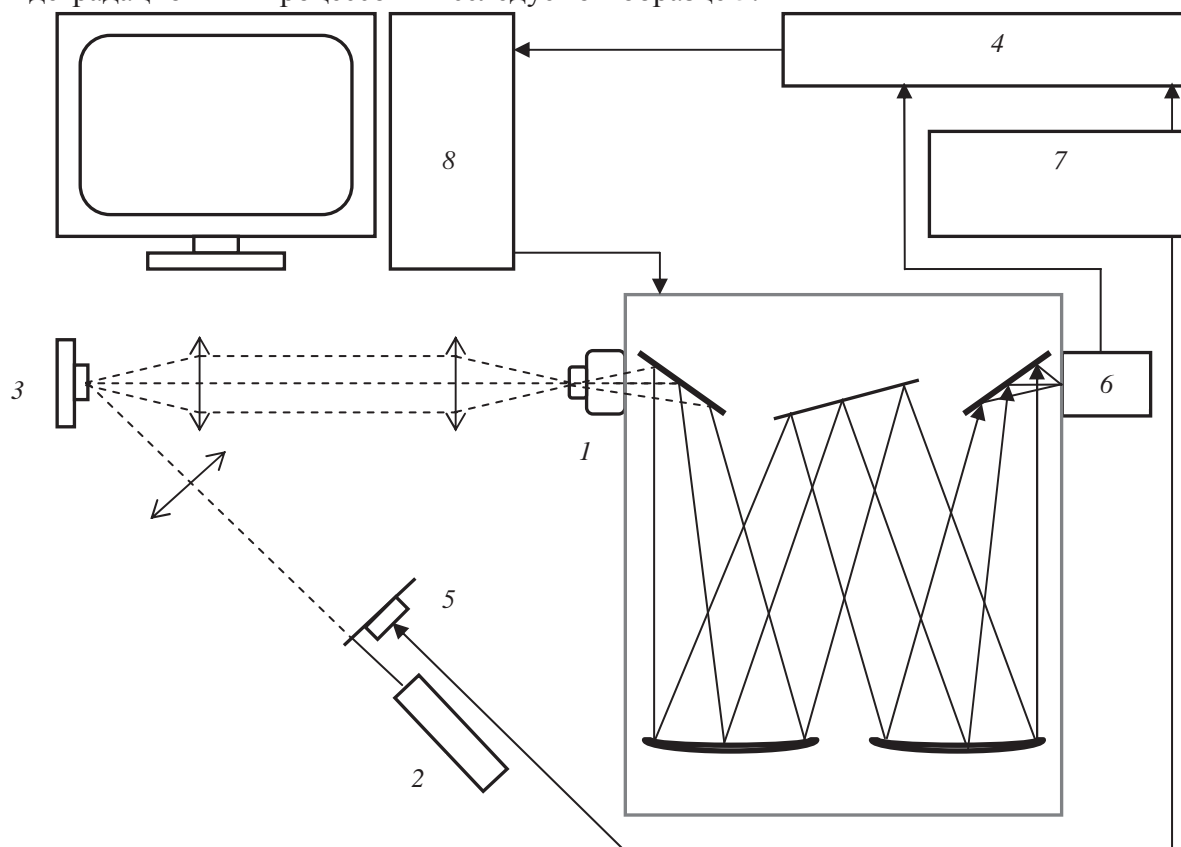


Рис. 1

Для реализации малошумящей схемы регистрации сигналов была использована система синхронного детектирования. В ее состав входят синхронный усилитель 4, задающий опорную частоту модулятор 5, установленный на пути прохождения лазерного луча, а также регистрирующий прошедшее через монохроматор излучение высокочувствительный ИК-детектор 6. Выход фотодетектора подключен к сигнальному входу синхронного усилителя. На опорный вход усилителя подается синхронизирующий импульс от контроллера модулятора 7. Основные блоки установки управляются компьютером 8 с помощью специализированного программного обеспечения, что позволяет проводить измерения спектров люминесценции в полностью автоматическом режиме.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Для исследования процессов зарождения и роста наночастиц был проведен эксперимент по изучению эволюции спектров фотолюминесценции в ближней инфракрасной области раствора, содержащего наночастицы сульфида свинца, с течением времени. Эксперимент проводился следующим образом.

Два водных раствора прекурсоров смешивались в пропорции 1:1. Далее для регулирования уровня pH добавлялась аммиачная вода. Раствор размещался в вертикально установленной прямоугольной кювете для оптических измерений. Излучение лазера фокусировалось на среднюю часть кюветы и в течение трех часов через каждые 15 мин в режиме быстрого сканирования регистрировались спектры фотолюминесценции. В процессе осаждения раствор не перемешивался. Спектры фотолюминесценции, измеренные в течение первых двух часов нуклеации наночастиц, представлены на рис. 2. На рис. 3 показаны результаты исследования люминесценции, проведенного в течение последнего получаса эксперимента, завершившегося выпадением большинства частиц в осадок в нижней части кюветы. Представленные спектры описывают ту часть излучения, которая смогла покинуть пределы раствора, т. е. учитывают влияние процессов поглощения в воде и иных составляющих исследуемой жидкости.

Из экспериментальных данных можно заключить следующее. При смешивании прекурсоров в растворе начинается процесс нуклеации частиц. Это приводит к формированию наночастиц малых размеров, определяющих возникновение пика фотолюминесценции на длине волны в районе 1.1...1.2 мкм. С течением времени их число возрастает, что подтверждается увеличением интенсивности люминесценции (вертикальная штриховая стрелка, рис. 2). В то же самое время в растворе протекает процесс увеличения размера частиц, обусловленный их хаотическим сталкиванием при броуновском движении. Это обуславливает перераспределение спектра люминесценции в сторону больших длин волн, также возрастающее со временем (горизонтальная стрелка, рис. 2). В течение первых двух часов оба этих процесса протекают одновременно. Визуально в исследуемой жидкости при этом наблюдается увеличение светорассеяния и потемнение раствора. Имеющиеся на спектре отдельные максимумы излучения в первую очередь могут быть обусловлены особенностями поглощения света в реакционных средах, а также, возможно, связаны с существованием частиц некоторых характерных размеров, образование которых будет происходить наиболее интенсивно.

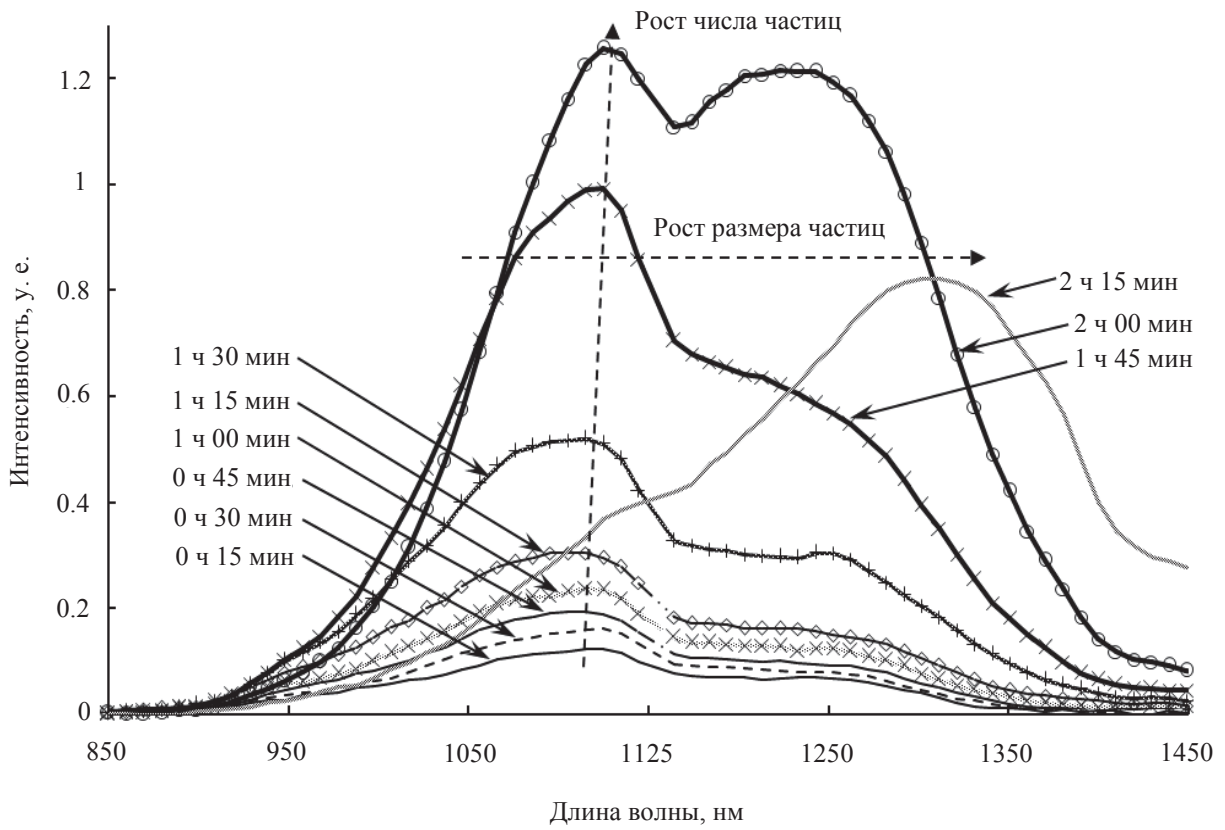


Рис. 2

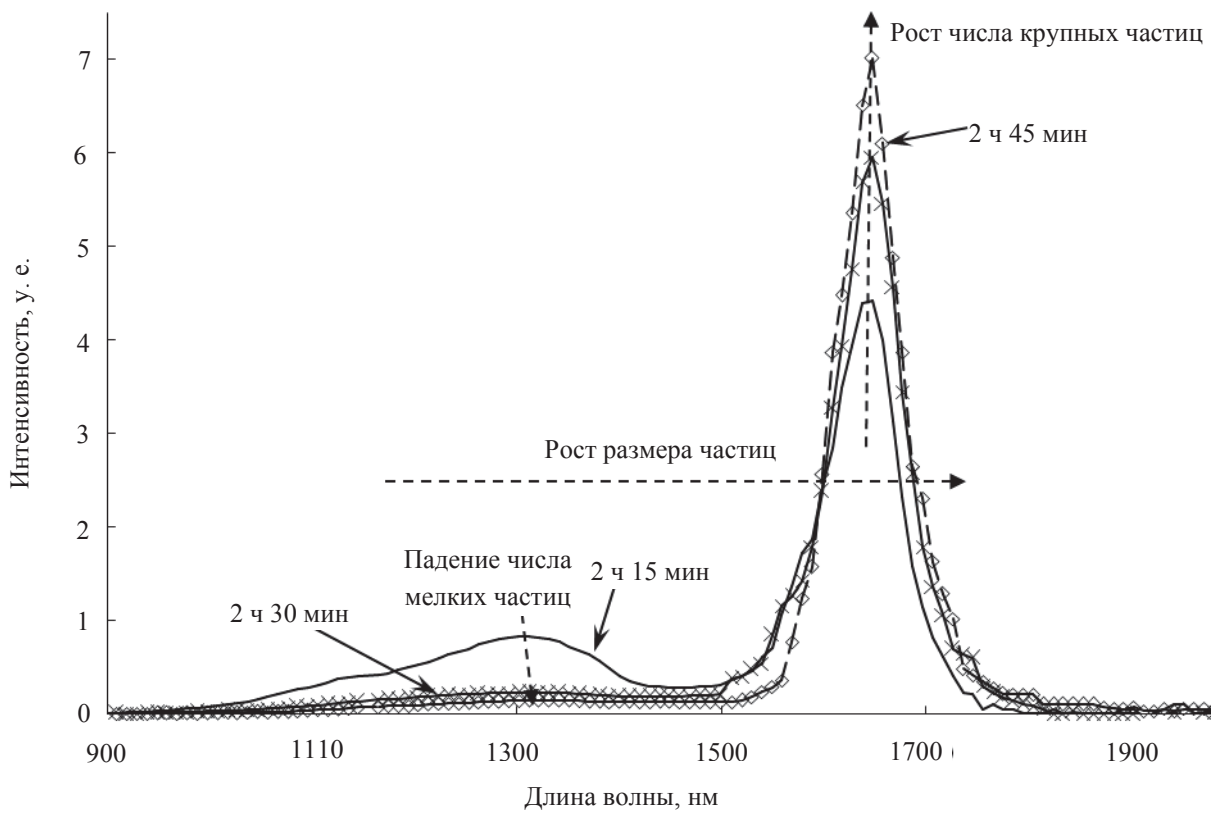


Рис. 3

По прошествии двух часов от начала роста начинается следующий этап формирования наночастиц. Наблюдается резкое падение интенсивности коротковолнового излучения с переходом доминантной длины волны в этом диапазоне на значения порядка 1.30 мкм (рис. 2) и появлением длинноволнового пика на длине волны 1.65 мкм (рис. 3). До этого момента длинноволновый пик на спектре практически не проявляется. В следующие полчаса наблюдается снижение интенсивности максимума, соответствующего малым длинам волн (стрелка слева, рис. 3), что обусловлено активным ростом числа крупных частиц (горизонтальная стрелка и стрелка справа, рис. 3). В дальнейшем частицы объединяются в еще более крупные образования и выпадают из раствора в осадок на дне кюветы, сохраняя при этом способность люминесцировать, проявляющуюся на заключительном этапе синтеза.

Проведенное исследование синтезированных массивов наночастиц сульфида свинца, полученных методом растворной химии, позволило выявить закономерности в самоорганизации частиц при эволюции коллоидного раствора. Удаление растворителя путем осаждения раствора на подложке позволяет остановить этот процесс в заданный момент времени. Это может дать возможность создать материалы с заданной длиной волны излучения, пригодные для реализации устройств, востребованных в современном медицинском приборостроении. Полученные материалы, содержащие массивы квантовых точек, планируется использовать для создания микроустройств оптической томографии биологических тканей.

Авторы выражают благодарность аспиранту кафедры МНЭ Л. Б. Матюшкину и ассистенту кафедры МНЭ Е. В. Мараевой за предоставленные для исследования образцы квантовых точек и помощь в проведении технологической части эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Р. Б., Дирин Д. Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. М.: ФНМ, 2007. 33 с.
2. Мараева Е. В., Матюшкин Л. Б. Получение и исследование нанодисперсных и наноструктурированных халькогенидов свинца // Молодой ученый. 2012. № 7. С. 33–36.
3. Современное состояние и перспективы разработки и применения коллоидных квантовых точек на основе халькогенидов свинца / О. А. Александрова, Д. С. Мазинг, Е. В. Мараева, Л. Б. Матюшкин, В. А. Мошников // 67-я науч.-техн. конф., посвященная Дню радио: сб. тр. конф. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. С. 207–208.
4. Мусихин С. Ф., Ильин В. И. Гибридные полимер-полупроводниковые наноструктуры, технология, приборы // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. 2007. Т. 1, № 4. С. 105–112.
5. Мусихин С. Ф., Ильин В. И. Методы нанотехнологии в биологии и медицине // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. 2008. № 3. С. 183–190.
6. Синтез и самоорганизация квантовых точек сульфида свинца для люминесцентных структур, полученных методом испарения коллоидного раствора / О. А. Александрова, А. И. Максимов, Е. В. Мараева, Л. Б. Матюшкин, В. А. Мошников, С. Ф. Мусихин, С. А. Тарасов // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 2. С. 19–23.
7. Atomic Force Microscopy and Photoluminescence Analysis of Porous Metal Oxide Materials / S. A. Tarasov, I. E. Gracheva, K. G. Gareev, O. E. Gordyushenkov, I. A. Lamkin, E. A. Men'kovich, V. A. Moshnikov, A. V. Presnyakova // Semiconductors. 2012. Vol. 46, № 13. P. 1584–1588.
8. Атомно-силовая микроскопия и фотолюминесцентный анализ пористых материалов на основе оксидов металлов / С. А. Тарасов, И. Е. Грачева, К. Г. Гареев, О. Е. Гордюшенков, И. А. Ламкин, Е. А. Менькович, В. А. Мошников, А. В. Преснякова // Изв. вузов. Электроника. 2012. № 2 (94). С. 21–26.
9. Менькович Е. А., Тарасов С. А., Ламкин И. А. Тест-система определения параметров светодиодов и быстрой диагностики их качества // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2012. № 10. С. 18–23.
10. Menkovich E. A., Tarasov S. A., Lamkin I. A. Luminescence of nanostructures based on semiconductor nitrides // Functional Materials. 2012. Vol. 2. P. 233–237.

I. I. Mihaylov, S. A. Tarasov, A. N. Presnyakova, D. S. Romanovskiy

RESEARCH OF PHOTOLUMINESCENCE SPECTRUM EVOLUTION AS A METHOD OF THE PROCESSES PROPAGATION OF COLLOIDAL QD ANALYSIS

It was offered an analysis method of quantum dots propagation dynamic from the photoluminescence spectrums evolution of solutions. This method makes it possible to obtain necessary measurement results without retrieving probe samples from reactor. It was presented the results of the PbS nanoparticle propagation research in the $Pb(CH_3COO)_2$ and $CS(NH_2)_2$ precursor reaction mixture unstabilized by surfactants. Time windows and features of formation stages of nanoparticles with different sizes were determined by changing intensity and wavelength of photoluminescence spectrum maximums.

Colloidal quantum dots, lead chalcogenides, propagation dynamic

УДК 53.072.2

Е. Н. Муратова, А. И. Шпаковский

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА НА ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Описана программа на языке Javascript, которая позволяет моделировать процесс роста перколяционного кластера на пористой поверхности. Путем варьирования различных параметров были рассчитаны значения и построены зависимости порога протекания от радиуса пор и молекул воды, а также от расстояния между порами для разных типов решеток.

Моделирование, пористый анодный оксид алюминия, перколяция, порог протекания, концентрация пор, тип решетки

Усиливающаяся в последние годы потребность в миниатюрных приборах различного назначения [1], [2] стимулирует ученых-исследователей к изучению новых свойств и возможностей наноматериалов. Одним из классов современных активно применяемых материалов являются пористые наноматериалы (оксиды и полупроводники) [3], [4], например, пористый оксид алюминия (ПОА) [5], [6] и пористый кремний (ПК) [4], [7]. Они применяются в технологиях ИМС и МЭМС, сенсорике, оптоэлектронике, альтернативной энергетике, медицине и др. Варьируя режимы электрохимического анодирования, можно управлять топологическими параметрами данных материалов, изменяя тем самым их физические свойства.

Интересным явлением, свойственным пористым материалам, является перколяция (явление протекания или непротекания жидкости/тока) на их поверхности. Совокупность элементов, по которым происходит протекание, называется перколяционным кластером. Фактически получается задача с распределенными на поверхности выходами пор и возникающими между ними каналами. В общем виде для решения данной задачи требуется большое количество вычислений. В связи с этим актуальным вопросом в этой области является разработка программы, с помощью которой можно моделировать процесс роста перколяционного кластера и получать числовые значения порога протекания.

Рассматриваемым примером является задача с водяным кластером на поверхности. Попытка такого расчета проводилась в [5], [8], где полученное значение фрактальной размерности (равное 1.54) было близко к размерности Хауздорфа–Безиковича (1.62). Предметом исследования являлся реальный физический объект – двумерный кластер координационно-насыщенного монослоя сорбированных молекул воды в пористом кристалле, а результаты были получены за счет обработки спектров ЯМР.