

Исследование нанокompозитов с квантовыми точками CdSe методом люминесцентной микроскопии с высоким пространственным разрешением

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

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

Исследованы квантовые точки селенида кадмия диаметром 1.8 нм. и 2.3 нм. стеклованные в твердой матрице. Наночастицы выращены в жидкокристаллической мезофазе каприлата кадмия. В процессе синтеза предполагается стабилизация и самоорганизация квантовых точек в матрице. Методом конфокальной люминесцентной микроскопии с высоким разрешением была исследована пространственная однородность синтезированных образцов. Установлена корреляция между размером квантовых точек и равномерностью распределения квантовых точек в объеме матрицы.

PACS: 33.50.Dq УДК: 535.372

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

В работе исследованы квантовые точки селенида кадмия (CdSe), синтезированные в термоторопных жидкокристаллических матрицах октаноата кадмия (CdC8) до размеров 1.8 нм и 2.3 нм. В процессе синтеза жидкокристаллическая мезофаза была использована в качестве нанореактора квантовых точек. Данный метод позволяет создать наночастицы заданной формы, одинаковые по размеру и стабильные во времени [1].

Самоорганизация нанокристаллов в процессе синтеза достигается благодаря смектической структуре жидкокристаллической матрицы. Рост нанокристаллов осуществляется при высокой температуре (выше 100 °С) внутри ионной термоторопной жидкокристаллической матрицы октаноата кадмия. При быстром понижении температуры до комнатной, происходит кристаллизация материала, образуется анизотропный стеклованный нанокompозит с квантовыми точками. Были приготовлены два вида образцов толщиной несколько мкм различающихся размерами находящихся внутри матриц квантовыми точками CdSe: 1.8 нм и 2.3 нм. Концентрация квантовых точек составляет 4 мол. %. Разброс по размерам составляет 0.2 нм. [2].

В ходе исследования данных образцов при помощи конфокального люминесцентного микроскопа с дополнительной засветкой был обнаружен ряд люминесцентных свойств [3]. Данная техника позволила изучить

зависимость спектров люминесценции от структурных особенностей образца благодаря дополнительной схеме визуализации исследуемого участка. Нами было установлено, что в объеме нанокompозита присутствует ряд трещин и разнородных включений, находящихся как на поверхности, так и в толще стекловидной матрицы. Наличие данных неоднородностей приводит к резкому уменьшению интенсивностей линий соответствующих чисто межзонным переходам, и увеличению интенсивностей полос ответственных за рекомбинацию экситонов на дефектах кристаллической структуры [4].

Используя схему люминесцентного конфокального микроскопа с визуализацией, можно исследовать образцы с непосредственной привязкой к структуре. В нашем случае пучок возбуждающего излучения от твердотельного лазера был сфокусирован в пятно радиусом несколько десятков микрометров. Была возможность изучить участки образца без видимых дефектов, но излучающая область при этом оставалась достаточно большой. В пределах исследуемого участка могут находиться микроскопические образования, влияние которых негативно сказывается на сигнале излучения от нанокристаллов. Для более детального исследования была использована аналогичная конфокальная схема, но без визуализации участка образца. Поиск свободного от дефектов участка был осуществлен, путем сопоставления зарегистрированных спектров флуоресценции со спектрами, полученными ранее. Новая схема конфокального микроскопа характеризуется высоким отношением «сигнал к шуму» и позволяет исследовать образцы с максимальной эффективностью. Пространственно-разрешенная микроскопия с микрометровым разрешением была реализована благодаря светосильному микрообъективу с коротким передним отрезком, позволяющим собирать излучение участка образца с большего телесного угла [5]. Установка

*E-mail: xmagaros@gmail.com

†E-mail: mmihail66@yandex.ru

‡E-mail: kamil_karimullin@mail.ru

§E-mail: knyazev@isan.troitsk.ru

¶E-mail: eremchev@isan.troitsk.ru

**E-mail: naumov@isan.troitsk.ru

††E-mail: irina.vasilieva@gmail.com

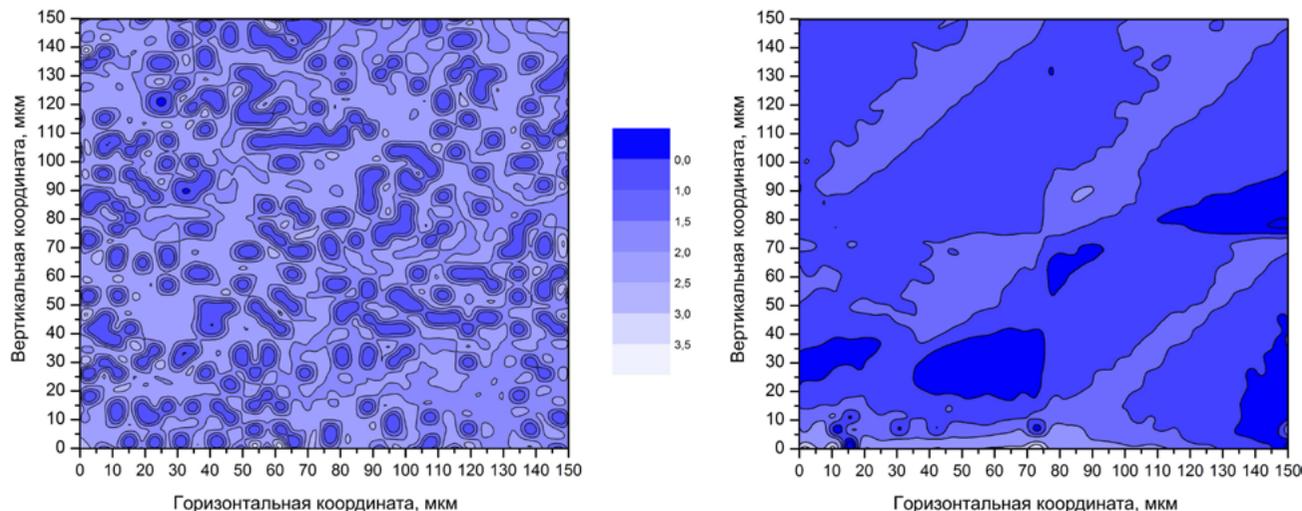


Рис. 1: Пространственно-разрешенные люминесцентные томограммы нанокompозитов с 2.3 нм (слева) и 1.8 нм (справа) CdSe квантовыми точками. На шкале указано значение относительной интенсивности (см. текст).

оборудована прецизионной сканирующей платформой, способной смещать образец в плоскости двух координат с точностью 1 мкм.

После выбора исследуемого участка на образце было проведено сканирование области 150x150 мкм с шагом в два микрона по двум поперечным координатам. Таким образом, был зарегистрирован ряд спектров люминесценции от каждой точки просканированной области. Из этих данных были извлечены значения интегральных интенсивностей экситонных пиков и максимумов дефектной люминесценции.

Полученные пространственно-разрешенные люминесцентные томограммы приведены на рис. 1. Каждая точка томограммы отображает отношение интенсивности полосы отвечающей за рекомбинацию свободных экситонов к интенсивности полосы ответственной за локализацию экситонов на дефектах кристаллической структуры [6]. Как можно видеть, правая томограмма образца с квантовыми точками 1.8 нм характеризуется большей пространственной однородностью, хотя имеет четкие границы. Вероятнее всего появление этих границ связано с увеличением толщины образца и, как следствие, увеличением количества квантовых точек на единицу поверхности. Образец с квантовыми точками 2.3 нм (слева) проявляет более неоднородную структуру по всей сканируемой площади образца, наличие «островков» с более ярким отношением интенсивностей спектральных полос является свидетельством скопления большего количества квантовых

точек по сравнению с остальной площадью образца. Поскольку синтез исследуемых образцов нанокompозитов проводился в жидкокристаллической фазе в одинаковых условиях, но при различных температурах, то можно сделать вывод о связи температуры синтеза, а, следовательно, размера квантовых точек с гомогенностью образца в целом.

Исследование нанокompозитов методом пространственно-разрешенной люминесцентной микроскопии дает возможность судить о распределении квантовых точек в жидкокристаллической матрице на стадии синтеза. Благодаря этому методу появляется возможность характеризовать приготовленные нанокompозиты, давая оценку степени упорядочения нанокристаллов, и, как следствие, оценивать качество приготовленных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ — проект № 15-32-21100-мол_а_вед (пространственно-спектральная томография нанокompозитов методом люминесцентной микроскопии) и грантом Президента РФ № МК-2328.2014.2 (исследование спектральных и фотофизических характеристик нанокompозитов на основе полупроводниковых квантовых точек).

К. А. Магарян благодарит за поддержку Министерство образования и науки РФ — проект № 14.В25.31.0007.

- [1] *Mirnaya T.A. et al.* Physics and Chemistry of Solid State. **13**, No 1. P. 131. (2012).
 [2] *Lyashchova A. et al.* Liq. Cryst. **40**, No. 10. P. 1377.

(2013).

- [3] *Магарян К.А. и др.* Ученые записки физического факультета МГУ. **4**. С. 144318. (2014).

- [4] Магарян К.А. и др. Изв. РАН сер. физ. **78**, № 12. С. 1629. (2014). [6] Magarian K.A. et al. J. Phys.: Conf. Ser. **478**. P. 012007. (2013).
- [5] Naumov A.V. et al. Eur. Phys. J. D **68**. P. 348. (2014).

Study of the Nanocomposites with CdSe Quantum Dots using Spatially-resolved Luminescence Microscopy Technique

К.А. Магарян^{1,a}, М.А. Михайлов^{1,b}, К.Р. Каримуллин^{2,3,c}, М. В. Князев^{2,d}, И. У. Еремчев^{2,e}, А. В. Наумов^{1,2,f}, И.А. Васильева^{1,g}

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, ^bmmihail66@yandex.ru, ^ckamil_karimullin@mail.ru, ^dknyazev@isan.troitsk.ru, ^eeremchev@isan.troitsk.ru, ^fnaumov@isan.troitsk.ru, ^girina.vasilieva@gmail.com

The paper is devoted to investigation of 1,8nm and 2,3nm cadmium selenide quantum dots crystallized in glassy matrix. Nanoparticles were grown inside the liquid crystalline mesophase of pure cadmium octanoate. During the process of synthesis nanoparticles stabilize and orient inside a matrix. Spatial homogeneity of the samples was studied using Spatially-resolved epi-luminescent luminescence microscopy technique. Correlation between quantum dots sizes and sample structure was observed.

PACS: 33.50.Dq.

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

Received 27.07.2015.

Сведения об авторах

1. Магарян Константин Арутюнович — аспирант, младший научный сотрудник; тел.: (903) 138-24-32, e-mail: xmagaros@gmail.com.
2. Михайлов Михаил Анатольевич — канд. физ.-мат. наук, доцент, профессор; тел.: (916) 067-95-81, e-mail: mmihail66@yandex.ru.
3. Каримуллин Камил Равкатович — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; тел.: (916) 556-09-37, e-mail: kamil_karimullin@mail.ru.
4. Князев Михаил Витальевич — аспирант, инженер; тел.: (915) 481-59-96, e-mail: knyazev@isan.troitsk.ru.
5. Еремчев Иван Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; тел.: (495) 851-02-36, e-mail: eremchev@isan.troitsk.ru.
6. Наумов Андрей Витальевич — докт. физ.-мат. наук, заведующий отделом, доцент; тел.: (495) 851-02-36, e-mail: naumov@isan.troitsk.ru.
7. Васильева Ирина Александровна — докт. физ.-мат. наук, доцент, профессор; тел.: (916) 577-28-91, e-mail: irina.vasilieva@gmail.com.