

ПОРИСТАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

© 2014 г. П. С. Парфенов, канд. техн. наук; А. П. Литвин, аспирант;
Е. В. Ушакова, канд. физ.-мат. наук; А. В. Вениаминов, доктор физ.-мат. наук;
А. В. Федоров, доктор физ.-мат. наук; А. В. Баранов, доктор физ.-мат. наук

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: qrspeter@pochta.ru

С помощью конфокального микроскопа и атомно-силового микроскопа исследуется структура фильтровальной бумаги, используемой в качестве пористой матрицы для внедрения квантовых точек (КТ). На примере КТ PbS диаметром 6.9 нм исследована морфология внедренных в ее структуру КТ. Показано, что квантовые точки осаждаются на поверхности волокон, образуя небольшие кластеры, и распределены практически по всей поверхности волокон, скапливаясь преимущественно в канавках. Предложена модель распределения КТ внутри объема пористой матрицы, которая выступает в виде сложно искривленной поверхности определенной площади, определяемой геометрией волокон бумаги и их шероховатостью. Проведенные расчеты подтверждают предложенную модель и позволяют уточнить механизмы самоорганизации плотноупакованных структур из КТ и переноса энергии между ними.

Ключевые слова: квантовые точки, PbS, пористая матрица, атомно-силовая микроскопия, конфокальная микроскопия.

Коды OCIS: 350.4238, 180.1790, 180.5810.

Поступила в редакцию 08.05.2014.

Введение

Нанокристаллы, или квантовые точки (КТ), сульфида свинца, люминесцирующие в ближнем ИК диапазоне и обладающие протяженной областью поглощения в видимом диапазоне, привлекают внимание исследователей благодаря необычным оптическим свойствам, позволяющим применить их при создании инфракрасных меток, светодиодов и лазеров, фотоприемников, а также устройств солнечной энергетики [1, 2]. Прогресс в разработке таких устройств, особенно фотоэлементов, может быть основан на свойствах плотноупакованных систем КТ, в которых реализуется безызлучательный перенос энергии. Такие системы создаются в разнообразных пористых матрицах, которые позволяют обеспечить необходимую объемную концентрацию КТ в сухом веществе [3]. Недавно нами было предложено использовать в качестве пористой матрицы специальную фильтровальную бумагу [4]. Ее применение помогло провести исследование оптических свойств КТ в матрицах [5–7], а также обнару-

жить необычные, ранее мало исследованные эффекты, связанные с размерной зависимостью времени жизни люминесценции [8, 9].

Однако неизвестным оставался характер распределения КТ внутри пористой матрицы, поэтому при рассмотрении механизма образования плотноупакованных структур приходилось пользоваться сторонними исследованиями, например [10,11]. Сам факт образования плотноупакованных упорядоченных структур подтверждается результатами, полученными методом малоуглового рентгеновского рассеяния [12]. В данной работе анализируется распределение КТ внутри пористой матрицы методами оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Фильтровальная бумага как пористая матрица

Существуют разные способы создания систем плотноупакованных КТ, которые различаются стабильностью образуемых систем, равномерностью распределения, механической и химической стойкостью, а также стоимостью.

В качестве пористых матриц для внедрения КТ широко используют пористый кремний [1, 13], микропористые стекла, трековые полимерные мембраны [14]. В нашем случае в качестве пористой матрицы использовалась фильтровальная бумага, поскольку она позволяет получить образец с внедренными КТ с наименьшими затратами. Используемая бумага марки Grade Sartorius состоит более чем на 98% из альфа-целлюлозы, отличается крайне низким содержанием зольных веществ и свободна от остаточных кислот. Из других характеристик упомянем поверхностную плотность – 78 г/м^2 , и толщину – $0,16 \text{ мм}$.

Для работы мы использовали образцы бумаги, пропитанные в растворе КТ PbS диаметром $6,9 \text{ нм}$ в тетрахлоформе (максимум поглощения на длине волны 1600 нм , люминесценции – 1640 нм), концентрация КТ в образце 10^{16} см^{-3} . Это значение получено путем измерения оптической плотности по коэффициенту экстинкции, рассчитанному в работе [15]. Такой подход позволяет получить лишь среднюю концентрацию КТ в образце, но не может дать информацию об их распределении. Кроме того, прямое исследование концентрации и распределения КТ дает возможность проверить точность установленных молярных коэффициентов экстинкции. Процедура изготовления образцов описана в статье [6], а КТ изготовлены по технологии металлоорганического синтеза, описанной в статье [16].

Исследование пористой матрицы на конфокальном микроскопе

Фильтровальная бумага с внедренными КТ исследовалась на лазерном сканирующем микроскопе Carl Zeiss LSM 710. Микроскоп предназначен для анализа люминесценции в видимом диапазоне, и регистрация ИК люминесценции КТ PbS с его помощью невозможна. Поэтому в настоящей работе в основном использовались не люминесцентные изображения, а изображения в проходящем свете (рис. 1а). Вместе с тем, анализ геометрии волокон проводился и в люминесцентном режиме (рис. 1б), обеспечивающем лучшее разрешение по глубине благодаря пространственной фильтрации с помощью конфокальной диафрагмы, которая отсутствует в канале пропускания. Распределение КТ по поверхности оценивалось в проходящем свете.

На изображениях, полученных в этом режиме, видно, что КТ осаждаются на поверхности

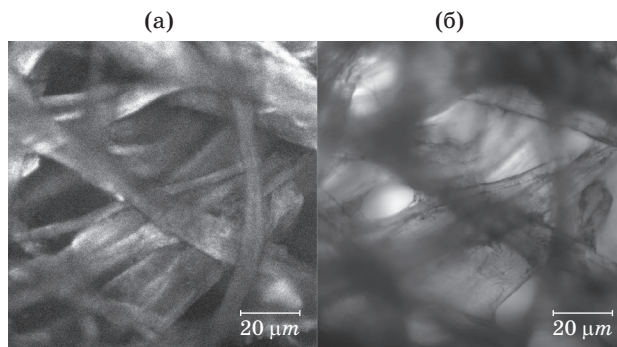


Рис. 1. Изображения участка фильтровальной бумаги размером $200 \times 200 \text{ мкм}$ с КТ PbS диаметром $6,9 \text{ нм}$, полученные путем сканирования лазерным лучом по трем координатам. Размер изображения 1024×1024 пиксела, глубина сканирования 52 мкм (52 слоя), объектив $63 \times 0,75$, лазер $\lambda = 405 \text{ нм}$. а – люминесцентное изображение, б – изображение в проходящем свете.

волокон, скапливаясь в многочисленных углублениях. При этом проникновения КТ в глубь волокон не наблюдается, как и образования скоплений в пространстве между волокон. Также отметим, что на изображениях никак не выделяются места соприкосновения волокон друг с другом.

Исследование поверхности волокон с помощью атомно-силового микроскопа

Ввиду дифракционного ограничения конфокальный микроскоп не позволяет оценить структуру поверхности волокон с необходимой точностью. Поэтому она была исследована с помощью атомно-силового микроскопа Solver PRO-M.

Сначала была исследована поверхность волокон чистой бумаги. По данным, полученным на атомно-силовом микроскопе, рельеф на поверхности носит преимущественно продольное направление, как показано на рис. 2. Это позволяет более точно оценить площадь поверхности, анализируя профиль поверхности в поперечном направлении. Вычислено, что за счет рельефности площадь поверхности увеличивается в среднем на 30% (при этом разброс в зависимости от рельефа составляет от 15 до 52%). Разумеется, определение истинной площади поверхности сопряжено с определенными трудностями, так как (в зависимости от «остроты» измерительного инструмента) часть трещин или ям могут быть не показаны или прописаны не на полную глубину. Кроме того, необосно-

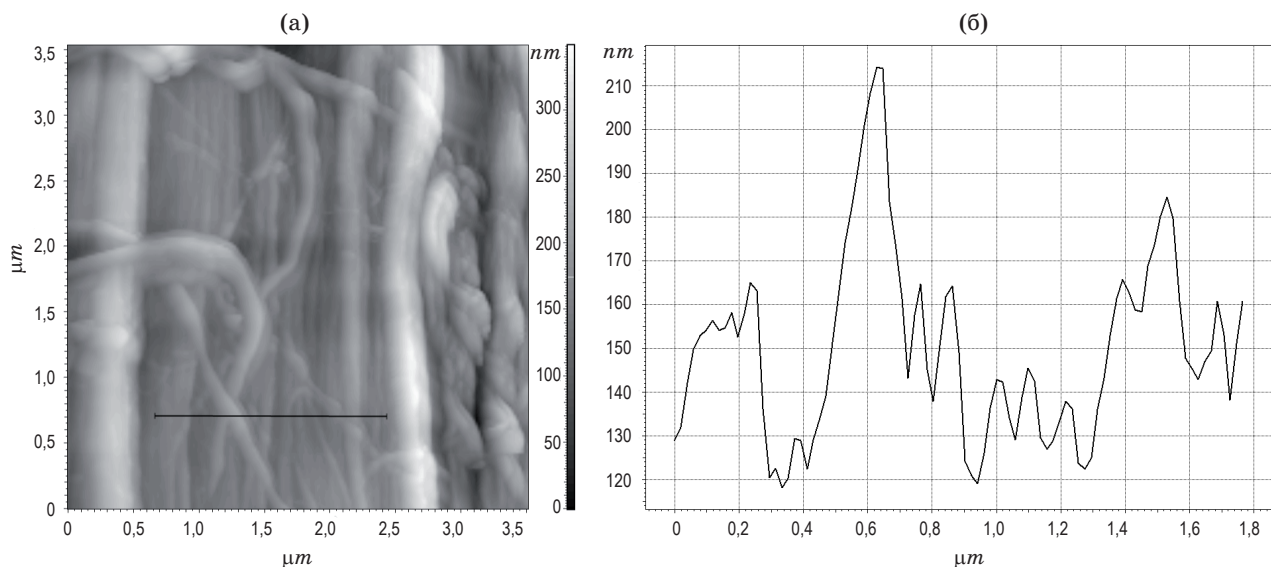


Рис. 2. Типичное атомно-силовое изображение фрагмента поверхности целлюлозного волокна, зонд NSG01, режим работы – полуконтактный. а – двумерное изображение, размер 3,5×3,5 мкм. Проведена коррекция кривизны поверхности волокон путем вычитания поверхности третьего порядка. б – профиль высоты поверхности вдоль линии, отмеченной на изображении (а).

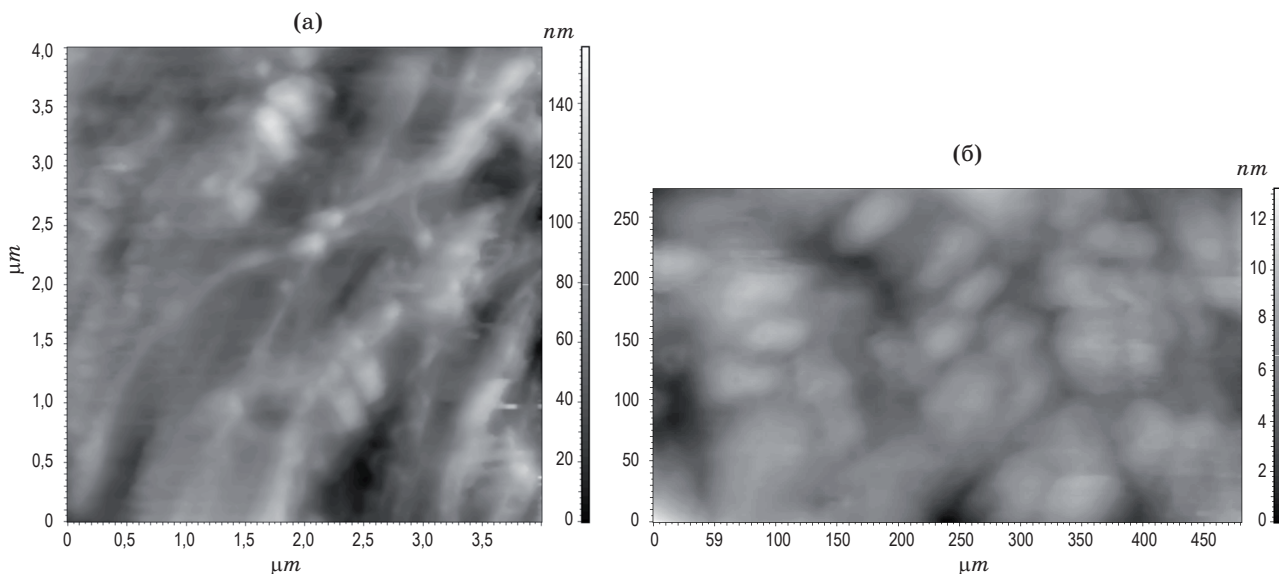


Рис. 3. Атомно-силовые изображения поверхности целлюлозных волокон образца с внедренными КТ PbS. а – на изображении нанорельеф отсутствует вследствие заполнения канавок КТ, размер изображения 4×4 мкм; б – скопление КТ, покрывающих поверхность сплошным слоем, размер изображения 0,5×0,3 мкм.

ванное повышение точности измерения площади может привести к известной математической проблеме измерения длины береговой линии [17]. Поэтому отметим, что методом АСМ детали рельефа мельче 50 нм по горизонтали не были обнаружены, в то время как разрешение микроскопа с используемым острием позволяет обнаружить признаки рельефа шириной менее 20 нм. Также следует иметь в виду, что в контексте поставленной задачи трещины или углубления шириной, меньшей диаметра при-

меняемых точек, по понятным причинам интереса также не представляли.

На следующем этапе проведено исследование фильтровальной бумаги после выдержки в растворе КТ PbS диаметром 6,9 нм в тетрагидрометане. Исследование показало, что КТ, как минимум, заполнили все канавки глубиной 10–20 нм (ширина таких канавок достигает 100 нм), которые хорошо различимы на изображении чистых волокон. Так, на рис. 3а можно рассмотреть только сильно выступаю-

щие неоднородности рельефа, в то время как на большей части изображения хорошо наблюдаются крупные скопления КТ.

На большей же части поверхности волокон КТ расположены практически сплошным слоем. Поэтому не просматриваются даже признаки направленного рельефа поверхности волокон, но видны только покрывающие их КТ, как показано на рис. 3б.

Оценить концентрацию КТ даже на отдельных участках поверхности, не говоря уже о выяснении точной конфигурации и взаимного расположения КТ и степени их агрегации, по полученным АСМ-данным невозможно по ряду причин. Основная из них – сложный рельеф поверхности и наличие органической оболочки у КТ (олеиновой кислоты), которая вместе с примесями из растворителя, оставшимися после его испарения, затрудняет получение АСМ-изображений отдельных КТ. Однако по этим данным определенно можно утверждать, что они образуют агрегаты, состоящие, как минимум, из нескольких КТ. При этом такие агрегаты в основном утоплены в слой, образованный нижележащими КТ, либо заполняют углубления на поверхности. Поэтому можно говорить о том, что КТ сгруппированы (или агрегированы) в небольшие кластеры и распределены практически по всей поверхности волокон, скапливаясь преимущественно в канавках.

Расчет площади поверхности волокон

Несмотря на достаточно сложный рельеф, создадим его модель, на первом этапе пренебрегая неоднородностью распределения КТ по поверхности. Также пренебрежем местами соприкосновения волокон, в которые КТ проникать сложнее, поскольку на конфокальном изображении не видно искажения формы волокон или локального изменения оптической плотности, что говорит о том, что площадь соприкосновения невелика. Тогда, поскольку КТ распределены по поверхности, а не внедрены вглубь, используемую пористую матрицу можно представить в виде сложно искривленной поверхности определенной площади, размеры которой определяются геометрией волокон бумаги. Для этого проведен анализ нескольких изображений, полученных при сканировании участка бумаги с КТ лазерным лучом по трем координатам (*Z*-стек), и определена площадь

поверхности волокон на единицу объема. Большинство волокон имеют “приплюснутую” форму, поэтому для описания формы их сечения выбрана фигура, образованная прямоугольником с двумя добавленными полукругами с противоположных сторон, или скругленный прямоугольник. Тогда, рассчитав среднее значение толщины волокон d (эта же величина – диаметр полукругов) и их ширины b , можно будет найти как площадь поперечного сечения “усредненного” волокна s , так и среднюю длину окружности сечения усредненного волокна l :

$$s = \pi d^2/4 + d(b-d) \text{ и } l = \pi d + 2(b-d).$$

В нашем случае среднее значение d составило 6,8 мкм, $b = 17.8$ мкм, а $d^2 = 51,4$ мкм², откуда, по приведенным формулам, среднее значение площади сечения волокон $s = 115$ мкм², а длины окружности сечения $l = 42$ мкм. С определенными допущениями и уточнениями значений среднего диаметра и средней длины окружности достаточно для определения площади поверхности волокон, что будет показано далее.

Теперь можно оценить площадь поверхности, эквивалентную единице площади используемой бумаги, исходя из объема волокон. Плотность целлюлозы известна – это 1,5 г/см³, а плотность самой бумаги при поверхностной плотности 78 г/м² и толщине 0,16 мм составит 0,55 г/см³. Следовательно, заполнение объема бумаги волокнами целлюлозы составляет 37%, т.е. $V = 0,37$ см³.

Считая, что все волокна имеют в сечении указанную выше форму скругленного прямоугольника, и исходя из средней площади сечения, найдем длину усредненного волокна L , в расчете на кубический сантиметр, а потом определим площадь его поверхности S , т.е.

$$S = lL = lV/s = 1350 \text{ см}^2.$$

Как установлено выше, продольная шероховатость увеличивает площадь поверхности примерно на 30%, поэтому итоговая суммарная площадь поверхности волокон в кубическом сантиметре будет 1755 см². Пересчитав полученную площадь S поверхности волокон, находящихся в кубическом сантиметре, на квадратный сантиметр бумаги толщиной 0,16 мм, получим

$$S_{0,16} = 0,16S/10 = 28 \text{ см}^2.$$

Эта величина характеризует пористость матрицы. Оценим теперь поверхностную концен-

трацию КТ, считая, что при пропитывании они распределяются равномерно по всей толщине. Для этого переведем объемную концентрацию C в поверхностную C_s :

$$C_s = C/S = 5,7 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}.$$

Такое количество КТ диаметром 6,9 нм, приходящихся на квадратный сантиметр, имеет совокупную площадь сечения $2,9 \text{ см}^2$ и, при максимальной плотности упаковки на плоскости, составляющей 0,9069 [18], займет $3,2 \text{ см}^2$. Таким образом, КТ будут расположены, как минимум, в три слоя, даже если не учитывать, что плотность случайной упаковки, меньше максимальной.

Отметим, что концентрация точек на приповерхностных волокнах выше, чем на волокнах, расположенных в глубине. Поэтому на поверхностных волокнах КТ, вероятнее всего, образуют слой большей толщины. Такие данные согласуются с результатами АСМ-исследования приповерхностных волокон, приведенными на рис. 3, на котором рельеф волокна полностью скрыт, что возможно только при многослойном расположении КТ на поверхности, поскольку требуется заполнение относительно широких канавок глубиной как минимум до 20 нм. Кроме того, анализ на том же изображении объектов, похожих на искомые КТ, показывает, что все они находятся среди подобных объектов, поскольку “утоплены” на глубину не менее половины своего диаметра, т.е. лежат не на ровной поверхности, а на слое таких же КТ.

На приведенном изображении можно насчитать 44 объекта, похожих на искомые КТ (заметим, что при вычисленной концентрации

их должно быть около 7 тысяч), но, учитывая склонность КТ к агрегации и самоорганизации [19, 20], вероятнее всего это объекты, образованные группой точек, а не одиночные точки. И это без учета приведенных выше соображений о толщине слоя, который образуют КТ. Поэтому в данных условиях методом АСМ количество КТ подсчитать невозможно.

С учетом упомянутых оговорок и допущений результаты расчета можно считать подтверждающими модель о распределении КТ по поверхности волокон, а также позволяющими проводить оценку концентрации КТ в пористой матрице.

Выводы

Методами конфокальной и атомно-силовой микроскопии проведен анализ структуры специальной фильтровальной бумаги, используемой в качестве пористой матрицы для создания плотноупакованных квантовых точек. Предложена модель распределения КТ внутри объема пористой матрицы и проведено численное моделирование, согласующееся с экспериментальными данными. Сделан вывод, что предлагаемый тип фильтровальной бумаги может быть использован в качестве пористой матрицы для формирования плотноупакованных структур из квантовых точек и исследования их спектрально-кинетических свойств, включая перенос энергии между ними.

Авторы благодарят Правительство Российской Федерации (грант 074-U01) и Минобрнауки РФ (Проект 14.B25.31.0002) за частичную финансовую поддержку работы.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Auxier J. M., Schulzgen A., Morrell M. M., West B. R., Honkanen S., Sen S., Borrelli N. F., Peyghambarian N. Quantum dots for fiber laser sources // Proc. SPIE. 2005. V. 5709. P. 249–262.
2. Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., Martins J.C., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., Hens Z. Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots // ACS Nano. 2009. V. 3. № 10. P. 3023–3030.
3. Баранов А.В., Ушакова Е.В. Перенос энергии фотовозбуждения в системах квантовых точек // Научно-технический вестник СПб ИТМО. 2008. Т. 51. № 6. С. 294–299.
4. Парфенов П.С., Литвин А.П., Баранов А.В., Ушакова Е.В., Федоров А.В., Артемьев М.В., Прудников А.В. Измерение времен затухания люминесценции квантовых точек PbS в ближнем инфракрасном диапазоне // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 112. № 6. С. 939–944.
5. Litvin A., Parfenov P., Ushakova E., Fedorov A., Artemyev M., Prudnikau A., Golubkov V., Baranov A. PbS Quantum Dots in a Porous Matrix: Optical Characterization // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 23. P. 12318–12324.

6. *Litvin A.S., Parfenov P., Ushakova E.V., Fedorov A.V., Artemyev M.V., Prudnikau A.V., Rukhlenko I.D.* Optical properties and aging of PbS quantum dots embedded in a porous matrix // *Proc. SPIE*. 2013. V. 8807. P. 88070T.
7. *Ushakova E., Litvin A., Parfenov P., Fedorov A., Cherevkov S., Baranov A.* Nonradiative resonant energy transfer between PbS QDs in porous matrix // *Proc. SPIE*. 2013. V. 8807. P. 88070W.
8. *Литвин А.П., Парфенов П.С., Ушакова Е.В., Баранов А.В.* Исследование кинетики люминесценции квантовых точек сульфида свинца // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2012. Т. 81. № 5. С. 32–37.
9. *Ushakova E., Litvin A., Parfenov P., Fedorov A., Artemyev M., Prudnikau A., Rukhlenko I., Baranov A.* Anomalous Size-Dependent Decay of Low-Energy Luminescence from PbS Quantum Dots in Colloidal Solution // *ACS Nano*. 2012. V. 6. № 10. P. 8913–8921.
10. *Corricelli M.; Enrichi F.; Altamura D.; De Caro L.; Giannini C.; Falqui A.; Agostiano A.; Curri M.L.; Striccoli M.* Near Infrared Emission from Monomodal and Bimodal PbS Nanocrystal Superlattices // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 10. P. 6143–6152.
11. *Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G.* Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000. V. 30. P. 545–610.
12. *Litvin A., Ushakova E., Parfenov P., Fedorov A., and Baranov A.* FRET between Close-Packed Quasi-Monodispersed PbS QDs in a Porous Matrix // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 12. P. 6531–6535.
13. *Yang P., Wang Y., Zhang L.* Luminescent SiO₂ particles: porous structure of matrix and stability of quantum dots // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. № 4. P. 3011–3015.
14. *Orlova A., Gromova Y., Savelyeva A., Maslov V., Artemyev M., Prudnikau A., Fedorov A., Baranov A.* Track membranes with embedded semiconductor nanocrystals: structural and optical examinations // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. № 45. P. 455201.
15. *Cademartiri L., Montanari E., Calestani G., Migliori A., Guagliardi A., Ozin G.A.* Size-Dependent Extinction Coefficients of PbS Quantum Dots // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. V. 128. №31. P. 10337–10346.
16. *Sargent E.H.* Infrared Quantum Dots // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. № 5. P. 515–522.
17. *Mandelbrot B.* How Long Is the Coast of Britain? Statistical Self-Similarity and Fractional Dimension // *Science*. 1967. V. 156. № 3775. P. 636–638.
18. *Слоан Н.* Упаковка шаров // *В мире науки*. 1984. Т. 3. С. 72–82.
19. *Ушакова Е.В., Голубков В.В., Литвин А.П., Парфенов П.С., Баранов А.В.* Самоорганизация квантовых точек сульфида свинца разного размера // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2013. Т. 88. № 6. С. 127–132.
20. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы /Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: Физматлит, 2010. 456 с.