



2. Фаустов Р. Н. Квазипотенциальный метод в задаче о связанных состояниях // ТМФ. 1970. Т. 3, № 2. С. 240–254.
3. Бойкова Н. А., Тюхтяев Ю. Н., Фаустов Р. Н. О вкладах порядка $\alpha^6 \ln \left(\frac{m_1}{m_2} \right)$ в тонкий сдвиг S уровней энергии мюония // ЯФ. 1998. Т. 61, № 5. С. 866–870.
4. Бойкова О. А., Тюхтяев Ю. Н. Квазипотенциальная теория ряда экзотических атомов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 31–37.
5. Бойкова Н. А., Двоеглазов В. В., Тюхтяев Ю. Н., Фаустов Р. Н. Квазипотенциал в четвертом порядке теории возмущений и инфракрасные особенности // ТМФ. 1991. Т. 89, № 2. С. 228–237.
6. Мартыненко А. П., Фаустов Р. Н. Сверхтонкая структура основного состояния мюонного водорода // ЖЭТФ. 2004. Т. 125, вып. 1. С. 48–62.
7. Тюхтяев Ю. Н. Новый метод учета кулоновского взаимодействия в квазипотенциальном подходе Логунова–Тавхелидзе // ТМФ. 1982. Т. 53, № 3. С. 419–428.
8. Бойкова Н. А., Бойкова О. А., Тюхтяев Ю. Н. Электромагнитное взаимодействие в мюонии и мюоном водороде // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 54–59.

УДК 538.975, 544.72.05, 539.216.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe/CdS/ZnS

И. А. Горбачев, С. Н. Штыков, Е. Г. Глуховской

Саратовский государственный университет
E-mail: iliyagorbachev@mail.ru



Методом флуоресцентной спектроскопии исследованы многослойные структуры на основе тонких пленок полупроводниковых квантовых точек (КТ) состава CdSe/CdS/ZnS, гидрофобизированных олеиновой кислотой, с пиками флуоресценции 525 и 631 нм, полученные по технологии Ленгмюра – Блоджетт. Экспериментально показано, что спектр флуоресценции наноразмерной пленки, состоящей из монослоев КТ разного типа, имеет сложный характер и может перестраиваться в зависимости от взаимного расположения перетяжки фокуса и слоев КТ в пленке, что открывает возможность управления интенсивностью флуоресценции каждого из слоев КТ.

Ключевые слова: ленгмюровские монослои, пленки Ленгмюра – Блоджетт, квантовые точки, оптические свойства, нанокompозитные структуры.

Creating and Fluorescence of the Multilayer Langmuir – Blodgett Films of CdSe/CdS/ZnS Quantum Dots

I. A. Gorbachev, S. N. Shtykov, E. G. Glukhovskoy

Multilayered structures composed by Langmuir – Blodgett films of CdSe/CdS/ZnS quantum dots functionalized by oleic acid and fluorescent at 525 and 631 nm were prepared and studied by fluorescent spectroscopy. It was shown that fluorescent spectra of the nanosized multilayered film consisting of different QD layers have complex character and can be rearranged with relative positions of QD layer and laser beam that open possibility to operate the fluorescent intensity of every QD layer.

Key words: Langmuir monolayers, Langmuir – Blodgett films, quantum dots, optical properties, nanocomposite structure.

Введение

Области применения квантовых точек с момента их создания и до настоящего времени стремительно расширяются. Наряду с использованием при проведении анализа в иммунологии и гистологических исследованиях, одним из направлений, где квантовые точки являются перспективным материалом, является оптоэлектроника. Так, квантовые точки являются перспективными материалами при создании светоизлучающих приборов, а также приборов фотовольтаики. На сегодняшний день существует ряд работ, в которых рассматривается использование квантовых точек как элементов светоизлучающих приборов [1–5]. Особенностью указанных способов использования квантовых точек в качестве элементов светоизлучающих приборов является их расположение в виде тонкого слоя, в ряде работ – монослоя. Распространенными для этого технологиями являются послойная адсорбция квантовых точек на поверхность из растворов [6], получение тонких пленок методом вращающейся подложки [7] и технология Ленгмюра – Блоджетт [8]. Одной из идей, продвигаемой авторами в работах, является создание светоизлучающего прибора с белым цветом излучения, для чего, как правило, используются квантовые точки с разной



длиной волны, а настройка цвета готового прибора осуществляется при помощи изменения концентрации точек соответствующего типа [1, 2].

В данной работе для изменения спектра флуоресценции многослойной структуры происходило изменение положения области фокусировки лазерного пучка, возбуждающего излучения, с одновременным изменением положения области сбора сигнала детектором установки Ntegra Spectra, в результате чего происходило изменение количества числа фотонов, приходящих на детектор с каждого из слоев. Этим способом была исследована пленка, состоящая из двух бислоев гидрофобных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, функционализированных олеиновой кислотой, с пиками флуоресценции на длинах волн 525 и 631 нм. Для получения пленки использовалась технология Ленгмюра – Блоджетт.

Экспериментальная часть

Использовали растворы гидрофобных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в толуоле с концентрацией $(4-6) \times 10^{-6}$ М, которые получали по методу, описанному в [9]. Квантовые точки, функционализированные олеиновой кислотой, флуоресцировали при 525 и 631 нм. Аликвоту раствора 25 мкл квантовых точек наносили на поверхность водной субфазы, которой являлась *деионизованная вода* с удельным сопротивлением 18 МОм×см. Через 8 мин после улетучивания толуола с поверхности воды монослой сжимали подвижными барьерами со скоростью 8 см²/мин. Изотермы сжатия растворов квантовых точек представлены на рис. 1. Монослой квантовых точек с максимумами длин волн флуоресценции 525 и 631 нм переносили по *методу Шеффера*

– *горизонтальным лифтом* на стеклянную подложку, предварительно обработанную этанолом и деионизованной водой при давлениях 25 и 35 мН/м соответственно. При получении наноразмерной организованной ПЛБ сначала наносили два слоя квантовых точек с максимумом флуоресценции 525 нм и после высушивания в течение 40 мин – сверху еще два слоя квантовых точек с максимумом флуоресценции 631 нм. При нанесении двух последних слоев подложку поворачивали на угол в 90 градусов с целью создания на ней трех областей. Первая область (1 на рис. 2) с бислоевой пленкой толщиной около 20 нм, состоящей из QD с пиком флуоресценции 525 нм. На этом же рисунке: 2 – область с пленкой толщиной около 45 нм, сформированной из двух бислоев разного состава (нижний бислой состоит из QD, с пиком флуоресценции 525 нм, верхний – из QD, с пиком 631 нм); 3 – область с пленкой толщиной 22 нм из QD, с пиком флуоресценции 631 нм; 4 – чистая область. Схематично полученная структура представлена на рис. 2. Такую ступенчатую гибридную структуру исследовали *методом флуоресцентной спектроскопии* на установке NT-MDT Ntegra Spectra. Спектры, полученные в ходе исследования области 2 структуры, представлены на рис. 3. Спектры записывали при температуре 24 °С, при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм, мощностью 10 мВт; сигнал снимали за время, равное 0.1 с. Интенсивность флуоресценции слоев каждого вида квантовых точек изменяли перемещением области (глубины) фокусировки лазерного луча в ПЛБ, в результате чего больший вклад в общую флуоресценцию вносился одним из двух бислоев квантовых точек (рис. 3, 4).

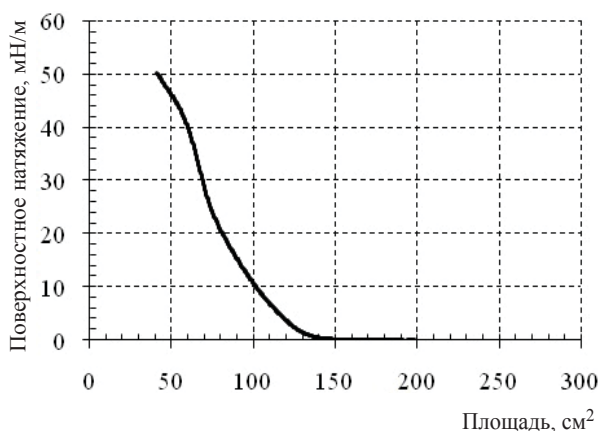
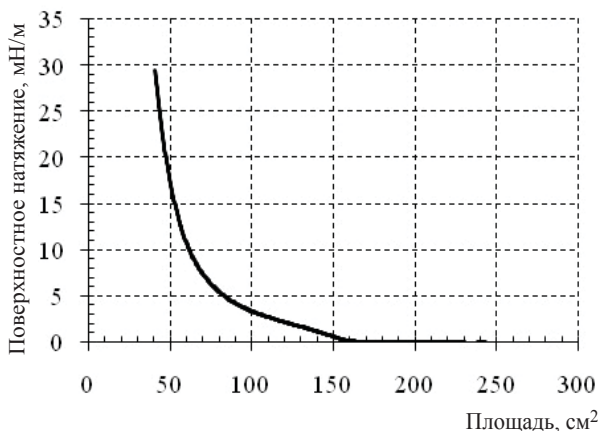


Рис. 1. Изотермы сжатия квантовых точек с длиной волны флуоресценции 525 нм (а) и 631 нм (б)

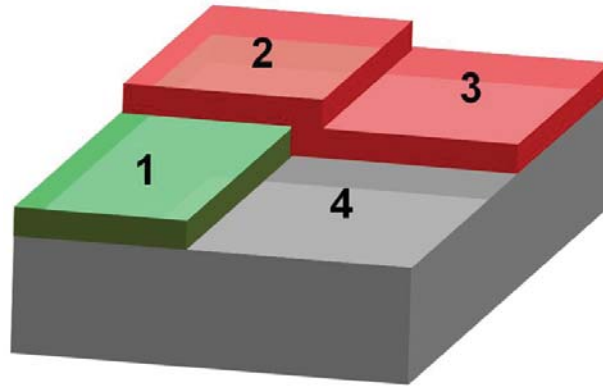


Рис. 2. Схематичное изображение полученной гибридной структуры: 1 – слой КТ с пиком флуоресценции 525 нм, 2 – область, содержащая два бислоя КТ двух разных типов, 3 – слой КТ с пиком флуоресценции 631 нм, 4 – область без нанесенных слоев

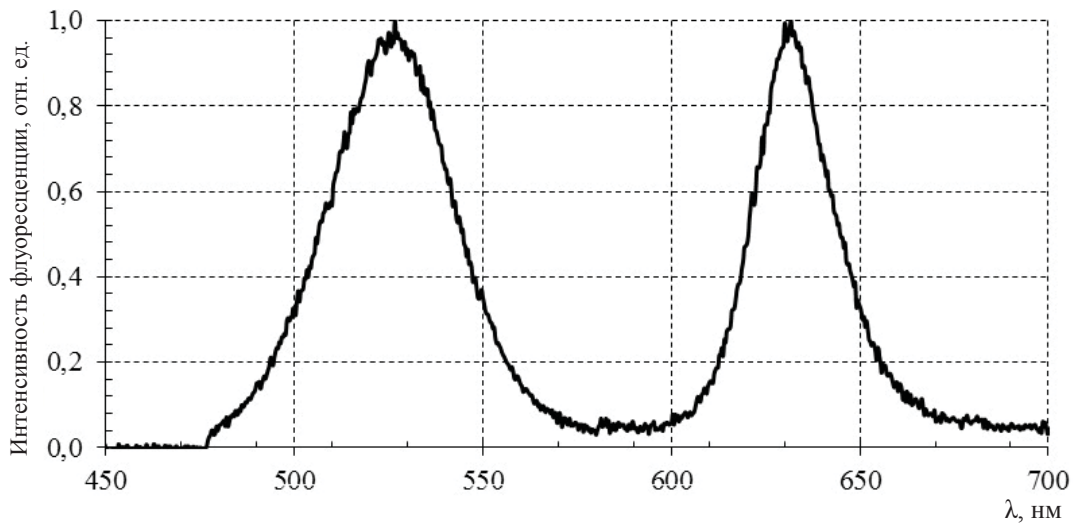


Рис. 3. Спектр флуоресценции 4-слойной ПЛБ, содержащей оба вида квантовых точек

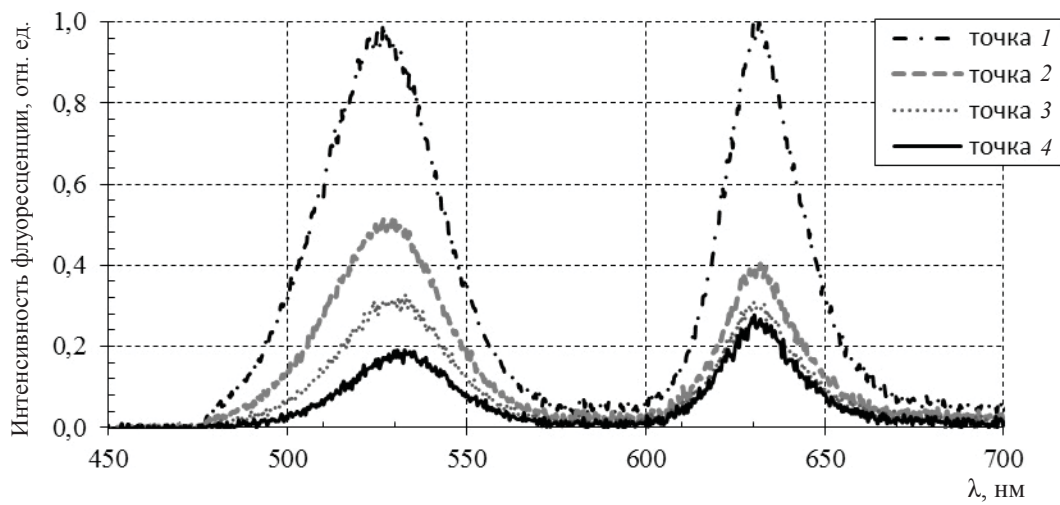


Рис. 4. Влияние изменения точки фокусировки лазерного луча на интенсивность флуоресценции квантовых точек в ПЛБ при изменении положения фокуса по высоте (точка 1 – фокус на обоих слоях, точка 4 – фокус частично захватывает верхний слой)



Результаты и их обсуждение

Изотермы сжатия растворов квантовых точек представлены на рис. 1. Видно, что обе изотермы имеют протяженную газовую фазу при поверхностном давлении, близком к нулю, что говорит о формировании на поверхности истинного монослоя, состоящего из квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. При давлениях в 0.1 мН/м и площадях 159 и 149 см² в монослоях, образованных квантовыми точками, происходит фазовый переход из газового в жидкорасширенное состояние, а при достижении давления 4 мН/м и 10 мН/м – переход в жидкоконденсированное состояние для квантовых точек, флуоресцирующих при 525 и 631 нм соответственно. При дальнейшем сжатии состояние монослоя, согласно классификации авторов [10], остается жидкоконденсированным. Все указанные изменения подтверждают взаимодействие олеиновой кислоты с квантовыми точками и образование монослоев продуктами их взаимодействия. Интересно, что чем меньше размер квантовых точек, тем при меньших значениях давления наблюдается жидкоконденсированный переход и затем – разрушение монослоя, т.е. более устойчивым является монослой с квантовыми точками, флуоресцирующими при 631 нм. Характерно, что, согласно литературным данным, монослой олеиновой кислоты, как правило, не достигает твердокристаллического состояния при сжатии [11].

Результаты, полученные при изучении структур методом флуоресцентной спектроскопии, представлены на рис. 3 и 4. Из рис. 3, на котором представлен спектр флуоресценции третьей области подложки с нанесенными двумя бислоями квантовых точек с разной длиной волны максимума флуоресценции, видно, что он содержит две полосы флуоресценции, характерные для квантовых точек каждого из типов. Поскольку область фокусировки представляет собой эллипсоид вращения с диаметром порядка 300 нм и высотой порядка 1 мкм, то, основываясь на толщине пленки, равной порядка 45 нм, можно сделать вывод, что при попадании в область фокусировки всей пленки интенсивность флуоресценции будет максимальной (см. рис. 3).

На рис. 4 представлены спектры флуоресценции этой пленки, полученные при изменении глубины точки фокусировки лазерного пучка в четырехслойной ПЛБ. При этом максимальная интенсивность флуоресценции обоих пиков

соответствует положению фокуса между двумя слоями, в результате чего фокусное пятно перекрывает в равной степени оба слоя (точка 1). При изменении положения фокусного пятна происходит движение точки фокуса в направлении нижнего слоя, содержащего квантовые точки с длиной волны флуоресценции 631 нм. Видно, что при движении фокусного пятна сквозь образец интенсивность флуоресценции обоих видов квантовых точек уменьшается. Это уменьшение интенсивности флуоресценции обоих видов квантовых точек графически представлено на рис. 5, где начальной точке соответствуют максимальные интенсивности каждого из пиков, которые изменяются вместе с движением точки фокусировки сквозь образец, что соответствует точкам 1–4 рис. 4. Видно, что эти зависимости пересекаются, а это говорит о разной степени падения интенсивности флуоресценции каждого из пиков. Возможно, что одной из причин уменьшения интенсивности флуоресценции при изменении области фокусировки является уменьшение плотности энергии сфокусированного лазерного излучения, возбуждающего пленку. В то же время влияние попадающих на пленку рассеянных и отраженных фотонов, которые также будут возбуждать флуоресценцию в образце, увеличивается. При движении области фокусировки сквозь образец наступит момент, при котором область фокусировки попадет на нижний бислой, и основной вклад в общую флуоресценцию пленки будет даваться квантовыми точками этого слоя, что проиллюстрировано на рис. 5 (точка пересечения двух графиков). В то же время из-за возбуждения квантовых точек другого бислоя несфокусированным лазерным пучком на результирующем спектре будут присутствовать пики, характерные для спектров флуоресценции обоих слоев. По мере изменения области фокусировки должно наблюдаться уменьшение интенсивности одного из пиков и рост интенсивности второго пика.

На рис. 6 представлены спектры флуоресценции обеих квантовых точек в ситуации, когда основной вклад в общую флуоресценцию структуры дается одним из бислоев. Наличие второго пика объясняется недостаточной толщиной структуры в сравнении с геометрическими размерами фокусного пятна, а также отсутствием какого-либо слоя наполнителя между бислоями квантовых точек с разной длиной волны излучения, например амфифильных молекул, внедрение которых увеличило бы толщину пленки.

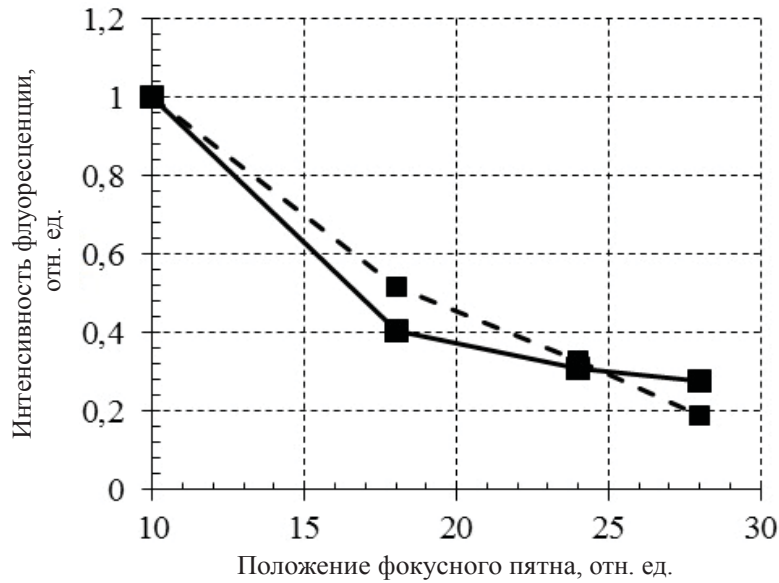


Рис. 5. Уменьшение интенсивности каждого из пиков флуоресценции при движении области фокусировки через образец (сплошная линия для нижнего слоя, пунктирная – верхнего)

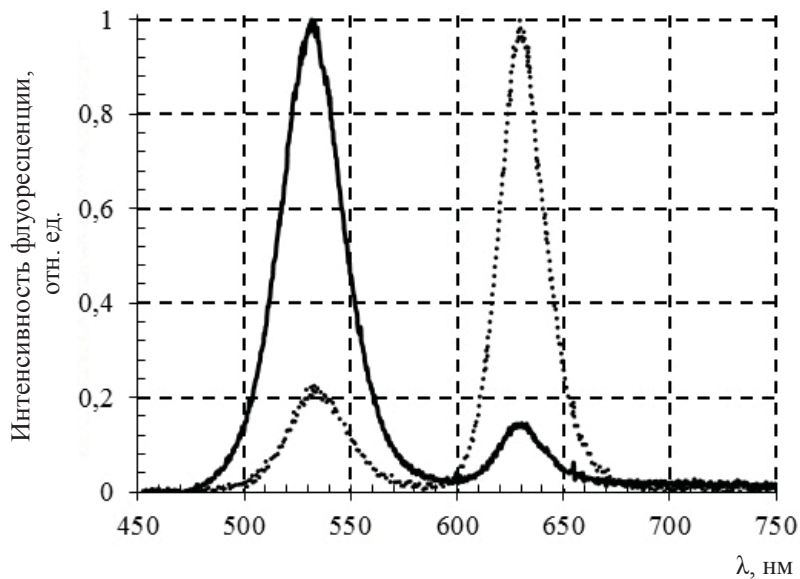


Рис. 6. Интенсивность, приведенные к единице, флуоресценции структуры при положении точки фокусировки на одном из бислоев (сплошная линия – фокус на верхнем слое, пунктирная линия – фокус на нижнем слое)

В работе впервые изучены условия формирования монослоев и получена многослойная ПЛБ, состоящая из двух бислоев квантовых точек CdSe/CdS/ZnS типа ядро/оболочка/оболочка с разными максимумами длин волн флуоресценции. Получены спектры флуоресценции указанной структуры отдельных бислоев каждого вида квантовых точек, флуоресцирующих при 525 и 631 нм, и спектры четырехслойной

ПЛБ. Показано, что варьирование положения фокусного пятна возбуждающего лазерного излучения на различной глубине четырехслойной ПЛБ позволяет изменять интенсивность спектров флуоресценции каждого вида квантовых точек. Разная степень изменения интенсивности свидетельствует о возможности управления интенсивностью флуоресценции каждого из видов квантовых точек указанным способом,



а следовательно, возможностью управления цветом излучаемого света.

Авторы выражают благодарность профессору И. Ю. Горячевой за предоставленные квантовые точки.

Работа выполнена при поддержке гранта DAAD (шифр 11.9160.2014 «Изучение формирования монослоев со встроенными квантовыми точками»).

Список литературы

1. Chen H. S., Chen C. W., Wang C. H., Chu F. C., Chao C. Y., Kang C. C., Chou P. T., Chen Y. F. Color-Tunable Light-Emitting Device Based on the Mixture of CdSe Nanorods and Dots Embedded in Liquid-Crystal Cells // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 7995–7998.
2. Anikeeva P. O., Halpert J. E., Bawendi M. G., Bulovic V. Electroluminescence from a Mixed Red-Green-Blue Colloidal Quantum Dot Monolayer // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, № 8. P. 2196–2200.
3. Kim T. H., Cho K. S., Lee E. K., Chae J., Kim J. W., Kim D. H., Kwon J. Y., Lee S. Y., Choi B. L., Kuk Y., Kim J. M., Kim K. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing // *Nature photonics*. 2011. Vol. 5. P. 176–182.
4. Chen H. S., Hsu C. K., Hong H. Y. In GaN–CdSe–ZnSe Quantum Dots White LEDs // *Ieee photonics technology letters*. 2006. Vol. 18, № 1. P. 884–886.
5. Lin Y., Zhang Y., Zhao J., Gub P., Bib K., Zhanga Q., Chuc H., Zhangb T., Cuib T., Wanga Y., Zhaod J., Yu W. W. White-light-emitting diodes using GaN-excited CdSe/CdS/ZnS quantum dots // *China Particuology*. 2014. Vol. 15. P. 90–93.
6. Leck K. S., Divayana Y., Zhao D., Yang X., Abiyasa A. P., Mutlugun E., Gao Y., Liu S., Tan S. T., Sun X. W., Demir H. D. Quantum Dot Light-Emitting Diode with Quantum Dots Inside the Hole Transporting Layers // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5. P. 6535–6540.
7. Jaffar S., Nam K. T., Khademhosseini A., Xing J., Langer R. S., Belcher A. M. Layer-by-Layer Surface Modification and Patterned Electrostatic Deposition of Quantum Dots // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, № 8. P. 1421–1425.
8. Lambert K., Wittebrood L., Moreels I., Deresmesb D., Grandidierb B., Hens Z. Langmuir–Blodgett monolayers of InP quantum dots with short chain ligands // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 300. P. 597–602.
9. Li J. J., Wang Y. A., Guo W., Keay J. C., Mishima T. D., Johnson M. B., Peng X. Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 12567–12575.
10. Абрамзон А. А., Голоудина С. И. Об агрегатном состоянии конденсированных монослоев на поверхности жидкости // *Успехи коллоидной химии. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние*, 1991. С. 239–262.
11. Tomoaia-Cotisel M., Zsako J., Mocanu A., Lupea M., Chifu E. III. The Ionization Characteristics of Some Fatty Acids at the Air/Water Interface // *J. Colloid Interface Sci.* 1987. Vol. 117, № 2. P. 464–476.

УДК 539.14

СПЕКТР ГАММА-КВАНТОВ В БЕРИЛЛИЕВОЙ МИШЕНИ

М. А. Клочков, Г. Н. Залесный

Саратовский государственный университет
E-mail: klochkov@sgu.ru



Проанализированы изменения начального тормозного спектра гамма-квантов внутри образца. Показано, что основным механизмом, влияющим на форму спектра γ -квантов в образце бериллия, является эффект Комптона. В работе учитывается эта поправка при анализе выхода фотонейтронов. Однако в отличие от моделей, рассмотренных в других работах, при учете комптоновского рассеяния не используется параметризация.

Ключевые слова: фотонейтрон, спектр Шиффа, эффект Комптона, бетатрон.

Range of Gamma Quanta in the Beryllium Target

M. A. Klochkov, G. N. Zalesny

Changes of an initial brake range of gamma quanta in a sample are analysed. It is shown that the main mechanism influencing γ quanta

range form in a sample of beryllium is Compton's effect. In work this amendment is considered in the analysis of an exit of photoneutrons. However unlike the models considered in other works at the accounting of Compton dispersion parametrization isn't used.

Key words: photoneutron, Schiff's range, Compton's effect, betatron.

Проведенные исследования сечения фотонейтронных реакций на ${}^9\text{Be}$ с использованием пучка тормозного излучения 25 МэВ бетатрона Саратовского государственного университета показали, что в области энергий $E \sim 4$ МэВ в сечении проявляются структурные особенности, не коррелирующие с хорошо изученным спектром низколежащих уровней этого ядра.