

07

Преобразование полупроводниковых наночастиц в плазмонные материалы путем направленной замены органических лигандов, связанных с их поверхностью

© П.С. Самохвалов¹, Д.О. Володин¹, С.В. Бозрова¹, Д.С. Довженко¹, М.А. Звайгзне¹, П.А. Линьков¹, Г.О. Нифонтова¹, И.О. Петрова¹, А.В. Суханова^{1,2}, И.Р. Набиев^{1,2}

¹Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

²Лаборатория по исследованиям в области нанонаук, ЛРН-ЕА4682,

Университет г. Реймса, Шампань-Арденн, Реймс, Франция

E-mail: p.samokhvalov@gmail.com

Поступило в Редакцию 10 декабря 2018 г

В окончательной редакции 27 декабря 2018 г.

Принято к публикации 27 декабря 2018 г.

Плазмонные наночастицы стали признанным инструментом исследований в оптоэлектронике, фотонике и биомедицинских приложениях. Появившиеся относительно недавно полупроводниковые плазмонные наночастицы в отличие от металлических характеризуются плазмонными оптическими переходами в ИК-области и имеют отличные перспективы применения. В этой работе впервые показана возможность преобразования полупроводниковых (экситонных) флуоресцентных нанокристаллов — квантовых точек состава CuInS_2 — в плазмонные наночастицы путем постсинтетической обработки, без изменения химического состава неорганической части нанокристаллов.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.07.47528.17631

Плазмонный резонанс возникает вследствие коллективных осцилляций электронов проводимости относительно их равновесных позиций, которые могут быть вызваны проходящей электромагнитной волной, электрический компонент которой вызывает возмущение свободных носителей. В настоящее время плазмонные наноструктуры и наночастицы находят применение в оптическом сенсинге, при использовании эффекта чувствительности положения максимума плазмонного резонанса к параметрам окружения [1]. Кроме того, такие наноструктуры проявляют эффект локального усиления электромагнитного поля, в результате чего становится возможным гигантское комбинационное рассеяние света [2]. К тому же указанные наноструктуры могут выступать в роли волноводов для передачи оптических сигналов в результате ближнепольных взаимодействий [3]. Одним из последних, наиболее „горячих“ направлений применения плазмонных наночастиц является эффект взаимодействия свет–вещество в режиме сильной связи [4], в котором плазмонные наночастицы выступают в роли источника сильно локализованного мощного электромагнитного поля. Кроме того, связывание флуоресцентных полупроводниковых нанокристаллов (НК) — экситонных квантовых точек (КТ), которые представляют собой один из наиболее развитых на текущий момент продуктов нанотехнологий [5], — и плазмонных наночастиц позволяет существенно увеличить световой выход КТ вследствие эффекта слабой связи и достичь как минимум пятикратного увеличения интенсивности сигнала флуоресценции [6].

В настоящей работе демонстрируется возможность превращения флуоресцентных экситонных КТ состава CuInS_2 в полупроводниковые плазмонные наночастицы (ППНЧ) с плазмонным резонансным оптическим переходом в ближней ИК-области. При этом важно, что такое превращение осуществляется методом постсинтетической обработки наночастиц, без изменения их химической природы. Предложенный подход позволяет существенно упростить получение ППНЧ по унифицированной методике и избежать использования малостабильных и дорогих реагентов.

Коллоидный синтез КТ состава CuInS_2 проводился при 230°C согласно опубликованной ранее методике [7] с использованием ацетата индия (III), иодида меди (I) и додекантиола в качестве исходных веществ. Постсинтетическая обработка полученных КТ CuInS_2 , заключающаяся в замене поверхностных органических лигандов (исходного додекантиола на олеиламин), проводилась следующим образом. К раствору КТ в толуоле добавляли 2.5 ml олеиламина и 100 mg NaBH_4 , после чего смесь интенсивно перемешивали в течение 15 min и осаждали добавлением избытка метанола. Далее смесь центрифугировали, удаляли супернатант и повторяли процедуру обработки олеиламином в присутствии NaBH_4 . После повторной обработки и отделения КТ от избытка олеиламина путем осаждения и центрифугирования очищенные КТ CuInS_2 с молекулами олеиламина на поверхности растворяли в толуоле и переносили в смесь 6 ml 1-октадецена и 6 ml олеиламина. Далее смесь вакуумировалась при умеренном нагреве до 100°C , в результате чего по существенному изменению спектра

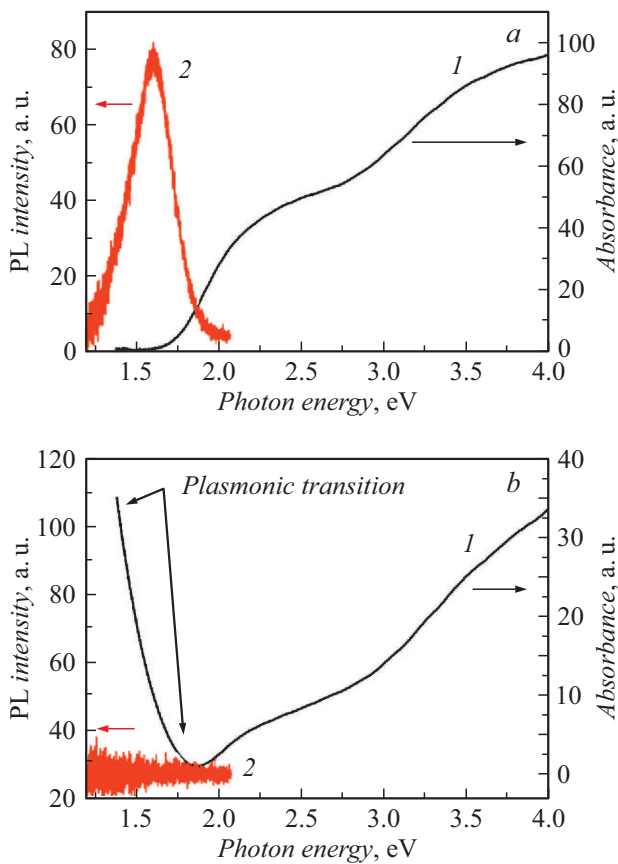


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) нанокристаллов CuInS₂ до (a) и после (b) постсинтетической обработки.

ральных характеристик фиксировалось преобразование КТ CuInS₂ в ППНЧ.

Предложенный в настоящей работе метод получения ППНЧ основан на процедуре обмена поверхностных лигандов, широко применяемой в синтезе КТ на основе селенида кадмия [8]. Однако, в отличие от аналогичной процедуры в случае КТ CdSe, обмен лигандов КТ CuInS₂ с последующим удалением промежуточного растворителя — толуола — посредством вакуумирования раствора при нагреве до 100°C привел к преобразованию КТ CuInS₂ в плазмонные НК того же состава. Об этом свидетельствуют полное пропадание сигнала флуоресценции в ближней ИК-области и появление интенсивной полосы в области < 1.8 eV в спектре поглощения образца, отобранного из раствора после завершения дегазации (рис. 1, b, спектрофотометр Agilent Cary 60, длина оптического пути 10 mm, гексан в качестве растворителя). Интерпретировать такое изменение спектров флуоресценции и поглощения НК CuInS₂ как переход экситонных наночастиц в плазмонные позволяют данные работ, посвященных синтезу и исследованию свойств плазмонных наночастиц на основе тройных и двойных соединений ряда Cu–In–S(Se) [9,10].

Более детальный анализ плазмонного перехода в полученных ППНЧ можно провести, используя для регистрации спектров поглощения в ближней/средней ИК-области детектор на основе InGaAs (рис. 2, спектрофотометр Avantes AvaSpec-NIR256-1.7). Как видно из приведенного спектра (линия 2), максимум плазмонного перехода ППНЧ CuInS₂ соответствует энергии ~ 0.85 eV, что близко к энергии для описанных ранее систем [9]. С помощью выражения, описывающего зависимость плазмонной частоты от концентрации свободных носителей (в данном случае дырок) в упрощенной модели свободного электронного газа, можно найти последнюю величину для исследуемых ППНЧ:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_h \epsilon_0}}, \quad (1)$$

где ω_p — плазмонная частота, которая исходя из спектрального положения плазмонного резонанса определена как ~ 2.49 eV с использованием подхода, приведенного в работе [11], n — искомая концентрация носителей (дырок), e — заряд электрона, m_h — эффективная масса дырок для CuInS₂, равная 1.3 массы электрона [12], ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Решение уравнения (1) относительно n позволило установить значение концентрации дырок в полученных ППНЧ: $n = 5.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. С учетом среднего диаметра НК ~ 3.7 nm (объем ~ 15 nm³), определенное исходя из приведенного на рис. 1, a спектра поглощения исходных КТ с использованием данных работы [13], можно получить верхнюю оценку в 87 единиц для среднего количества дырочных носителей на одну ППНЧ. Эта величина близка по порядку к найденной в работе [11] для нанокристаллов Cu_{2-x}S и значительно превышает величину, приведенную в работе [9], которая, впрочем,

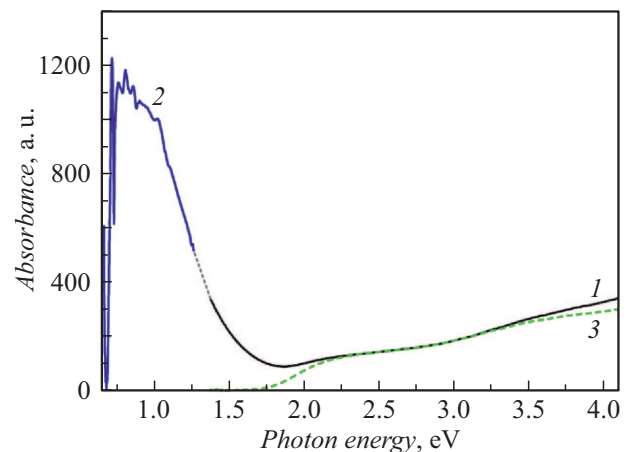


Рис. 2. Спектр поглощения полупроводниковых плазмонных наночастиц состава CuInS₂. 1 — спектр, зарегистрированный с использованием фотодиода в качестве детектора, 2 — спектр, зарегистрированный в ближней ИК-области с применением матричного детектора InGaAs, 3 — спектр КТ CuInS₂ до проведения постсинтетической обработки.

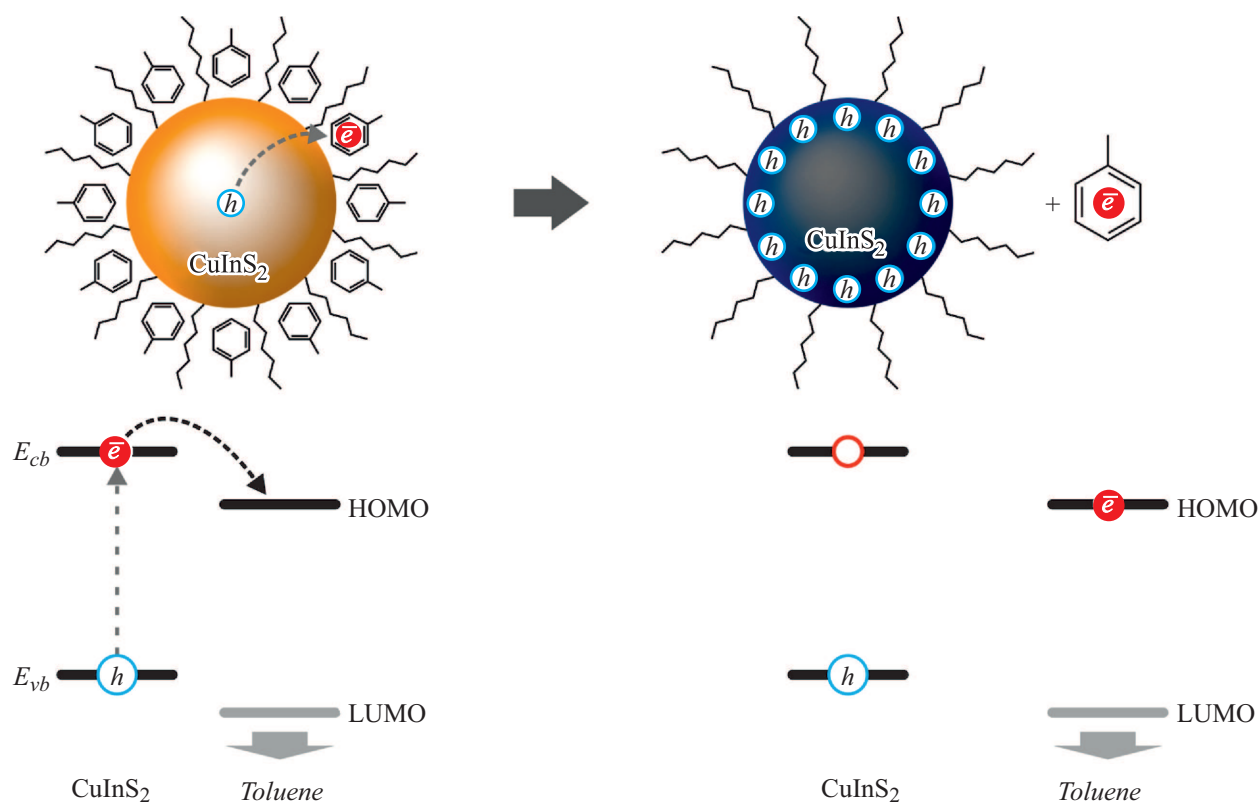


Рис. 3. Энергетическая диаграмма системы квантовые точки CuInS₂–толуол и возможный механизм превращения КТ в полупроводниковые плазмонные наночастицы.

определялась самими авторами как слишком низкая для столь интенсивно проявляющихся плазмонных свойств у полученных ими нанокристаллов Cu_xIn_yS₂.

В качестве причины преобразования экситонных квантовых точек в плазмонные нанокристаллы можно рассмотреть две основные гипотезы. В ряде работ, например в [10], наличие плазмонного перехода в нестехиометрических НК состава Cu_xIn_yS₂ связывается с присутствием вакансий в позициях ионов меди в кристаллической решетке. Процесс образования вакансий меди за счет удаления ионов из НК сопровождался бы сдвигом полосы поглощения в синюю область и сильным падением поглощения в УФ-области. Однако, как видно из сравнения спектров образцов НК CuInSn₂ до и после обработки (рис. 2, линии 3 и 1 соответственно), в УФ-области наблюдается, напротив, повышение оптической плотности, а в видимой области форма спектра поглощения практически не изменяется. Следовательно, образование вакансий в кристаллической решетке НК не может служить единственной причиной наблюдаемого эффекта.

Альтернативная причина обнаруженного явления может заключаться в фотоиндуцированном переносе заряда [14] из нанокристаллов на акцептор электронов, которым в данном случае служит молекула промежуточного растворителя — толуола. На рис. 3 приведена энергетическая диаграмма системы КТ CuInSn₂–мо-

лекула толуола. Положения энергетических уровней КТ приведены согласно данным работы [15]; для молекулы толуола положение высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) определено исходя из его потенциала ионизации, равного 8.82 eV, а значение энергии низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO) рассчитано с учетом энергии первого молекулярного оптического перехода в спектре поглощения, равной ~ 4.63 eV. Как видно из диаграммы, фотоиндуцированный перенос электрона из НК на молекулу толуола является энергетически выгодным, вследствие чего в ансамбле КТ состава CuInS₂ можно ожидать образование стационарных комплексов с переносом зарядов. При вакуумировании часть молекул толуола удаляется из системы в заряженном состоянии (анион толуола является устойчивым благодаря делокализации заряда в π-системе), при этом остаются избыточные дырочные носители в НК CuInS₂. Роль предварительной замены лигандов заключается в „разрежении“ органической оболочки, служащей диэлектрической преградой для переноса зарядов и снижающей долю стационарных комплексов с переносом зарядов при обычных условиях.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность применения однотипного подхода для получения флуоресцентных или плазмонных наночастиц состава CuInS₂ с флуоресценцией или плазмонным резонансным переходом в ближней ИК-области, не затрагивающими

ни внутренней структуру, ни химический состав нанокристаллов. Полученные уникальные полупроводниковые НК, обладающие при этом плазмонными свойствами, могут найти широкое применение в ИК-спектроскопии, экологии и технологиях энергосбережения (для создания „умных“ окон), а также за счет своего малотоксичного химического состава в биомедицине в качестве ИК-меток или компонентов систем фотодинамической терапии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение 14.587.21.0039, ID RFMEFI58717X0039).

Список литературы

- [1] *Spackova B., Wrobel P., Bockova M., Homola J.* // Proc. IEEE. 2016. V. 104. N 12. P. 2380–2408. DOI: 10.1109/JPROC.2016.2624340
- [2] *Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. N 2. P. 163–166. DOI: 10.1016/0009-2614(74)85388-1
- [3] *Maier S.A., Kik P.G., Atwater H.A., Meltzer S., Harel E., Koel B.E., Requicha A.A.G.* // Nature Mater. 2003. V. 2. N 4. P. 229–232. DOI: 10.1038/nmat852
- [4] *Dovzhenko D.S., Ryabchuk S.V., Rakovich Y.P., Nabiev I.R.* // Nanoscale. 2018. V. 10. N 8. P. 3589–3605. DOI: 10.1039/C7NR06917K
- [5] *Samokhvalov P., Artemyev M., Nabiev I.* // Chemistry — A Eur. J. 2013. V. 19. N 5. P. 1534–1546. DOI: 10.1002/chem.201202860
- [6] *Kulakovich O., Strekal N., Yaroshevich A., Maskevich S., Gaponenko S., Nabiev I., Woggon U., Artemyev M.* // Nano Lett. 2002. V. 2. N 12. P. 1449–1452. DOI: 10.1021/nl025819k
- [7] *Li L., Pandey A., Werder D.J., Khanal B.P., Pietryga J.M., Klimov V.I.* // J. Am. Chem. 2011. V. 133. N 5. P. 1176–1179. DOI: 10.1021/ja108261h
- [8] *Krivenkov V., Samokhvalov P., Zvaigzne M., Martynov I., Chistyakov A., Nabiev I.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. N 27. P. 15761–15771. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04544
- [9] *Niezgoda J.S., Harrison M.A., McBride J.R., Rosenthal S.J.* // Chem. Mater. 2012. V. 24. N 16. P. 3294–3298. DOI: 10.1021/cm3021462
- [10] *Lesnyak V., Brescia R., Messina G.C., Manna L.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. N 29. P. 9315–9323. DOI: 10.1021/jacs.5b03868
- [11] *Luther J.M., Jain P.K., Ewers T., Alivisatos A.P.* // Nature Mater. 2011. V. 10. N 5. P. 361–366. DOI: 10.1038/nmat3004
- [12] *Look D.C., Manthuruthil J.C.* // J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. N 2. P. 173–180. DOI: 10.1016/0022-3697(76)90157-8
- [13] *Xia C., Wu W., Yu T., Xie X., van Oversteeg C., Gerritsen H.C., de Mello Donega C.* // ACS Nano. 2018. V. 12. N 8. P. 8350–8361. DOI: 10.1021/acs.nano.8b03641
- [14] *Vokhmintsev K.V., Samokhvalov P.S., Nabiev I.* // Nano Today. 2016. V. 11. N 2. P. 189–211. DOI: 10.1016/j.nantod.2016.04.005
- [15] *Sun J., Zhao J., Masumoto Y.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. N 5. P. 053119. DOI: 10.1063/1.4790603