

АНИЗОТРОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА АНСАМБЛЕМ КВАНТОВЫХ НАНОПЛАСТИН CdSe

© 2013 г. М. В. Мухина*, аспирант; В. Г. Маслов*, доктор физ.-мат. наук;
А. В. Баранов*, доктор физ.-мат. наук; М. В. Артемьев**, доктор хим. наук;
А. В. Прудников**, А. В. Фёдоров*, доктор физ.-мат. наук

* Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

** Институт физико-химических проблем, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

E-mail: maslov04@bk.ru

Проведено исследование анизотропии оптических свойств квантовых нанопластин CdSe с использованием методов абсорбционной спектроскопии. Экспериментально установлено наличие анизотропии оптических свойств квантовых нанопластин. Получены спектральные зависимости анизотропии поглощения ансамблей нанокристаллов, упорядоченных в растянутой полимерной пленке. Для этого разработана методика создания эластичных полимерных пленок из поливинил бутираля с высокой концентрацией квантовых нанопластин.

Ключевые слова: квантовые нанопластины CdSe, 2D-нанокристаллы, анизотропия поглощения, упорядочивание в полимерной матрице.

Коды OCIS: 260.5130, 260.5430, 250.5230, 160.4760, 300.2140, 300.6250, 300.6470

Поступила в редакцию 17.06.2013

Введение

Полупроводниковые квантовые нанокристаллы могут быть рассмотрены как строительные блоки для создания материалов с заранее заданными свойствами. Такие материалы востребованы в различных высокотехнологичных приложениях, таких как тонкопленочные устройства для приложений фотоники [1], элементы солнечных батарей [2], источники поляризованного света, электрохромные и другие оптоэлектронные устройства [3, 4]. Управление свойствами материала происходит при изменении размеров [5] и формы [6] нанокристаллов, типа молекул солубилизатора [7] и др.

Изменение размера квантового нанокристалла приводит к изменению длины волны его люминесценции. Перестройка

оптических характеристик может происходить в диапазоне от ближнего ультрафиолета до ближней инфракрасной области [8, 9]. Это явление обусловлено наличием квантового конфайнмента, который приводит к перестройке электронной энергетической структуры нанокристалла при изменении его размера [5]. Форма нанокристалла – еще один мощный инструмент управления его свойствами [10], поскольку при изменении формы могут меняться тип конфайнмента и структура энергетических уровней. Квантовые точки, нанокристаллы, в которых квантовый конфайнмент проявляется во всех трех измерениях, уже стали модельным объектом для теоретических и экспериментальных исследований размерного эффекта [5]. Однако только в самое последнее время появились технологии коллоидного синтеза нанокристаллов

анизотропной формы с воспроизводимыми параметрами – квантовых наностержней и нанопластин [6, 11–15]. Интенсивно проводятся фундаментальные исследования влияния формы на оптические, электрические и механические свойства нанокристаллов [10–15], что открывает широкие возможности для создания материалов с анизотропными оптическими свойствами.

При изменении формы нанокристалла тип квантового конфайнмента меняется от квази-нульмерного в случае квантовых точек до одномерного (1D) в случае квантовых стержней и становится двумерным (2D) при переходе к квантовым нанопластинам. В работе [12] продемонстрировано наличие в квантовой яме (квантовом 2D-объекте) двух направлений поляризации, которым соответствует исключительно высокая интенсивность электронного перехода. По аналогии с этой работой авторы работы [13] при описании влияния формы 1D- и 2D-нанокристаллов на их оптические свойства предполагают существенное увеличение сечения поглощения в квантовых стержнях и квантовых нанопластинах, приводящее к увеличению излучательных констант их оптических переходов.

Существенным препятствием при создании наноструктурированного материала с анизотропными свойствами является трудность формирования пространственно упорядоченных ансамблей нанокристаллов. Одним из наиболее эффективных и универсальных подходов является метод упорядочивания частиц в тянутой полимерной пленке, широко используемый для создания пространственной ориентации. Ранее данный метод успешно применен для получения образцов, содержащих ориентированные молекулы красителя [16, 17], молекулы жидкого кристалла [18] и йодных агрегатов, а также при создании поливиниловых поляроидов [19].

Разработанная методика создания упорядоченного ансамбля в эластичной полимерной пленке была применена в настоящей работе для получения образцов, которые затем использовались для наблюдения особенностей проявления анизотропии оптических свойств в квантовых нанопластинах CdSe. Выбранный метод абсорбционной спектроскопии позволил получить спектральную

зависимость анизотропии поглощения света ансамблем нанокристаллов.

Подготовка эксперимента

Полупроводниковые квантовые пластины были синтезированы в лаборатории нанохимии Научно-исследовательского института физико-химических проблем Белорусского государственного университета по методу, описанному в работах [14, 15]. Поперечный размер квантовых нанопластин составлял 17 нм, толщина – 4 монослоя полупроводника, или 2,4 нм.

Для проведения абсорбционных измерений использовались образцы полимерной пленки с внедренными в полимер квантовыми пластинами CdSe. Для этого раствор поливинил бутираля (ПВБ) в тетрагидрофуране (ТГФ) смешивался с раствором квантовых пластин в тетрагидрофуране в пропорции 1:2,5 по объему. К полученной смеси добавлялись 3 об % дибутилфталата в качестве пластификатора. Пленку получали поливом раствора на полиэтиленовую подложку. После испарения растворителя пленка снималась с подложки и растягивалась вдоль одного из направлений в четыре раза. Для сравнения были получены спектры поглощения раствора квантовых пластин в ТГФ. При внедрении нанокристаллов в матрицу ПВБ была достигнута относительно высокая оптическая плотность.

Исследование анизотропии поглощения квантовых нанопластин в растянутой пленке проводилось с помощью спектрофлуориметра Флюорат-02-Панорама (Люмэкс). Для регистрации спектров пропускания использовалось деполяризованное излучение импульсной ксеноновой лампы. После образца был помещен поляроид. Для исключения аппаратных эффектов, связанных с возникновением частичной поляризации проходящего через монохроматор излучения, для подведения излучения источника к образцу и регистрации излучения, прошедшего через образец, использовались оптоволоконные световоды, полностью деполяризирующие проходящее через них излучение. Для сравнения проведено измерение анизотропии поглощения в квантовых нанопластинах в нерастянутой полимерной пленке.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения квантовых нанопластин в растворе ТГФ и в растянутой пленке ПВБ в отсутствии поляроида. Наблюдающийся незначительный коротковолновый сдвиг полосы поглощения внедренных в полимерную пленку нанокристаллов обусловлен, вероятнее всего, изменением взаимодействия нанопластин с окружающей матрицей. Отсутствие заметных спектральных изменений служит косвенным свидетельством отсутствия агрегатов в полученных образцах, что является необходимым условием достижения высокой степени упорядочения нанокристаллов при растяжении пленки. В растянутой пленке следует ожидать, что нанопластины приобретают частичную ориентацию, причем такую, что количество нанопластин, плоскости которых приблизительно параллельны направлению растяжения, заметно превышает количество нанопластин с плоскостями, перпендикулярными этому направлению.

Для определения степени анизотропии поглощения нанопластин и ее спектральной зависимости спектры поглощения образцов растянутой полимерной пленки были зарегистрированы в свете, поляризованном в двух ортогональных направлениях – параллельно и перпендикулярно направлению растяжения образца. Степень анизотропии рассчитывалась по формуле –

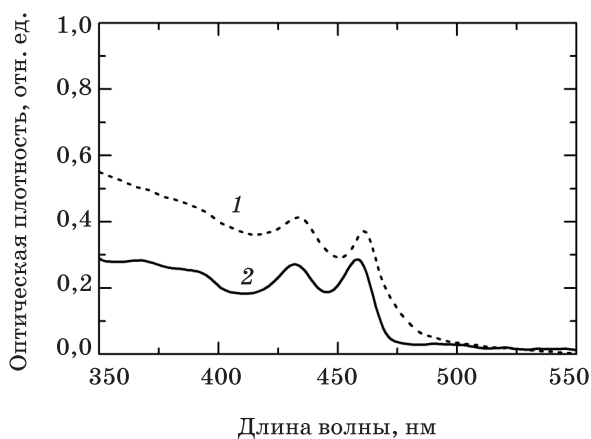


Рис. 1. Спектры поглощения квантовых нанопластин в растворе в ТГФ (1) и в пленке ПВБ (2). Спектр поглощения квантовых нанопластин в растворе умножен на 25.

$P = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + D_{\perp})$, где D_{\parallel} и D_{\perp} – компоненты оптической плотности, измеренные в свете, поляризованном параллельно и перпендикулярно направлению растяжения пленки соответственно. На рис. 2 приведена полученная на основе экспериментальных данных зависимость степени анизотропии поглощения света ансамблем квантовых нанопластин, упорядоченных в растянутой полимерной пленке, от энергии кванта падающего света (1), а также спектральная зависимость степени анизотропии поглощения света нанопластинами в нерастянутой пленке (3). Здесь же для сравнения приведен спектр поглощения квантовых нанопластин в растянутой пленке ПВБ. Видно, что степень анизотропии поглощения света ансамблем нанопластин сохраняет постоянное значение около 20% практически во всей спектральной области поглощения нанокристаллов и начинает уменьшаться лишь при энергиях квантов более 3,8 эВ, когда начинает поглощать полимерная пленка. Поскольку контрольный эксперимент показал отсутствие какой-либо разницы в спектрах поглощения квантовых нанопластин, зарегистрированных во взаимно ортогональных поляризациях прошедшего света через нерастянутую пленку, можно сделать вывод, что наблюдаемая анизотропия обусловлена пространственным упорядочением нанопластин при растяжении пленки.

Спектральная зависимость анизотропии поглощения квантовых нанопластин существенно отличается от аналогичной зависимости, предсказанной теоретически для 1D-нанокристаллов – квантовых стержней [20], у которых ожидается существенная анизотропия поглощения как в области фундаментального перехода, так и для более высокоэнергетических переходов конфинментных экситонов.

Авторы настоящей статьи полагают, что наличие заметной анизотропии поглощения у нанопластин и отсутствие ее спектральной зависимости обусловлено как спецификой анизотропии формы 2D-нанокристаллов, так и особенностью ориентации нанопластин в растянутой полимерной пленке. Действительно, в случае квантовых нанопластин существуют два относительно равноправных направления оптических переходов, поляризованных вдоль осей x

и y в плоскости пластины и обладающих существенно большей интенсивностью, чем переходы, поляризованные по оси z , где толщина пластин на порядок меньше. Это должно приводить к отсутствию различия между величинами x - и y -поляризованных компонент переходов и незначительному вкладу z -компоненты в интенсивности переходов. Причем это справедливо не только для фундаментального, но и для более высокоэнергетических переходов, что приводит к отсутствию спектральной зависимости степени анизотропии поглощения света упорядоченным ансамблем нанопластин, что и наблюдалось в ходе работы экспериментально. В то же время, наблюдаемая анизотропия поглощения нанопластин в растянутой пленке ПВБ, регистрируемая во взаимно ортогональных поляризациях прошедшего света, указывает на индуцированную растяжением макроскопическую ориентацию нанопластин, при которой одна из осей (x или y) преимущественно ориентирована по направлению растяжения, а другая произвольно ориентирована в плоскости, ортогональной этому направлению. Соответствующая схема ориентации нанопластин показана на вставке рис. 2.

Заключение

В настоящей работе была разработана методика создания упорядоченных ансамблей квантовых нанопластин CdSe, внедренных в пленку ПВБ. Наличие индуцированной растяжением макроскопической ориентации нанопластин в полимерной

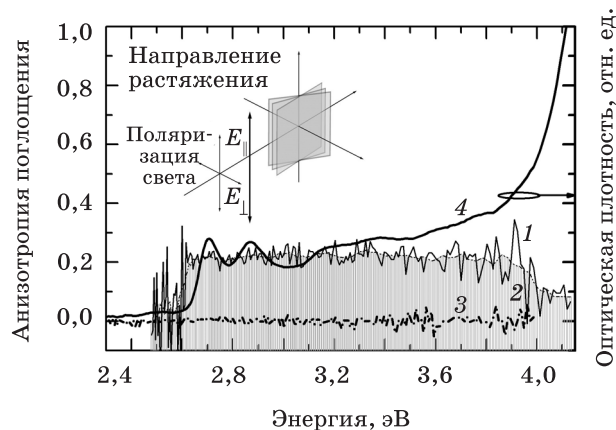


Рис. 2. Спектральная зависимость анизотропии поглощения света ансамблем квантовых нанопластин CdSe (1), упорядоченных в полимерной матрице, и та же зависимость после сглаживания по алгоритму Савицкого–Голая (2). Спектральная зависимость анизотропии поглощения света ансамблем квантовых нанопластин CdSe в нерастянутой пленке ПВБ (3). Спектр поглощения квантовых нанопластин в матрице ПВБ в отсутствии поляроида (4). На вставке представлена схематическая иллюстрация ориентации пластин в матрице ПВБ.

матрице позволило зарегистрировать спектральную зависимость степени анизотропии поглощения света. Было показано, что степень анизотропии нанопластин, в отличие от 1D-нанокристаллов, не зависит от энергии перехода.

Авторы благодарят Минобрнауки РФ (Проекты 14.В37.21.1954 и 14.В37.21.0741) и РФФИ (гранты 12-02-01263 и 12-02-00938) за частичную финансовую поддержку работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baker J., Widmer-Cooper A., Toney M., Geissler P., Alivisatos A. Device-scale perpendicular alignment of colloidal nanorods // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 195–201.
2. Emin S., Singh S.P., Han L., Satoh N., Islam A. Colloidal quantum dot solar cells // *Solar Energy.* 2011. V. 85. P. 1264–1282.
3. Wu K.-J., Chu K.-C., Chao C.-Y., Chen Y.-F., Lai C.-W., Kang C.-C., Chen C.-Y., Chou P.-T. CdS Nanorods imbedded in liquid crystal cells for smart optoelectronic devices // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 1908–1913.
4. Anikeeva P.O., Halpert J.E., Bawendi M.G., Bulovic V. Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum // *Nano Letters.* 2009. V. 9. P. 2532–2536.
5. de Mello Donega C., Koole R. Size dependence of the spontaneous emission rate and absorption cross section of CdSe and CdTe quantum dots // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 6511–6520.
6. Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A. Shape control of CdSe nanocrystals // *Nature.* 2000. V. 404. P. 59–61.

7. *Martin-Palma R.J., Manso M., Torres-Costa V.* Optical biosensors based on semiconductor nanostructures // *Sensors*. 2009. V. 9. P. 5149–5172.
 8. *Ouyang J., Zaman M.B., Yan F.J., Johnston D., Li G., Wu X., Leek D., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Yu K.* Multiple families of magic-sized CdSe nanocrystals with strong bandgap photoluminescence via noninjection one-pot syntheses // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 13805–13811.
 9. *Rogach A.L., Eychmuller A., Hickey S.G., Kershaw S.V.* Infrared-emitting colloidal nanocrystals: synthesis, assembly, spectroscopy, and application // *Small*. 2007. V. 3. P. 536–557.
 10. *Sarkar R., Shaw A.K., Narayanan S.S., Rothe C., Hintschich S., Monkman A., Pal S.K.* Size and shape-dependent electron-hole relaxation dynamics in CdS nanocrystals // *Opt. Mat.* 2007. V. 29. P. 1310–1320.
 11. *Manna L., Scher E., Li L.-S., Alivisatos A.P.* Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 7136–7145.
 12. *Feldmann J., Peter G., Gobel E.O., Dawson P., Moore K., Foxon C., Elliott R.J.* Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. P. 2337–2340.
 13. *Ithurria S., Tessier M.D., Mahler B., Lobo R.P.S.M., Dubertret B., Efros A.L.* Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // *Nature Materials*. 2011. V. 10. P. 936–941.
 14. *Ithurria S., Dubertret B.* Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 16504.
 15. *Achtstein A.W., Schliwa A., Prudnikau A., Hardzei M., Artemyev M.V., Thomsen C., Woggon U.* Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 3151–3157.
 16. *Thulstrup E.W., Michl J., Eggers J.H.* Polarization spectra in stretched polymer sheets. II. Separation of π - π^* absorption of symmetrical molecules into components // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 3868–3878.
 17. *Феофилов П.П.* Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 320 с.
 18. *Aoyama H., Yamazaki Y., Matsuura N., Mada H., Kobayashi S.* Alignment of liquid crystals on the stretched polymer films // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1981. V. 72. P. 127–132.
 19. *Schuler N.W.* Iodine stained light polarizer // Patent USA № 4166871, 1979.
 20. *Li J., Wang L.-W.* High energy excitations in CdSe quantum rods // *Nano Lett.* 2003. V. 3(1). P. 101–105.
-