

Особенности формирования цветности излучения дисперсий квантовых точек *CdSe/CdS/ZnS* в многокомпонентных системах¹

Е.М. АНТИПОВ², С.Л. КОРЯКИН², Е.Ю. МАКСИМОВА¹, С.А. ПАВЛОВ¹,
Н.Е. ШЕРСТНЕВА¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: maksimovalkm@yandex.ru

Аннотация

Квантовые точки на основе *CdSe/CdS/ZnS* в последнее время находят широкое применение в технике и в целом ряде технологий, в частности, связанных со светодиодными источниками света, светокопонирующими материалами, люминесцентными экранами и видеомониторами. В ряде случаев возникает необходимость создания цветности излучаемого света путём смешения дисперсий квантовых точек с различными оптическими свойствами. Наличие сильного и широкого поглощения, распространяющегося от пика поглощения экситона Бора вплоть до УФ области спектра, приводит к нарушению принципа аддитивности при формировании цветности излучения. Установлено, что положение максимума пика эмиссии индивидуального компонента зависит от концентрации квантовых точек в дисперсии. Также установлено, что на цветность дисперсии оказывает влияние не только соотношение компонентов, но степень разбавления исходной смеси.

Ключевые слова: квантовые точки *CdSe/CdS/ZnS*, пик эмиссии, пик экситонного поглощения, люминесцирующие слои.

В настоящее время всё большее распространение получает практическое применение нового поколения люминофоров на основе коллоидных материалов на основе *CdSe/CdS/ZnS*

(квантовых точек). Так, в частности, указанные квантовые точки находят применение в технологиях светодиодных источников света, светокопонирующих материалов для солнечных элементов, укрывных материалов для теплиц, люминесцентных экранов различного назначения и видеомониторов, а также в некоторых других.

В большинстве практических применений квантовых точек возникает необходимость создания необходимого цвета люминесцентного излучения путём смешения дисперсий квантовых точек в определённых пропорциях. В настоящее время установлено, что цвет самосветящихся объектов в отсутствие эффектов самопоглощения и реабсорбции может быть определён путём аддитивного сложения интенсивностей излучения с присущим им спектральным профилем распределения (см., например, [1–3]). Некоторые аспекты колористики люминесцирующих слоёв, содержащих квантовые точки, в ситуации, когда указанными процессами можно пренебречь, рассмотрены нами ранее в работах [4–6]. Вместе с тем, указанные квантовые точки характеризуются широкой полосой поглощения, распространяющейся от пика экситонного поглощения вплоть до области ближнего ультрафиолета. Таким образом, при введении в дисперсию квантовых точек с различными максимумами пика люминесценции неизбежно оказывается, что компонент с меньшей длиной волны эмиссии по-

падает в зону поглощения компонента с большей длиной волны. При этом нарушается принцип аддитивности в процессе формирования цветности излучаемого света.

Будем считать, что люминесцирующий образец дисперсии квантовых точек, характеризуется следующими свойствами. Во-первых, поглощение в данной среде подчиняется закону Бугера-Бера и, вследствие малого размера нанокристаллов, рассеяние в дисперсии мало. Во-вторых, интенсивность излучения света образцом пропорциональна интенсивности возбуждающего излучения и квантовому выходу люминесценции. И, наконец, в-третьих, оптическая плотность раствора мала и, соответственно, интенсивность эмиссии оказывается пропорциональной концентрации каждого отдельно взятого компонента во всём использованном диапазоне концентраций. Интенсивность эмиссии в такой ситуации оказывается зависящей только от эффекта реабсорбции. Математическое выражение, ориентировочно учитывающее этот эффект, см., например, в [7].

Мы использовали квантовые точки, люминесцирующие в различных областях видимого спектра, синтез которых проводили в лабораториях авторов. Синтезированные квантовые точки состояли из ядра *CdSe* с внешней оболочкой на основе *ZnS/CdS*. Синтез проводили [8] в дисперсии в высококипящем органическом растворителе в атмосфере аргона. Для получения указанных ядер *CdSe* проводили нагрев смеси олеата *Cd* (0,1 М) и октадецена (20 мл) до температуры 270 °С, после чего в реакционную смесь вводили раствор *Se* в октадецене (0,1 М). Далее снижали температуру до 230 °С, выдерживали в течение нескольких часов и отмывали от непрореагировавших прекурсоров с помощью этанол-бутанольной смеси (состава 3:2) до начала выпадения осадка. Полученный осадок диспергировали в толуоле.

Далее проводили послойное наращивание оболочки состава *CdS/ZnS* [9] путём смешивания олеата *Cd* и октадецена при температуре 230 °С и добавления растворов серы, олеата *Cd* и олеата *Zn*. Расчёт необходимых количеств прекурсоров проводили с учётом диаметра и концентрации ядер *CdSe* [10]. Отмывку полученных квантовых точек проводили эта-

¹ Настоящая статья по полученным результатам и возможности их использования представляет определённый интерес и определённую новизну. В связи с этим редакцией принято решение об опубликовании её в настоящем номере, несмотря на некоторые, по мнению редакции, не вполне ясные и понятные места. В частности, в описании методики и проведения спектральных измерений («интенсивность люминесценции», «возбуждающий луч», «ширина щели монохроматора...3 нм», «ширина щели приёмника...1 нм» и др.). – Прим. ред.

Рис. 1.
Экспериментальные спектры поглощения (а) и эмиссии (b) квантовых точек с различными оптическими свойствами. Пиковые длины волн люминесценции: 1–630 нм; 2–570 нм; 3–540 нм; 4–440 нм

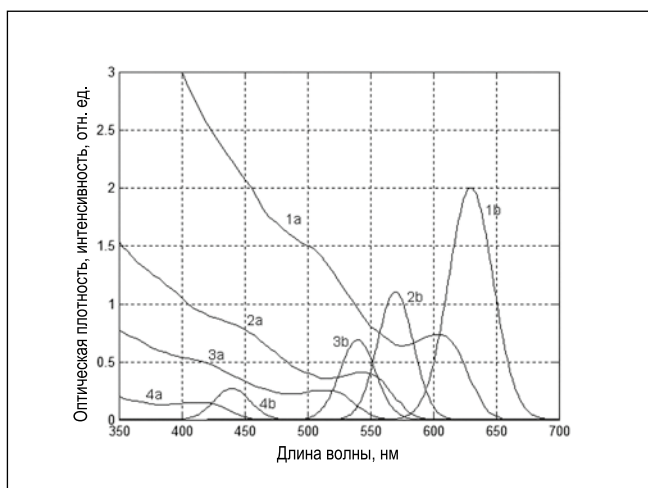
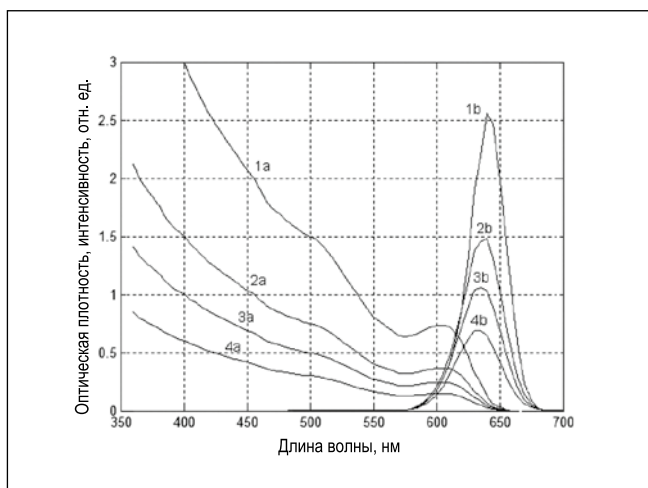


Рис. 2.
Экспериментальные спектры поглощения (а) и эмиссии квантовых точек (b) с пиковой длиной волны люминесценции около 630 нм при различных степенях разбавления исходной дисперсии (1): 2 – в 2 раза; 3 – в 3 раза; 4 – в 5 раз



нолом с последующим центрифугированием.

Квантовые точки с максимумом люминесценции в зелёной области спектра были синтезированы на основе ядер $CdSe/ZnSe$ с оболочкой ZnS . Ядра $ZnSe$ предварительно получали инжектированием раствора диэтилцинка в октадецене, раствора Se в триоктилфосфине в реакционный объём с гексадециламином при $310\text{ }^\circ C$. Ядра выращивали при температуре $250\text{ }^\circ C$ до появления эмиссии с максимумом на 350 нм . После этого температура раствора снижалась до $150\text{ }^\circ C$ и вводилась в раствор триоктилфосфиноксида и гексилфосфоновой кислоты. Одновременно проводилось введение диметилкадмия, раствора Se в триоктилфосфине в раствор $ZnSe$. Результирующий раствор выдерживался при $150\text{ }^\circ C$ пока не появлялся пик эмиссии на 540 нм .

Полученные ядра пересаживались по приведённой выше методике. Затем дисперсия вводилась в смесь триоктилфосфина и гексафосфоновой кислоты, упаривалась в вакууме, пере-

осаждалась, как указано выше, и редиспергировалась в хлороформе.

Квантовые точки с эмиссией в синей области спектра [11] получали введением раствора олеиламина и молекулярной серы в инертной атмосфере в объём, содержащий раствор CdO и ZnO в олеиновой кислоте и октадецене при $300\text{ }^\circ C$. Далее раствор выдерживался при $270\text{ }^\circ C$ в течение 45 мин. После охлаждения ядра пересаживались в ацетоне и выделялись путём центрифугирования с последующим редиспергированием в хлороформе.

Наращивание оболочки ZnS на полученные ядра существенно повышает квантовый выход люминесценции. Наращивание производится в смеси олеиламина и октадецена при температуре $200\text{ }^\circ C$ путём взаимодействия с диэтилатом цинка и гексаметилдисилилтиана в триоктилфосфине. Полученные квантовые точки пересаживались по стандартной методике. Процедура наращивания оболочек существенно усиливает интенсивность люминесценции, но ширина пика излучения нанокристаллов остаётся пра-

ктически неизменной [13] или даже несколько уменьшается.

Некоторые свойства синтезированных квантовых точек приведены в таблице.

Характеристический размер нанокристалла квантовой точки d , который достигался в ходе синтеза, чтобы получить заданную длину волны пика люминесценции, связан с длиной волны поглощения λ эмпирическим соотношением [3, 12]

$$d = 1,6122 \cdot 10^{-9} \lambda^4 - 2,6575 \cdot 10^{-6} \lambda^2 + 1,6242 \cdot 10^{-3} \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57, \text{ нм}, \quad (1)$$

где λ – в нм, и при этом показатель экстинкции ε в максимуме экситонного поглощения можно определять по выражению

$$\varepsilon = 5857 \cdot d^{2,65}, \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}. \quad (2)$$

А с учётом принятых выше допущений оптическая плотность D слоя толщиной L нами оценивалась по формуле

$$D \approx \varepsilon CL, \quad (3)$$

где C – концентрация дисперсии квантовых точек (в подходящем растворителе).

Наращивание оболочек существенно усиливает интенсивность люминесценции, но ширина пика и поглощающая способность ядер остаются практически неизменными [13].

Для измерений были использованы дисперсии в неполярном растворителе – толуоле. Измерение относительной спектральной плотности интенсивности излучения, эммитируемого дисперсией квантовых точек $E_{ei}(\lambda)$, проводили на флуориметре *Cary Eclipse (Varian)* с использованием стандартной кварцевой кюветы $10 \times 10\text{ мм}$ в диапазоне длин волн $350\text{--}700\text{ нм}$. Пиковую длину волны возбуждения устанавливали в области $350\text{--}400\text{ нм}$. Это позволяло одним возбуждающим лучом получать эмиссию во всём исследуемом диапазоне. Интенсивность люминесценции регистрировали под углом 90° к направлению возбуждающего луча. Ширину щели монохроматора источника возбуждающего излучения устанавливали

Характеристики использованных в данной работе квантовых точек

№	Пиковая длина волны люминесценции, нм	Квантовый выход, %	Состав
1	630	85	CdSe/CdS/ZnS
2	570	75	CdSe/CdS/ZnS
3	540	60	CdZnSe/ZnS
4	440	55	ZnSe/CdS/ZnS

равной 3 нм. Ширину щели приёмника устанавливали 1 нм. Относительная погрешность в измерении контура пика люминесценции по паспорту прибора составляла не более 0,5%. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре *Specord 210* в той же спектральной области. Детали стандартной настройки приборов подробно описаны в инструкциях по их эксплуатации.

На рис. 1 приведены экспериментальные спектры поглощения и люминесценции квантовых точек, полученных указанным выше образом. Видно, что эмиссионные пики квантовых точек с длиной волны менее 630 нм лежат в областях интенсивного поглощения нанокристаллов с большей длиной волны, испытывая влияние эффектов самопоглощения и реабсорбции, связанных как с присутствием нанокристаллов другого размера, так и с эффектом самопоглощения. На рис. 2 приведены экспериментальные кривые поглощения и эмиссии для дисперсии при различной степени разбавления частиц одного характеристического размера. Видно, что форма пика эмиссии определённым образом зависит от самопоглощения, так как он попадает как в зону экситонного поглощения, так и частично в антистоксовскую область. В связи с этим при разбавлении образца максимум люминесценции смещается в коротковолновую область примерно на 10 нм. На рис. 3 представлены экспериментальные спектры эмиссии смеси двух видов квантовых точек с максимумами пика эмиссии на длинах волн 630 и 570 нм.

Координаты цвета (X , Y , Z) и цветности (x , y , z) излучения описанных выше самосветящихся объектов-стимулов определялись по измеренным спектральным функциям $E_{e\lambda}(\lambda)$ стандартным образом [14–16].

Построение диаграммы цветности (по системе МКО 31) показало, что одним из наиболее интересных колористических эффектов в рассматриваемых системах является зависимость цветности, полученной для некоего заданного состава от степени его разбавления (рис. 4). Точками на диаграмме обозначены координаты цветности излучения смесей квантовых точек с пиковыми длинами волн люминесценции 630 и 570 нм, 570 и 470 нм и 470 и 440 нм. Видно, что благодаря достаточно узким пикам люми-

Рис. 3. Экспериментальные спектры эмиссии смеси двух видов квантовых точек с пиковыми длинами волн люминесценции 630 и 570 нм при разбавлении исходной дисперсии (1) в: 2 раза (2), 3 раза (3) и в 5 раз (4)

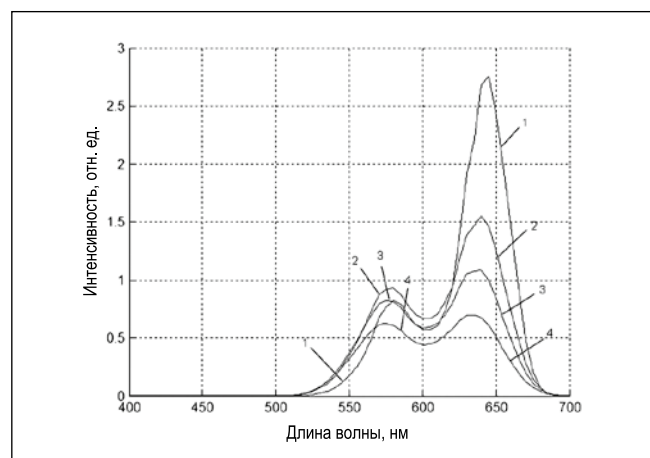
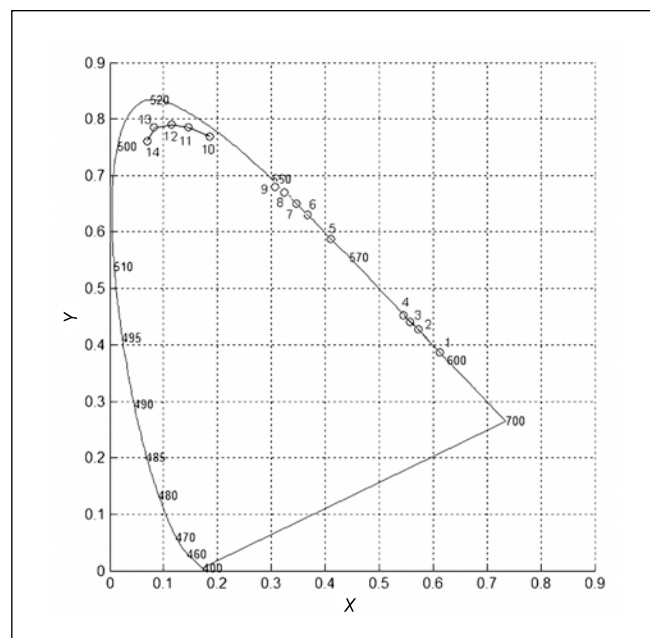


Рис. 4. Изменение цветности излучения дисперсии квантовых точек различного состава в ходе разбавления исходной смеси. Используются следующие смеси квантовых точек: 1 – с максимумами люминесценции на 630 и 570 нм, степень разбавления 2, 3, 5 раз соответственно; 5 – с максимумами люминесценции на 570 и 470 нм, 5, 6, 7, 8, 9 – разбавление в 2, 3, 4, 5 и 7 раз; 10 – с максимумами люминесценции на 470 и 440 нм, 11, 12, 13, 14 – разбавление в 2, 3, 4, 5 раз



несценции координаты цветности лежат вблизи кривой локуса. В процессе разбавления использованных смесей точки цветности смещаются вдоль кривой локуса в синюю область. Это связано с уменьшением вклада эффекта реабсорбции с уменьшением концентрации фотоактивного компонента в дисперсии. При этом измеренные колористические эффекты достаточно велики для обычного наблюдателя.

Таким образом, установлено, что аддитивность в сложении цветов для рассматриваемого самосветящегося объекта не соблюдается, причём отклонения от аддитивности тем сильнее, чем выше концентрация дисперсии. Здесь для прогнозирования цветности следует учитывать спектр поглощения каждого компонента, поглощающего и люминесцирующего с своей области спектра. При этом ко-

эффиценты экстинкции могут, в первом приближении, оцениваться по выражениям (1)–(3), а искажение формы пика эмиссии можно приближённо оценивать по уже упомянутому ориентировочному выражению, учитывая эффект реабсорбции. При этом форма пика оказывается также зависящей от концентрации индивидуального компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Соглашение о предоставлении субсидии № 14.574.21.0064 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0064).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуревич М.М. Фотометрия. Теория, методы и приборы. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 368 с.
2. Шашлов В.А. Цвет и цветовоспроизведение. – М.: Издательство МГАП «Мир книги», 1995. – 315 с.
3. William Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15, No. 14. – P. 2854–2860.
4. Павлов С.А., Максимова Е.Ю., Корякин С.Л., Шерстнева Н.Е., Антипов Е.М. Оценка светимости субпикселей люминесцентного видеомонитора на основе квантовых точек CdSt/CdS/ZnS // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11, № 1–4. – С. 64–68.
5. Павлов С.А., Крикушенко В.В., Антипов Е.М., Воронец Н.Б., Максимова Е.Ю., Шерстнева Н.Е., Корякин С.Л. Светоотдача и эффективность флуоресценции полимерных слоёв, содержащих коллоидные полупроводниковые люминофоры на основе квантовых точек CdSe/CdS/ZnS // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119, № 2. – С. 153–157.
6. Павлов С.А., Антипов Е.М., Максимова Е.Ю., Шерстнева Н.Е., Корякин С.Л. Особенности процесса светоконверсии укрупненными материалами, содержащими квантовые точки и их применение в сельском хозяйстве // Российские нанотехнологии (в печати).
7. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. – М.: Высшая школа, 1989. – С. 34–46.
8. Capek R.K., Moreels I., Lambert K., Muynck D. De, Zhao Q., Tomme A.V., Vanhaecke F., Hens Z. Optical Properties of Zincblende Cadmium Selenide Quantum Dots // J. Phys. Chem. C. – 2010. – Vol. 114. – P. 6371–6376.
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. Reiss P., Protiere M., Liang L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // Small. – 2009. – Vol. 5, iss. 2. – P. 154–168.

11. Erol Kuc E., Ziegler J., Nann T. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Fluorescent Blue-Emitting Ultrastable CdSe Clusters // Small. – 2008. – Vol. 4, No. 7. – P. 883–887.

12. Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л., Фёдоров А.В., Баранов А.В., Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Пржибельский С.Г. Оптика наноструктур. – СПб: «Недра», 2005. – 326 с.

13. Сперанская Е. С., Гофман В.В., Дмитриенко А.О., Дмитриенко В.П., Акмаева Т.А., Потапкин Д.В., Горячева И.Ю. Синтез гидрофобных и гидрофильных квантовых точек ядро – оболочка // Известия Саратовского университета. Нов. сер. – 2012. – Т. 12. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 4. – С. 3–10.

14. Публикация МКО 1931 г. Метод определения координат цветности источников света.

15. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. – М.: Мир, 1978. – 592 с.

16. Цвет в промышленности / Под ред. Р. Мак-Дональда. Гл. 7. Цвет в видеодисплеях. – М.: Логос, 2002. – С. 401–457.



Антипов Евгений Михайлович, доктор хим. наук, профессор. Окончил в 1972 г. МИФИ. Зав. кафедрой химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов

и покрытий Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и зам. декана по научной работе факультета фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: реология высокомолекулярных соединений, полимерные композиционные покрытия.



Корякин Сергей Леонидович, химик. Окончил в 2014 г. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Техник кафедры химической техно-

логии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий этого вуза. Аспирант факультета фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: полимерные композиционные лакокрасочные материалы и покрытия, антикоррозионные материалы специального назначения



Максимова Елена Юрьевна, химик. Окончила в 1982 г. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Зав. лабораторией кафедры химиче-

ской технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий этого вуза. Область научных интересов: полимерные композиционные лакокрасочные материалы и покрытия, реология высокомолекулярных соединений



Павлов Сергей Алексеевич, доктор хим. наук, профессор. Окончил в 1976 г. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Гл. специалист ка-

федры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий этого вуза. Область научных интересов: реология высокомолекулярных соединений, использование коллоидных люминофоров («квантовых точек») в полимерных композиционных покрытиях, материалы для оптических устройств вывода информации



Шерстнева Наталья Евгеньевна, химик. Окончила в 2010 г. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Инженер кафедры

химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий этого вуза. Область научных интересов: полимерные композиционные лакокрасочные материалы и покрытия, реология высокомолекулярных соединений