

Люминесцентная микроскопия малых ансамблей квантовых точек CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице октаоата кадмия

К. А. Магарян^{1,*}, И. Ю. Еремчев^{2,†}, К. Р. Каримуллин^{1,2,3,‡}, И. А. Васильева^{1,§}, А. В. Наумов^{1,2,¶}

¹Московский педагогический государственный университет
119992, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 29, ГСП-2

²Институт спектроскопии Российской академии наук,
142190, Россия, Москва, Троицк, ул. Физическая, д. 5

³Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского,
420029, Россия, Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7

Зарегистрированы флуоресцентные траектории от тонких пленок с квантовыми точками CdSe выращенными в жидкокристаллической матрице октаоата кадмия при высокой температуре. По мерцающему характеру люминесценции можно судить об одиночном составе квантовых излучателей на поверхности приготовленных пленок.

PACS: 33.50.Dg

УДК: 535.372

Ключевые слова: квантовые точки CdSe, жидкокристаллическая матрица, конфокальная люминесцентная микроскопия.

Использование полупроводниковых нанокристаллов (т. н. квантовых точек — КТ) в прикладных задачах имеет гораздо больше перспектив по сравнению с органическими молекулами. Это прежде всего связано с высокой фотостабильностью и высоким квантовым выходом КТ. Кроме того, наличие широкого спектра поглощения в сочетании с узкополосным спектром люминесценции, положение которого на частотной шкале зависит от размера КТ, делает нанокристаллы крайне перспективными материалами для различных приложений в фотонике. Наиболее часто используемый коллоидный метод синтеза КТ имеет ограничения, связанные с отсутствием возможности создавать упорядоченные структуры, вследствие высокой степени агрегации точек внутри коллоидной суспензии. Для предотвращения окисления и кластеризации КТ их покрывают различными оболочками. В качестве таких оболочек применяются мононенасыщенные жирные кислоты, такие как олеиновая и элаидиновая или/и фосфоорганические агенты, самым распространенным из которых являются триоктилфосфиновые (ТОРО) лиганды [1].

Одним из перспективных направлений в синтезе КТ является метод, вовлекающий в создание нанокристалла жидкокристаллическую матрицу. Алканоаты металлов — новый класс ионных жидких кристаллов способных выступать в качестве матрицы, внутри которой будет происходить синтез КТ [2]. При температуре выше 100°C алканоаты металлов переходят в жидкокристаллическую мезофазу, внутри которой начинается рост полупроводниковых нанокристаллов. При использовании селеносодержащих прекурсоров происходит син-

тез КТ из атомов селена и атомов кадмия, являющихся частью самой жидкокристаллической матрицы. Регулируя температуру, можно управлять скоростью роста нанокристаллов. Благодаря смектической структуре жидкокристаллической матрицы, выращиваемые КТ упорядочиваются слоями [3].

В проведенных ранее экспериментах [4] было обнаружено, что характер распределения КТ внутри матрицы связан с параметрами синтеза. Показано, что при меньшей температуре синтеза удастся вырастить нанокристаллы меньшего диаметра (1.8 нм), а характер их распределения внутри матрицы более однородный, по сравнению с образцом, синтезированным при более высокой температуре, где размер КТ — 2.3 нм.

В данной работе сделана первая попытка исследования фотофизических свойств малых ансамблей (вплоть до одиночных нанообъектов) КТ CdSe размером 2.3 нм, выращенных в жидкокристаллической матрице октаоата кадмия. Кристаллический порошок с наночастицами был диспергирован в толуоле, в котором остатки затвердевшей при комнатной температуре матрицы хорошо растворяются. Методом центрифугирования из слабо концентрированного раствора на стеклянную подложку осаждались нанообъекты, содержащие КТ, с низкой пространственной плотностью распределения по поверхности подложки. Среднее расстояние между дифракционно неразрешимыми изображениями (свечение из области образца меньшей 250 нм) флуоресцирующих нанообъектов было более нескольких микрометров. Образец помещался на прецизионную платформу люминесцентного микроскопа-спектрометра, который может работать в режиме сканирующего конфокального микроскопа — спектрометра и широкопольного люминесцентного микроскопа [5]. В качестве источника возбуждающего излучения был использован непрерывный DPSS-лазер с длиной волны генерации $\lambda = 405$ нм. Регистрация люминесцентных изображений осуществлялась с помощью высокочувствительной охлаждаемой ПЗС-камеры с электронным размно-

*E-mail: xmagaros@gmail.com

†E-mail: eremchev@isan.troitsk.ru

‡E-mail: kamil_karimullin@mail.ru

§E-mail: irina.vasilieva@gmail.com

¶E-mail: naumov@isan.troitsk.ru

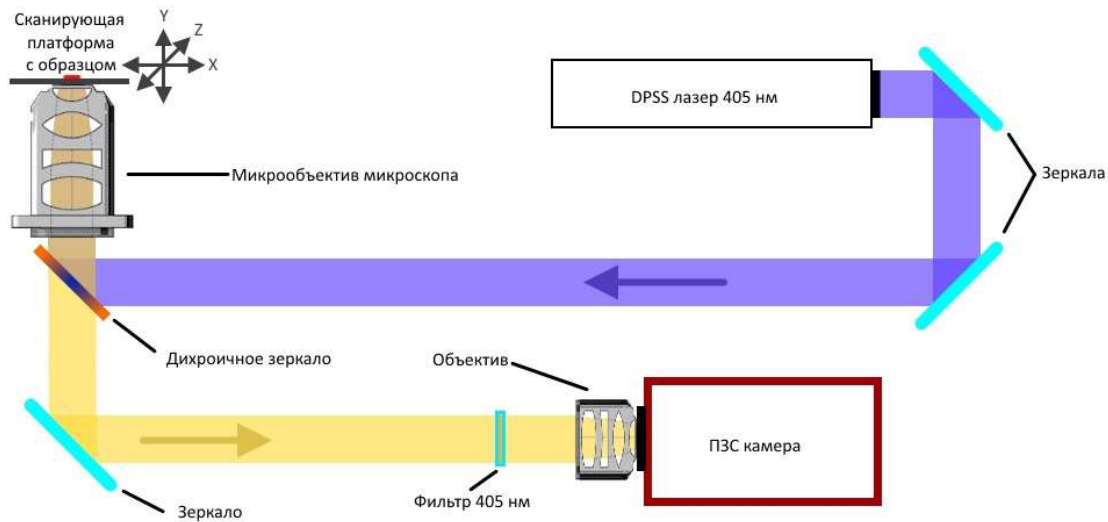


Рис. 1: Схема люминесцентного микроскопа-спектрометра

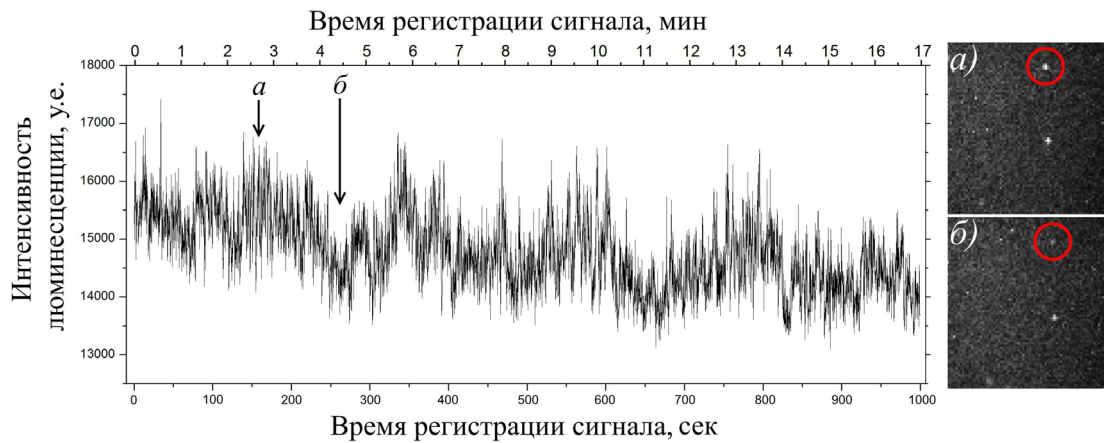


Рис. 2: Люминесцентная динамика одиночной КТ CdSe 2.3 нм. Слева изображена зависимость интенсивности излучения от времени детектирования люминесценции. Справа, на изображениях а) и б) представлены люминесцентные изображения с ПЗС-камеры соответствующие стрелкам (а) и (б) на люминесцентной траектории

жением сигнала AndorLuca. Интенсивность возбуждающего излучения составляла 400 Вт/см^2 . В качестве объектива микроскопа использовался безиммерсионный объектив Nikon CF 100x с числовой апертурой 0.95. Для отделения люминесценции от рассеянного лазерного излучения в канале регистрации использовались интерференционные фильтры (Thorlabs). Все измерения были проведены при комнатной температуре. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

В настоящей работе было обнаружено, что при достижении низких концентраций обнаруживаются пространственно ограниченные области, люминесценция которых проявляет эффект мерцания (напр. [6, 7]). Мерцающий характер люминесценции является косвенным свидетельством «одиночности» люминесцирующего объекта. Однако для однозначного ответа необ-

ходимо измерение антигруппировки фотонов в схеме интерферометра интенсивности Хэнбери Брауна и Твисса [8].

В данной работе были проведены измерения временного поведения люминесценции для большого числа локализованных люминесцирующих объектов (единичных КТ или их малых ансамблей). Анализировались только те люминесцентные траектории (зависимости интенсивности люминесценции от времени), для которых излучение было из области, ограниченной вследствие наличия дифракционного предела (менее 250 нм). Часть измеренных траекторий проявляли мерцающий характер люминесценции. На рис. 2 приведен пример люминесцентной траектории, на которой видны флуктуации сигнала люминесценции: интенсивность сигнала из дифракционно ограниченной области менялась как плавно, так и скачками (например, в рай-

оне 840 с измерения) между несколькими уровнями интенсивности. За время наблюдения (порядка 10–20 минут) излучающий объект успевал несколько раз перейти из состояния с яркой люминесценцией в слаболюминесцирующее состояние, после чего фотовыжигался. Показанная на рис. 2 люминесцентная траектория может принадлежать как одиночной КТ, так и небольшому ансамблю состоящему из 2–5 КТ. Для точного ответа необходимо проведение дополнительных экспериментов с измерением антигруппировки фотонов. Необходимо также отметить, что исследованные КТ CdSe не обладали высокой фотостабильностью, что, по всей видимости, связано с отсутствием широкозонных полу-

проводниковых оболочек и стабилизирующих оболочек у исследованных КТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-32-21100-мол_а_вед), Програма ПРАН «Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов». К. А. Магарян благодарит за поддержку Министерство образования и науки РФ — проект № 14.В25.31.0007. Также авторы благодарят доктора физ.-мат. наук Г. В. Климушеву из Института физики НАН, Киев, Украина за предоставленные для исследований образцы.

-
- [1] Peng Z. A., Peng X. J. Am. Chem. Soc. **123**, N 1. P. 183. (2001).
 [2] Klimusheva G., Mirnaya T., Garbovskiy Y. Liq. Cryst. Rev. **3**, N 1. P. 28. (2015).
 [3] Zhulai D. et al. Nanoscale Res Lett. **10**. P. 66. (2015).
 [4] Magaryan K. A. et al. J. Lumin. **169**. P. 799. (2016).
 [5] Naumov A. V. et al. Eur. Phys. J. D. **68**. P. 348. (2014).
 [6] Shchukina A. L., Eremchev I. Yu., Naumov A. V. PRE. **92**. P. 032102. (2015).
 [7] Osad'ko I. S., Eremchev I. Yu., Naumov A. V. J. Phys. Chem. C. **119**. P. 22646. (2015).
 [8] Hanbury R., Brown R., Twiss Q. J. Astrophys. Astron. **15**. P. 13. (1994).

Luminescent microscopy of the small ensembles of the CdSe quantum dots synthesized in the liquid crystal matrix of the cadmium octanoate

K. A. Magaryan^{1,a}, I. Y. Eremchev^{2,b}, K. R. Karimullin^{1,2,3,c}, I. A. Vasilieva^{1,d}, A. V. Naumov^{1,2,e}

¹Moscow Pedagogical State University, 29 Malaya Pirogovskaya str., 119992 Moscow, Russia

²Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Science, 5 Fizicheskaya str., 142190 Moscow, Troitsk, Russia

³Zavoisky Physical-Technical Institute, Russian Academy of Science, 10 Sibirskiy trakt str., 420029 Kazan, Russia

E-mail: ^axmagaros@gmail.com, ^beremchev@isan.troitsk.ru, ^ckamil_karimullin@mail.ru, ^dirina.vasilieva@gmail.com, ^enaumov@isan.troitsk.ru

We measured fluorescence trails of the thin films of CdSe quantum dots grown in a liquid crystal matrix of cadmium octanoate at high temperature. Blinking nature of the luminescence suggests that there are single quantum emitters on the surface of the film.

PACS: 33.50.Dq

Keywords: quantum dots CdSe, liquid crystalline matrix, epi-luminescence microscopy.

Сведения об авторах

- Магарян Константин Арутюнович — аспирант, мл. науч. сотрудник; e-mail: xmagaros@gmail.com.
- Еремчев Иван Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 851-02-36, e-mail: eremchev@isan.troitsk.ru.
- Каримуллин Камиль Равкатович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: kamil_karimullin@mail.ru.
- Васильева Ирина Александровна — доктор физ.-мат. наук, доцент, профессор; e-mail: irina.vasilieva@gmail.com.
- Наумов Андрей Витальевич — доктор физ.-мат. наук, зав. отделом, доцент; тел.: (495) 851-02-36, e-mail: naumov@isan.troitsk.ru.