



ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Разумов Владимир Федорович
член-корр РАН

Институт проблем химической физики

ФИАН им. П.Н.Лебедева

XL Вавиловские чтения

30 марта 2016 г.



1891-1951 гг.



КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ – НОВЫЙ КЛАСС ЛЮМИНОФОРОВ

1. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ
2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АКТИВАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
3. СТРУКТУРА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ИХ ЛИГАНДНОЙ ОБОЛОЧКИ
4. ЗАКОНЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК?

*ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУДАЮЩЕГО СВЕТА
СООТНОШЕНИЕ КЕННАРДА-СТЕПАНОВА И ЗАКОН ВАВИЛОВА-ЛЁВШИНА
«МЕРЦАЮЩАЯ» ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
МНОГОЭКСПОНЕНЦИАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
МНОГОЭКСИТОННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ*

5. КЛАСТЕРЫ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
6. ПРИЛОЖЕНИЯ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приоритет открытия квантово-размерного эффекта в полупроводниковых нанокристаллах, получаемых методом фазового расслоения в силикатных стеклах, принадлежит Алексею Екимову из ГОИ («Письмах в ЖЭТФ» в 1981 г. CuCl_2 и в 1983 г. CdS), а для коллоидных нанокристаллов - Луису Брюсу из Bell Laboratory (1985 г.). Признанием приоритета этих авторов было вручение в 2006 году Луису Брюсу, Алексею Екимову и Александру Эфросу премии Роберта Вуда и в 2008 году премии Kavli Prize in Nanotechnology Луису Брюсу.



Александр
Эфрос

Алексей
Екимов

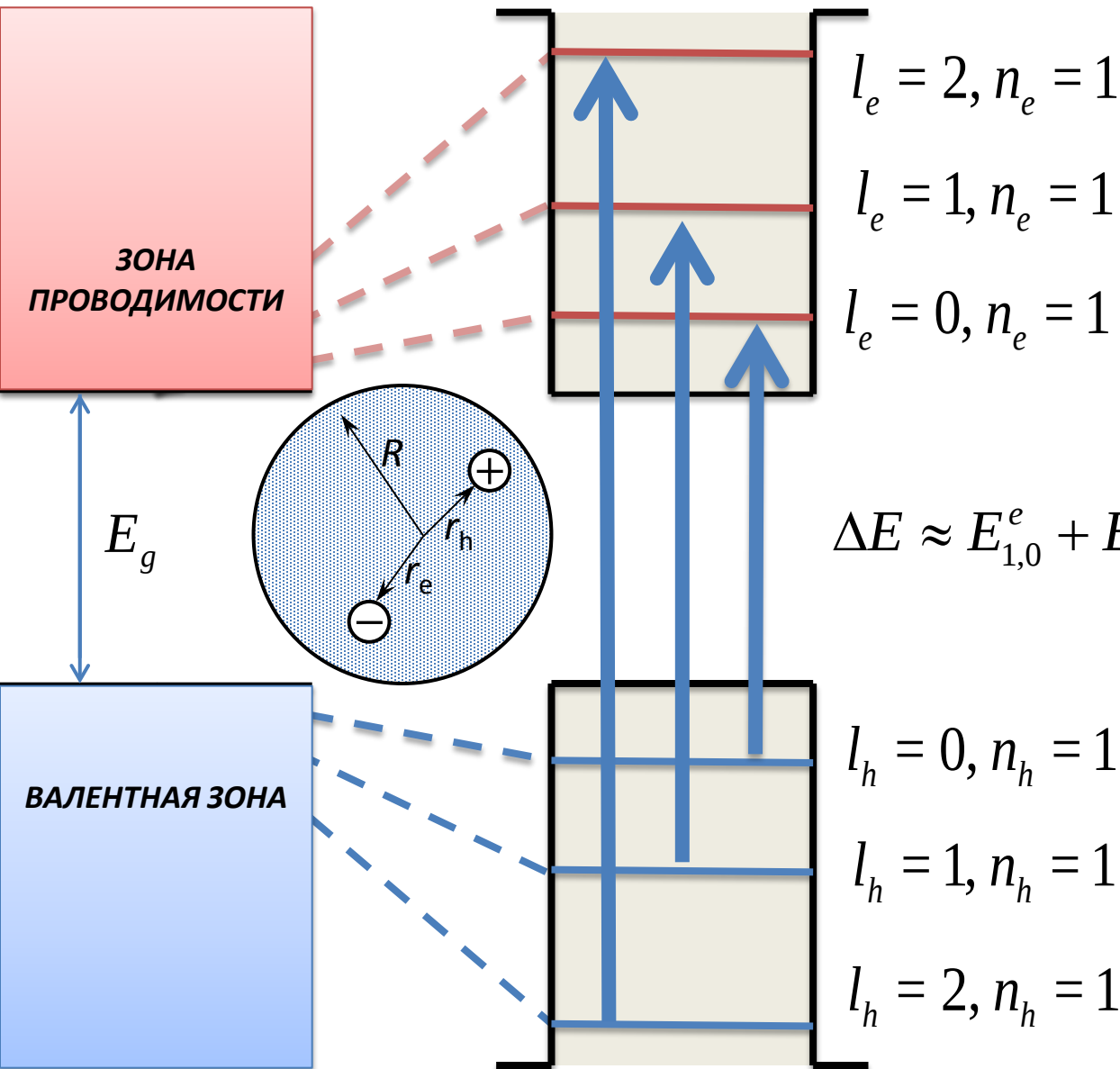
Луис Брюс



Louis E. Brus
Professor
Columbia University, USA

Термин «квантовая точка» впервые был введен в 1988 году Марком Ридом из компании Texas Instruments в статье

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ



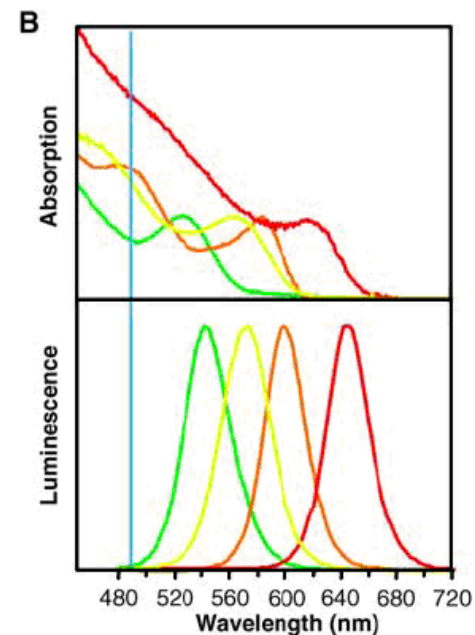
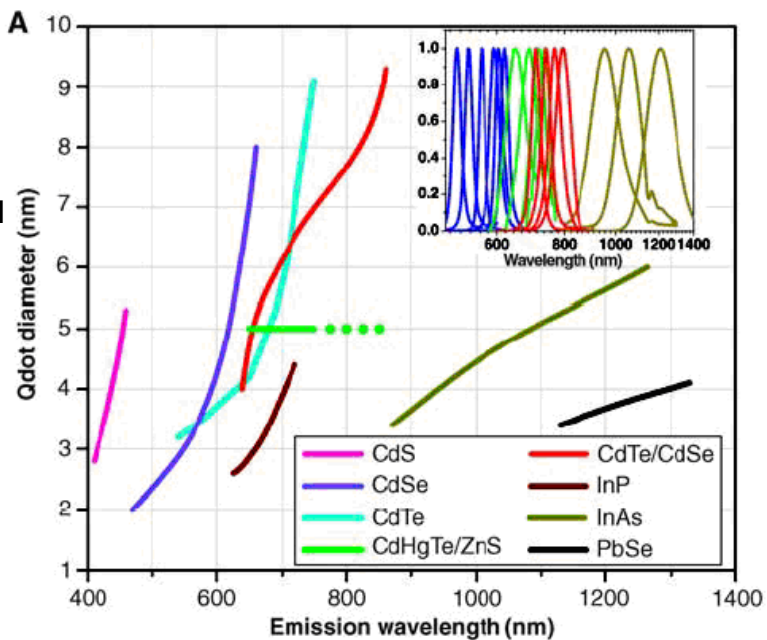
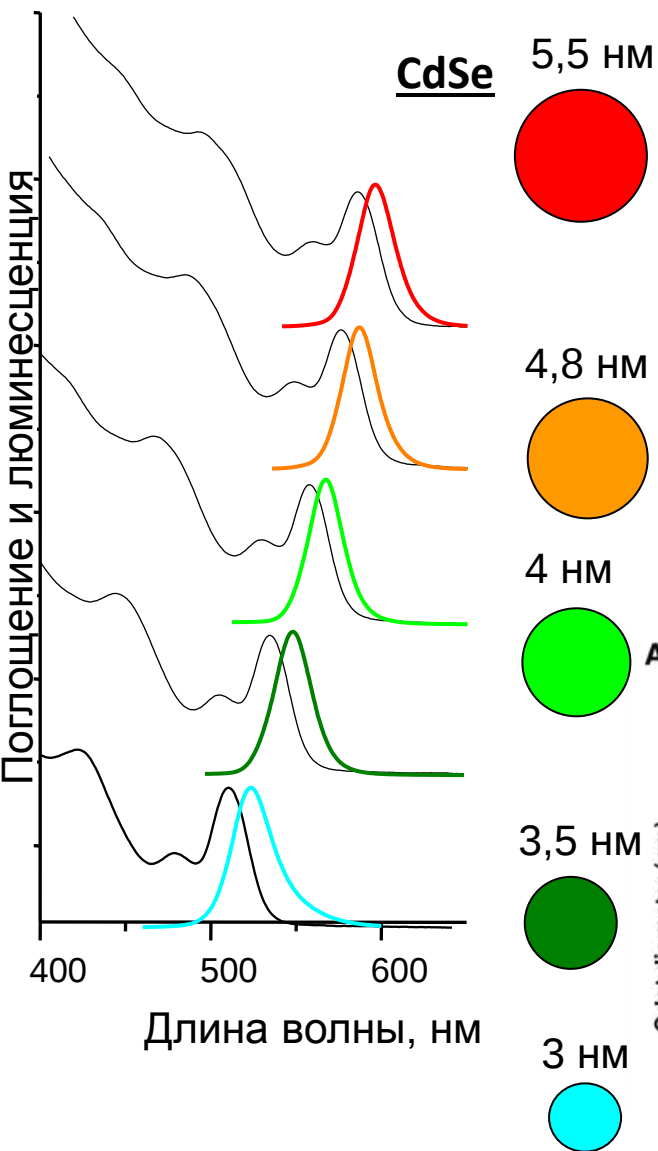
$$E_{n_e, l_e} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_e l_e}^2}{2m_e R^2},$$

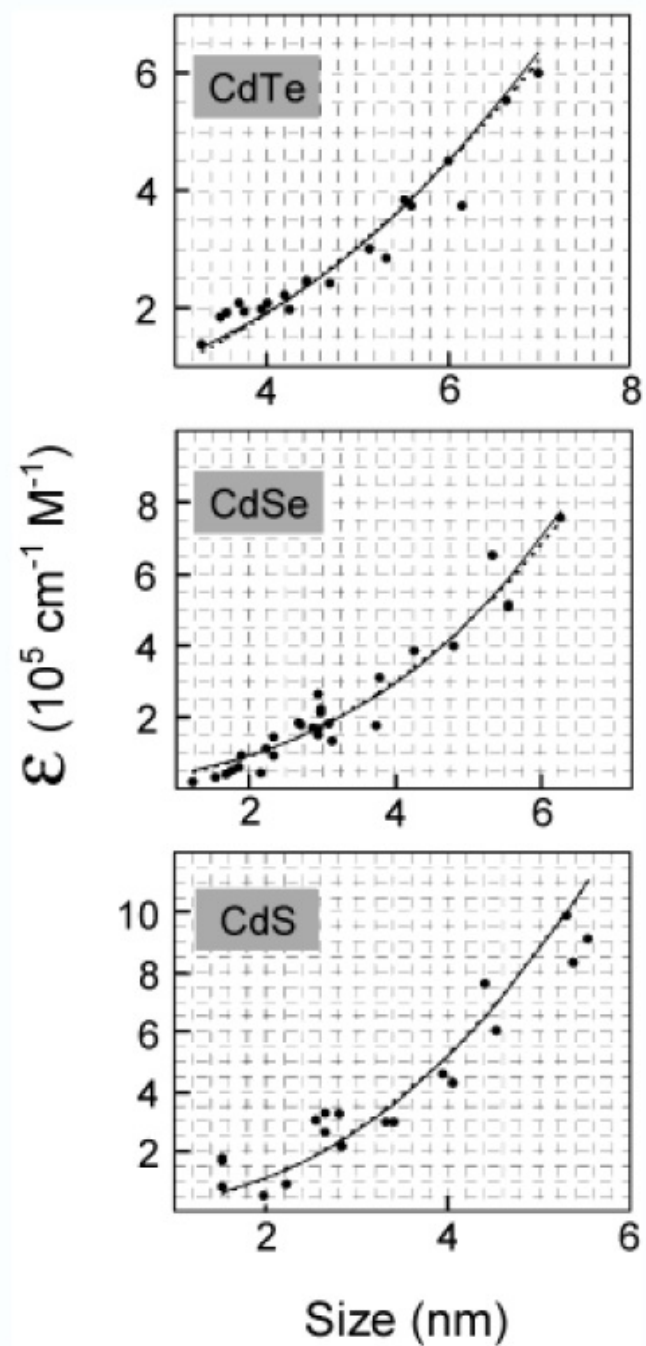
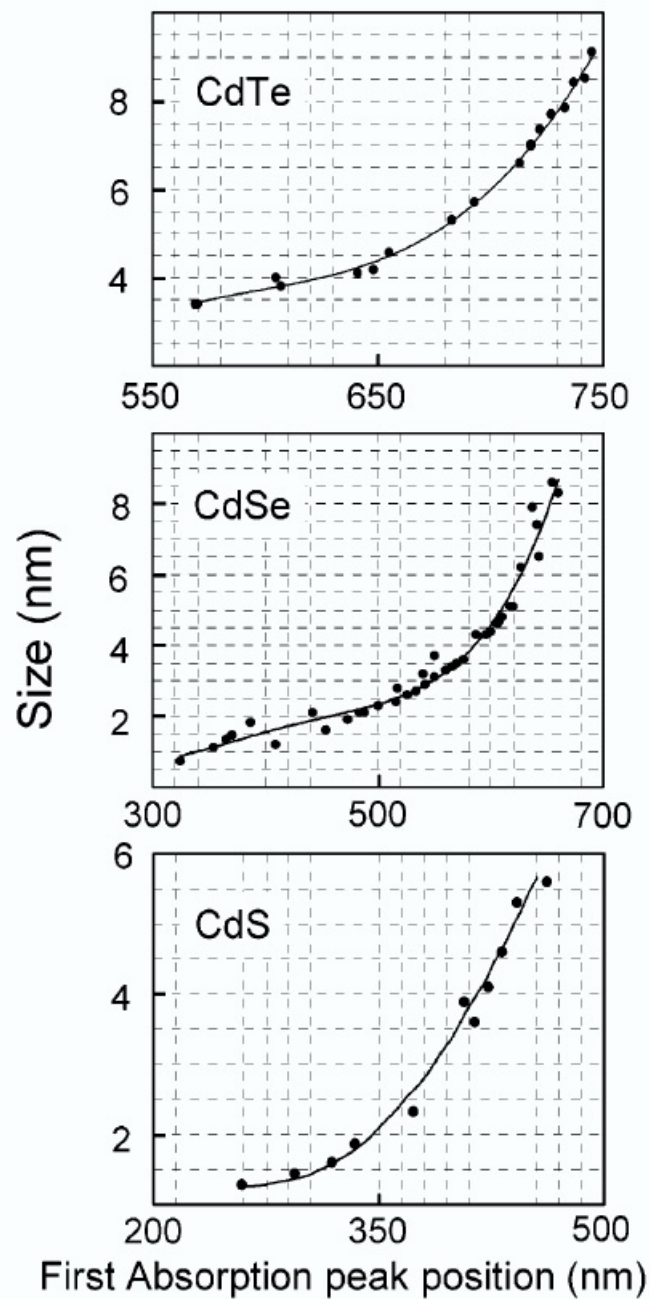
$$E_{n_h, l_h} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_h l_h}^2}{2m_h R^2}$$

$$\mu = \frac{(m_e + m_h)}{m_e m_h}$$

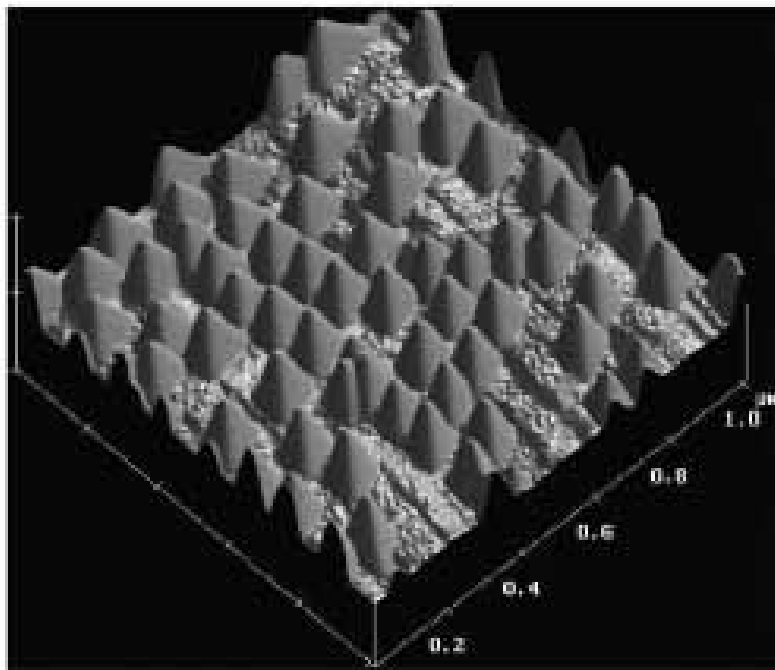
$$\Delta E \approx E_{1,0}^e + E_{1,0}^h - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2 \mu}{2R^2} - \frac{1,8e^2}{\varepsilon R}$$

Спектрально-люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек





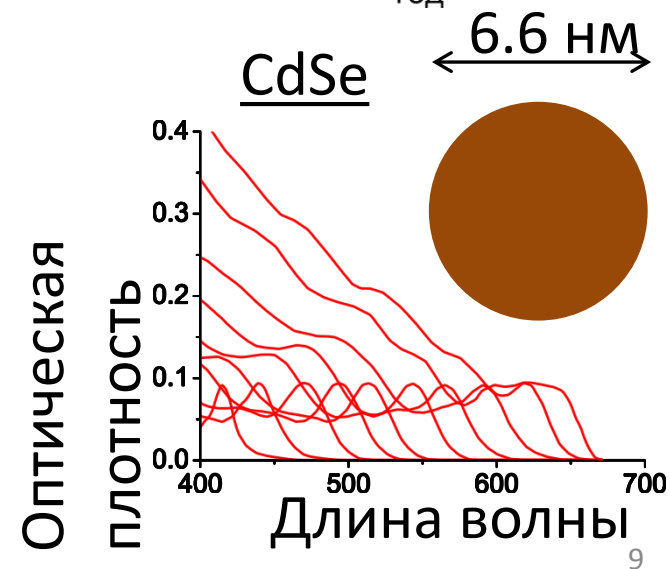
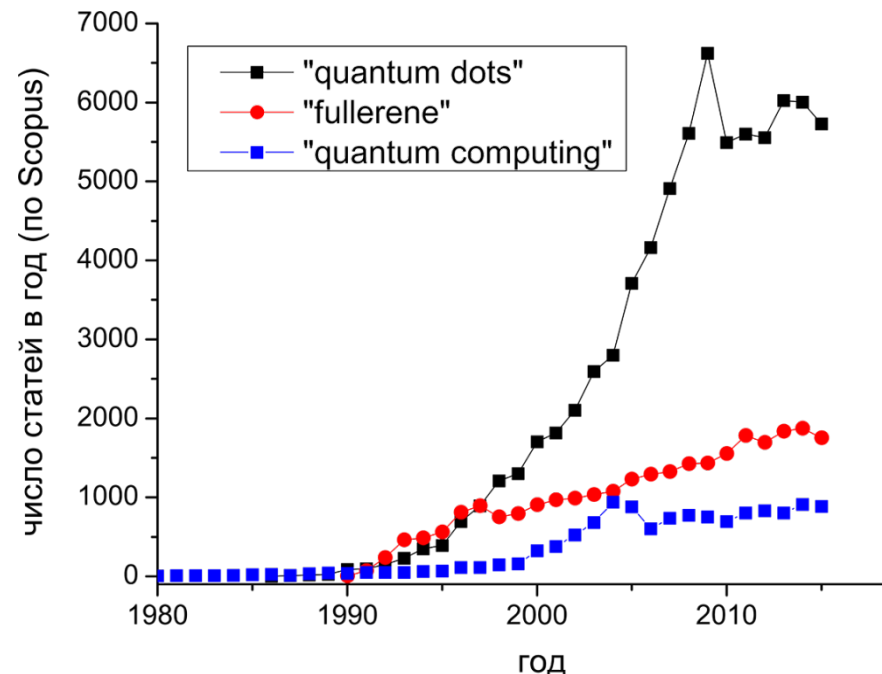
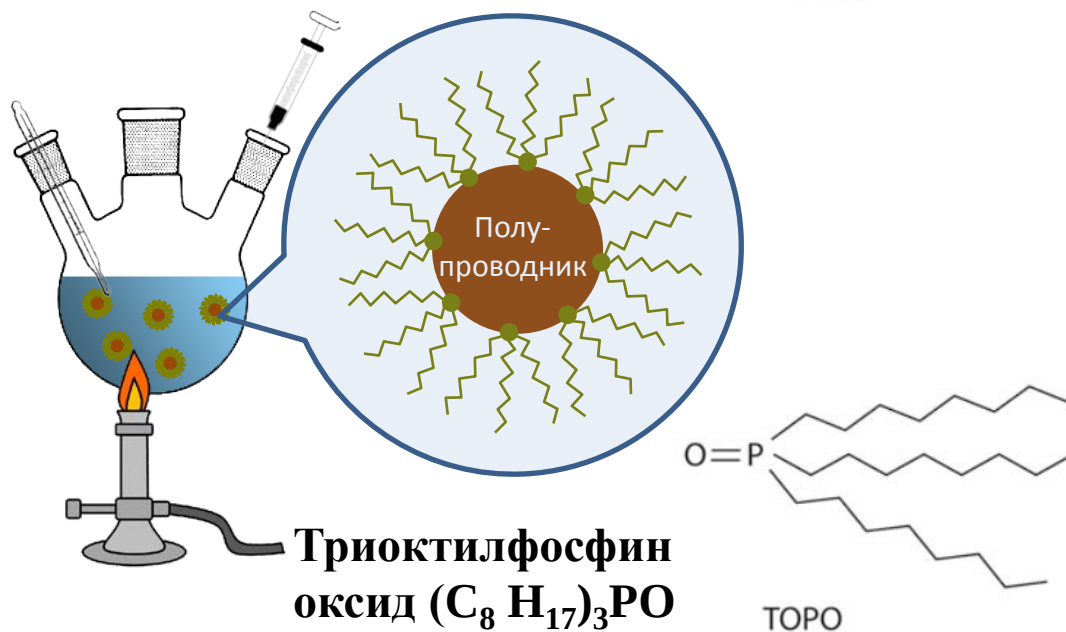
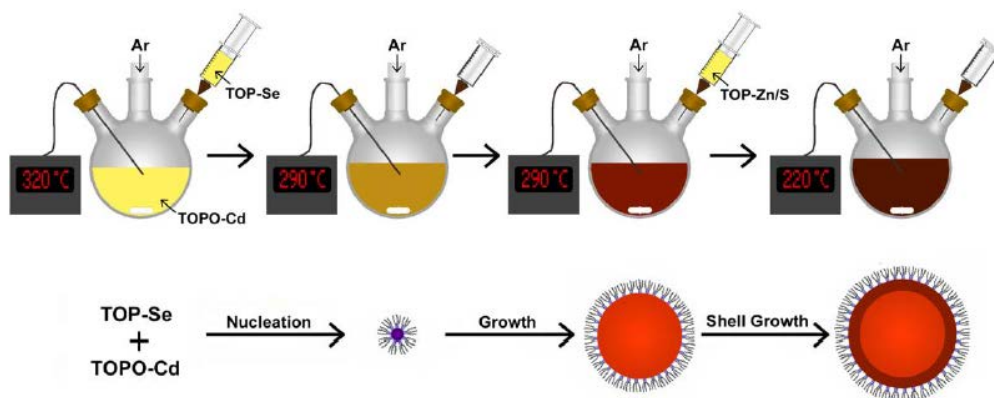
Молекулярно-пучковая эпитаксия.



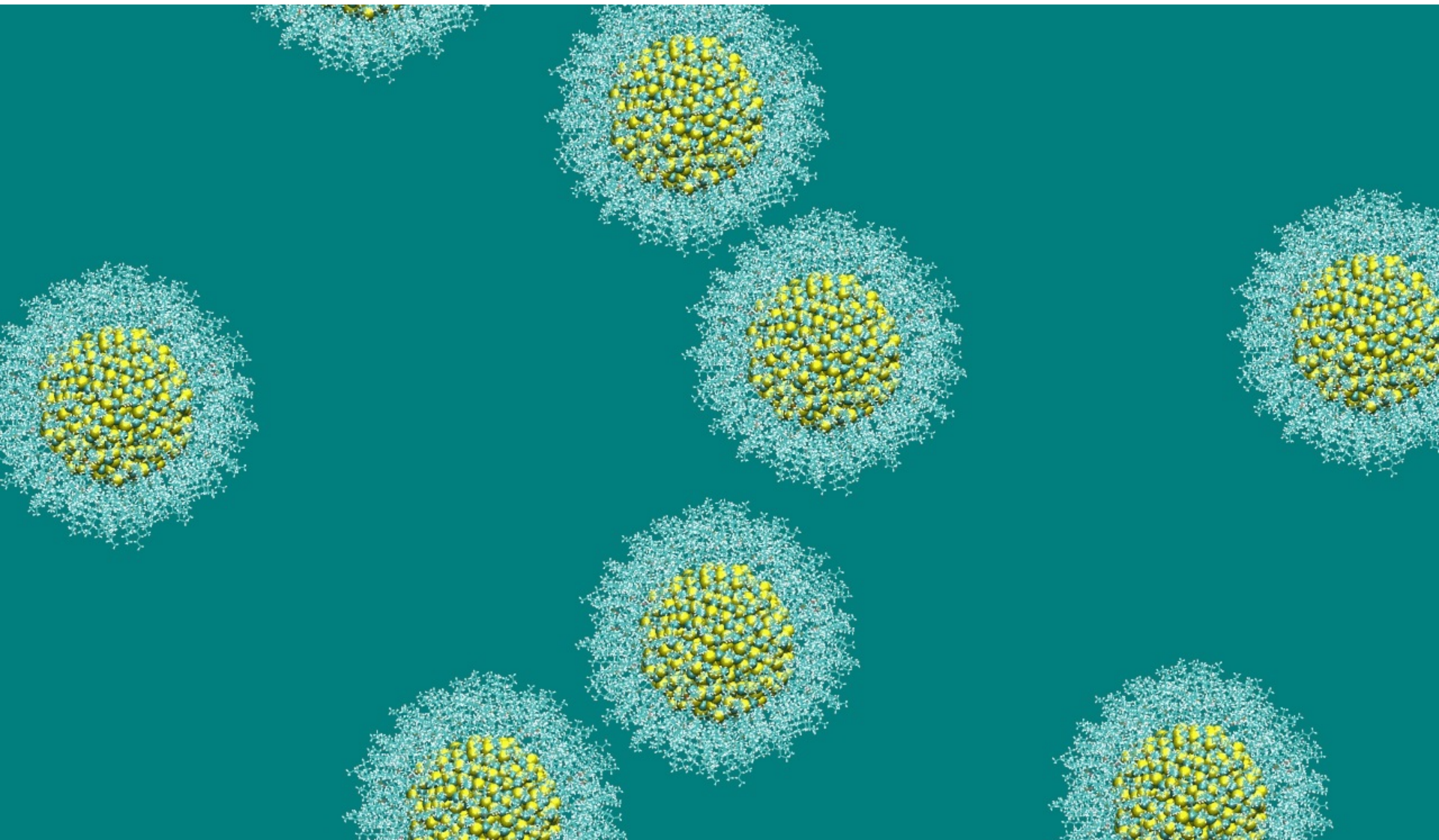
В системе PbSe/PbTe удалось вырастить пирамидки PbSe на поверхности слоя PbTe, для которых среднее отклонение размеров составляет примерно 2 %, что на сегодняшний день является рекордным результатом.

Метод высокотемпературного коллоидные синтеза КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G.
J. Am. Chem. Soc., 1993, V. 115, P. 8706



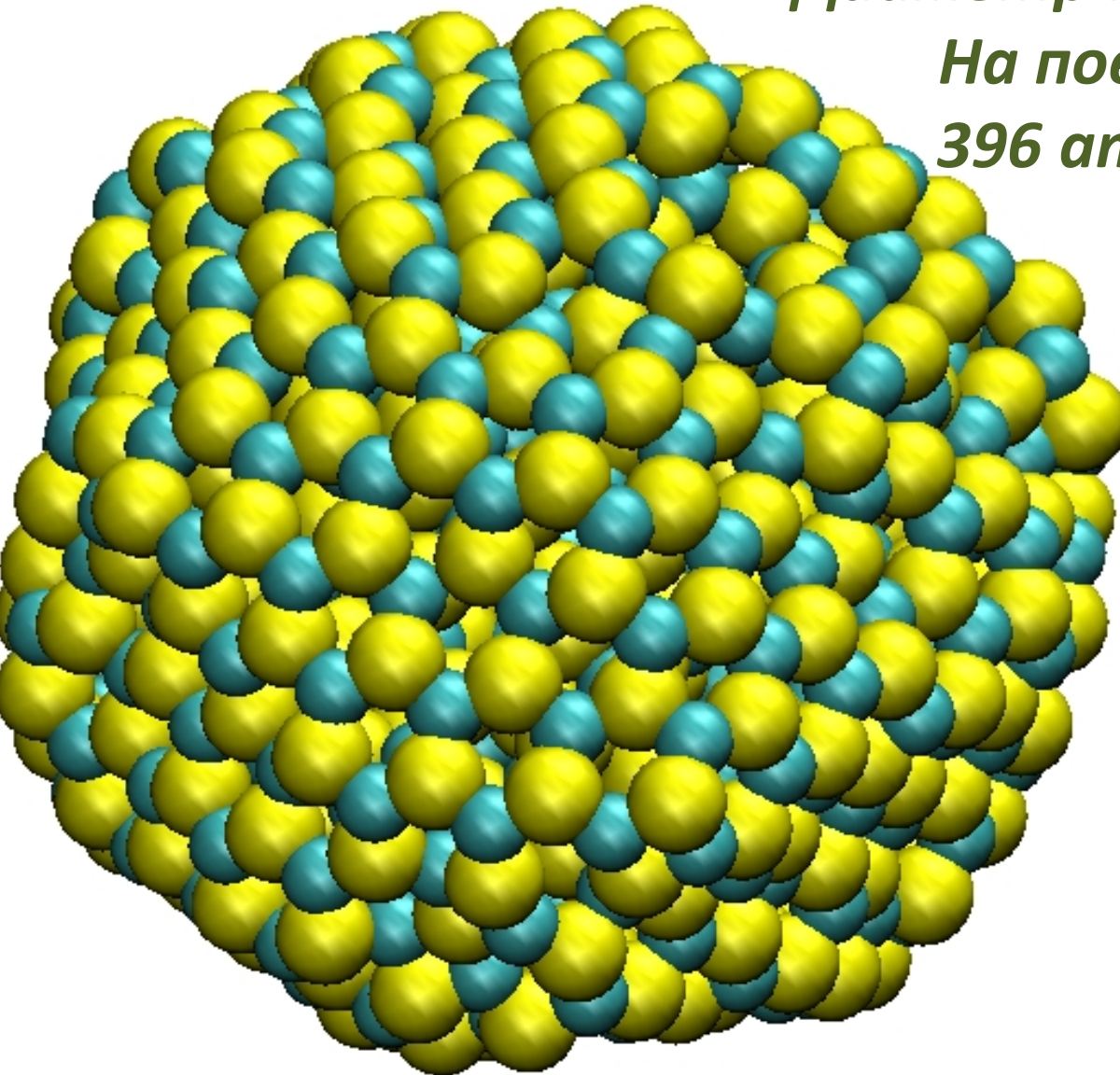
КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe $d=3$ нм С ЛИГАНДНОЙ ОБОЛОЧКОЙ ТОРО-ТОР В ХЛОРОФОРМЕ



Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики наночастицы CdSe, состоящей из 998 атомов.

Диаметр наночастицы – 3,9 нм

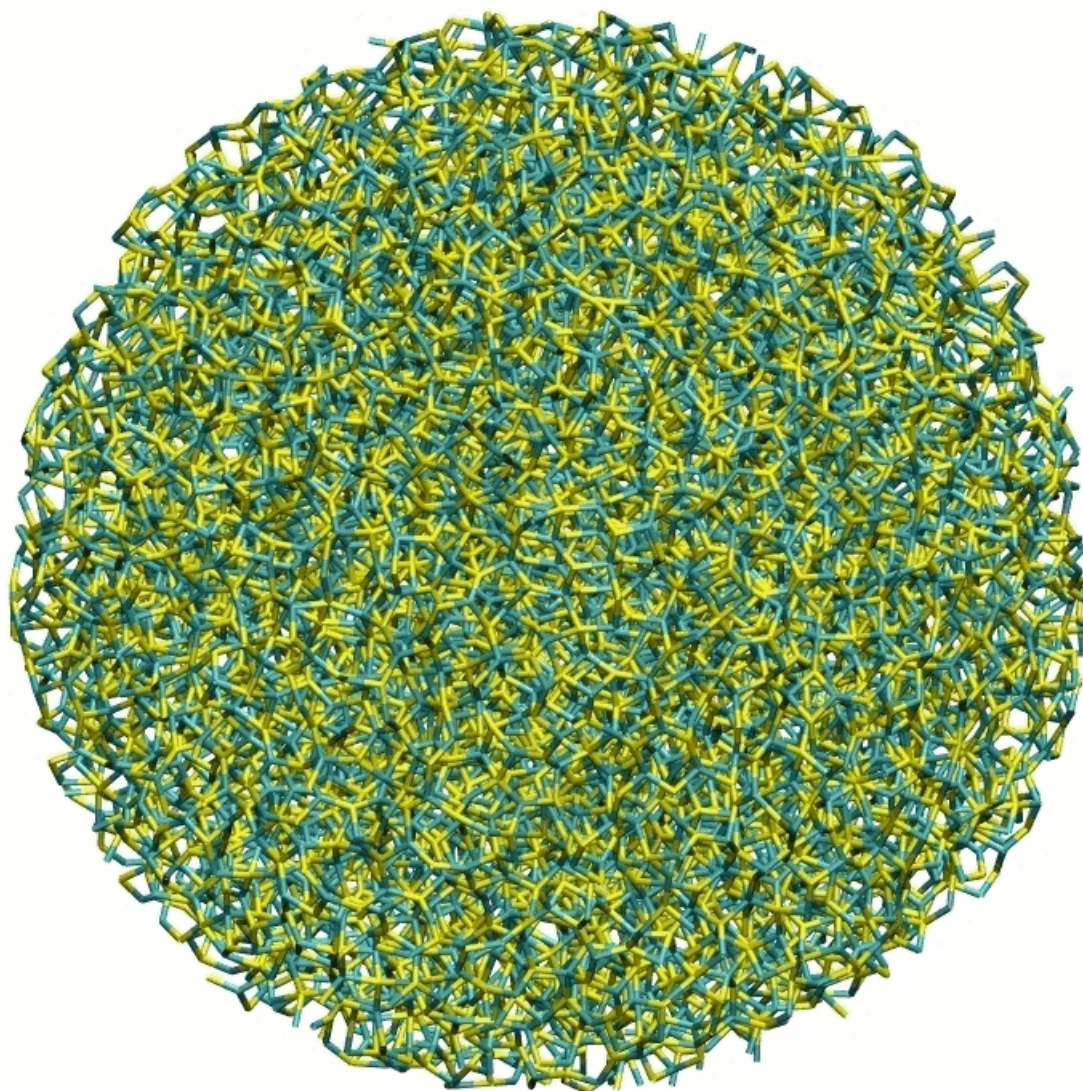
**На поверхности находится
396 атомов (по 188 Cd и Se)**

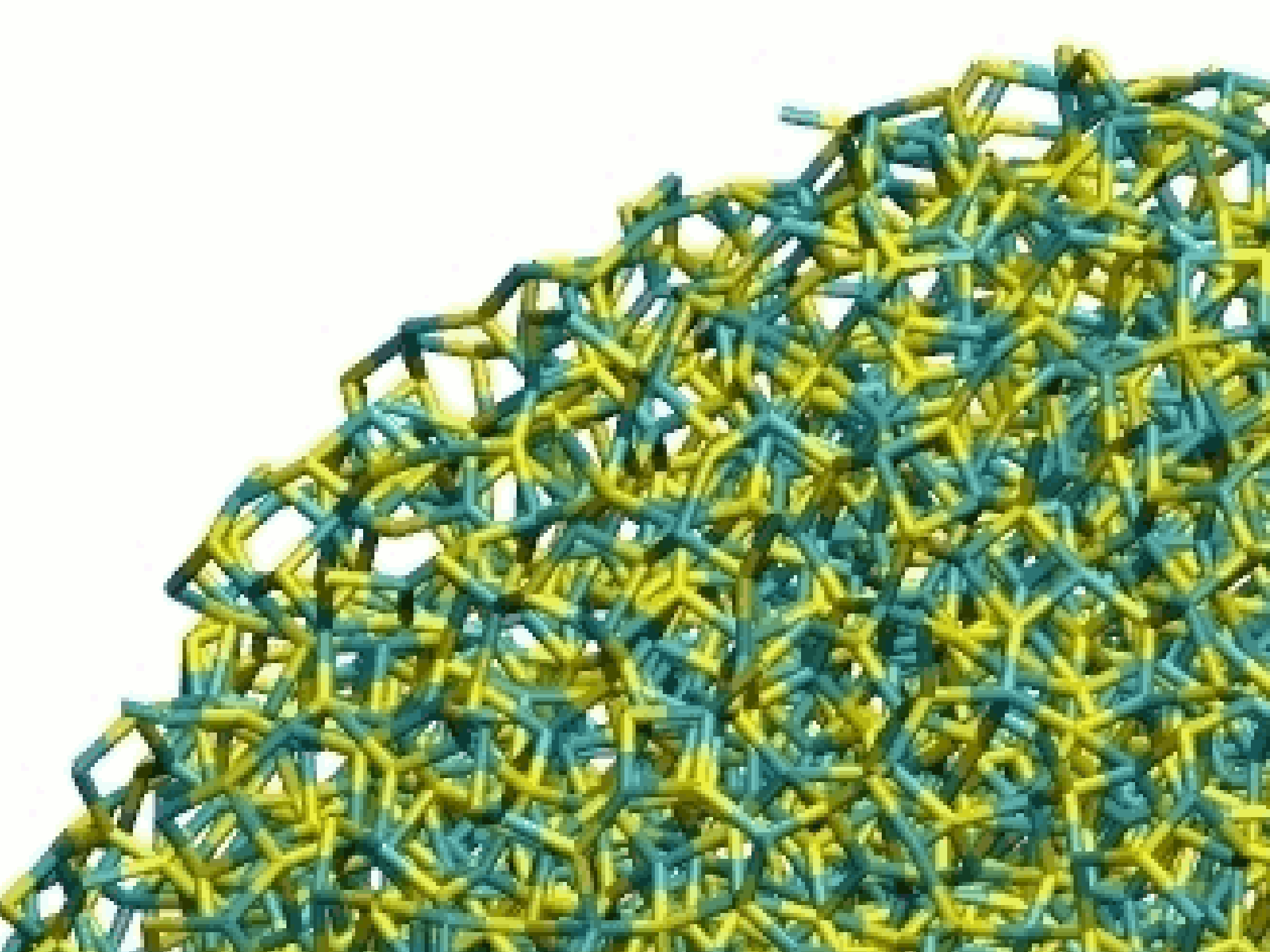


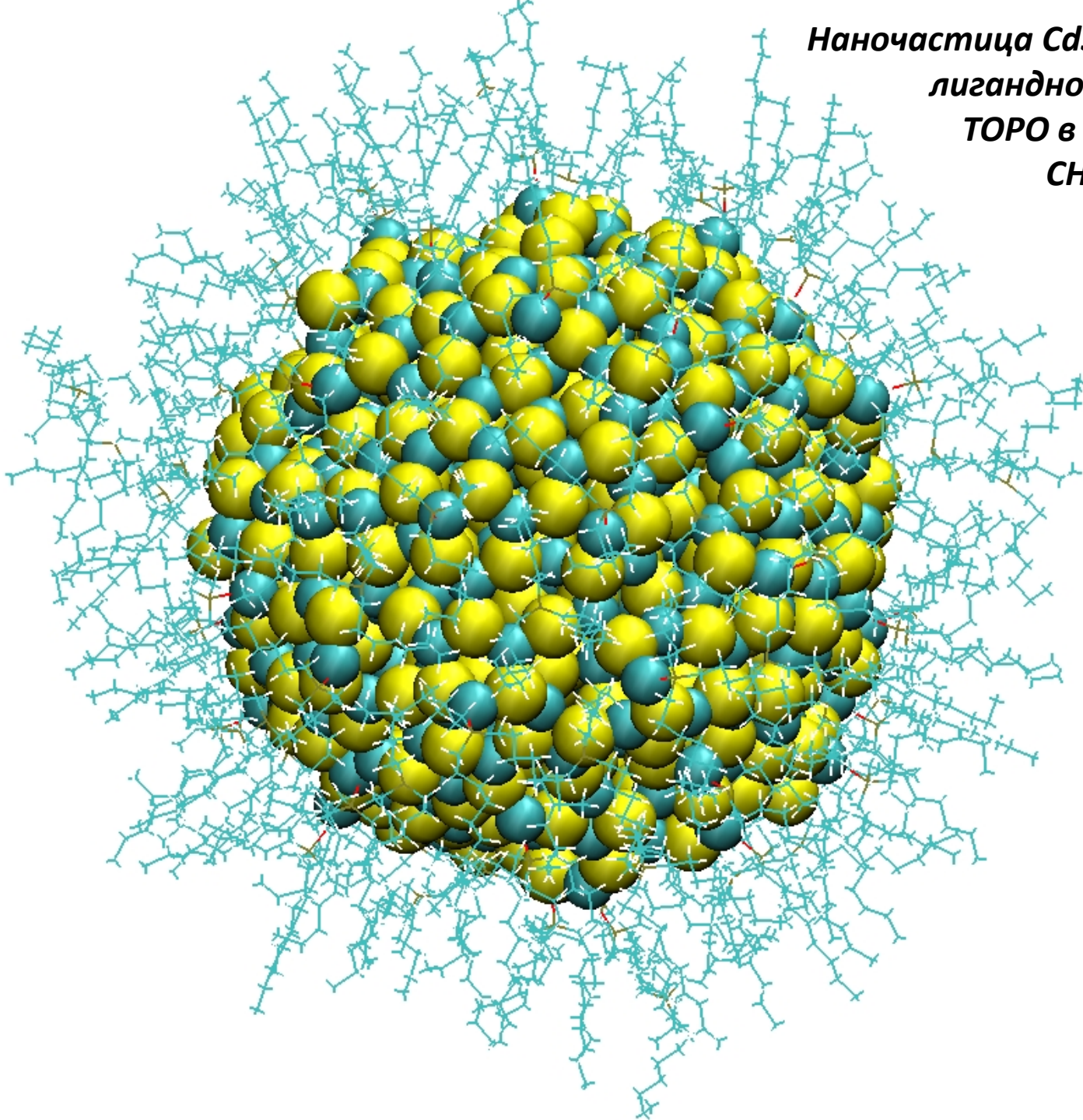
**Моделирование выполнено на
суперкомпьютере «Ломоносов»
с использованием до 32 обычных
процессоров и 8 графических
процессоров.**

А.В.Невидимов и В.Ф.Разумов.
Коллоидный журнал 2016 г.
(в печати)

Диаметр наночастицы – 9 нм, состоящей из 6011 молекул CdSe

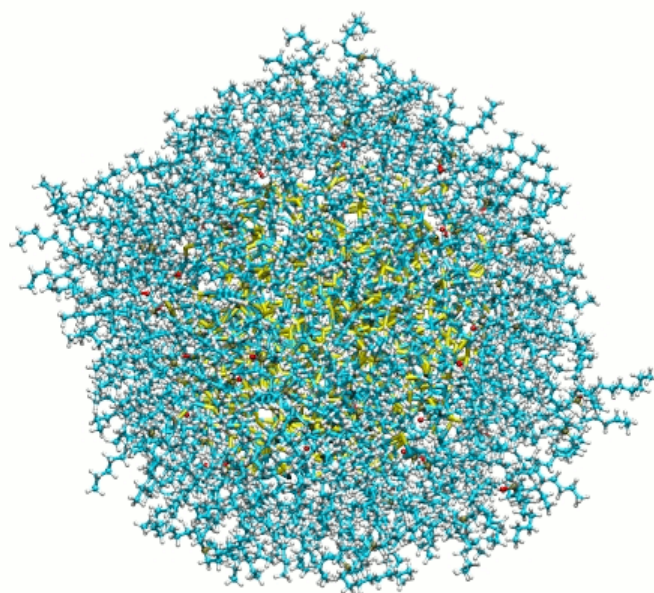




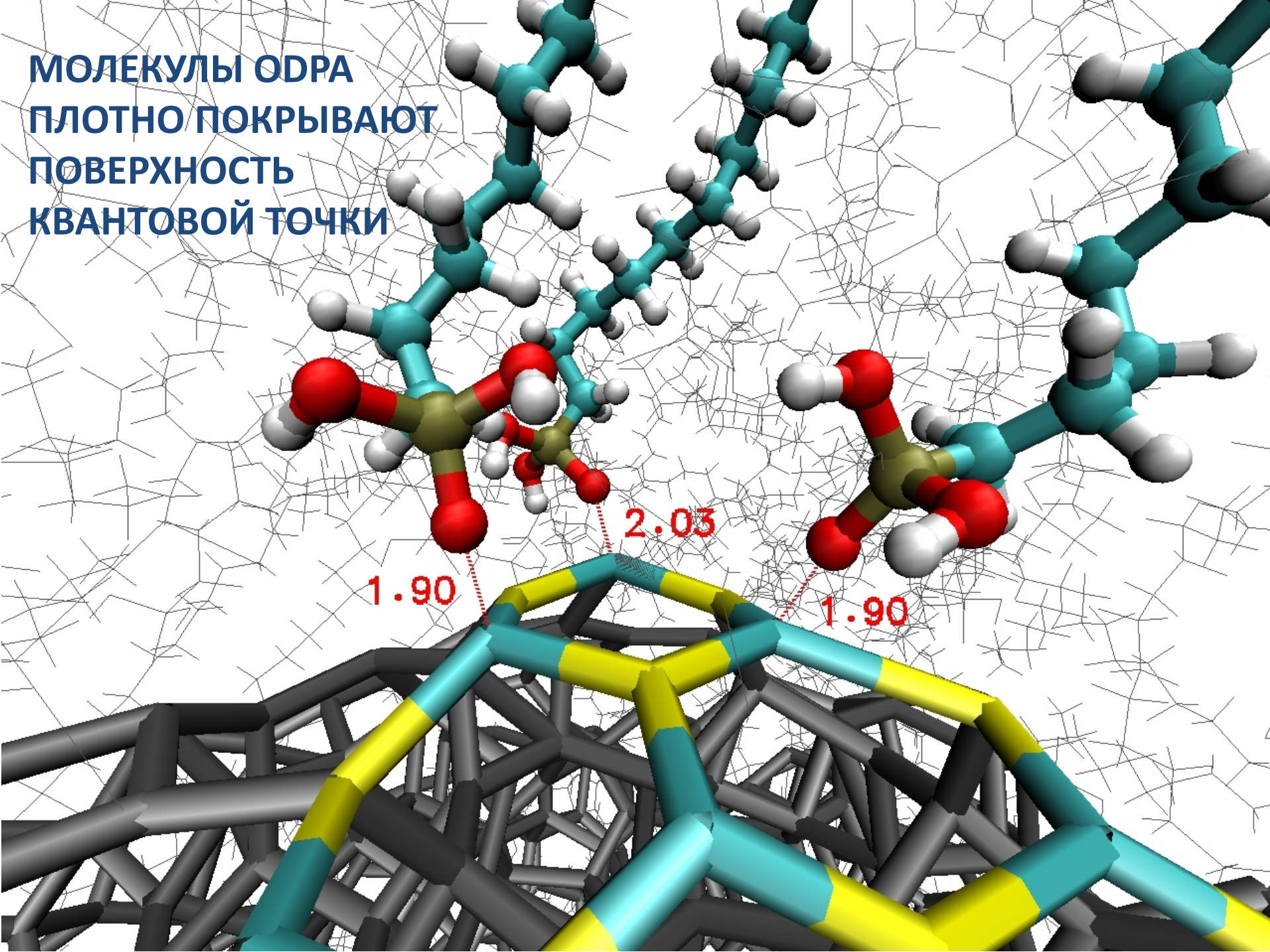


**Наночастица CdSe диаметром 3,9 нм с
лигандной оболочкой из молекул
ТОРО в хлороформе (молекулы
 CH_3Cl на рис не показаны).
На 186 поверхностных
атомов Cd приходится 105 молекул
ТОРО.**

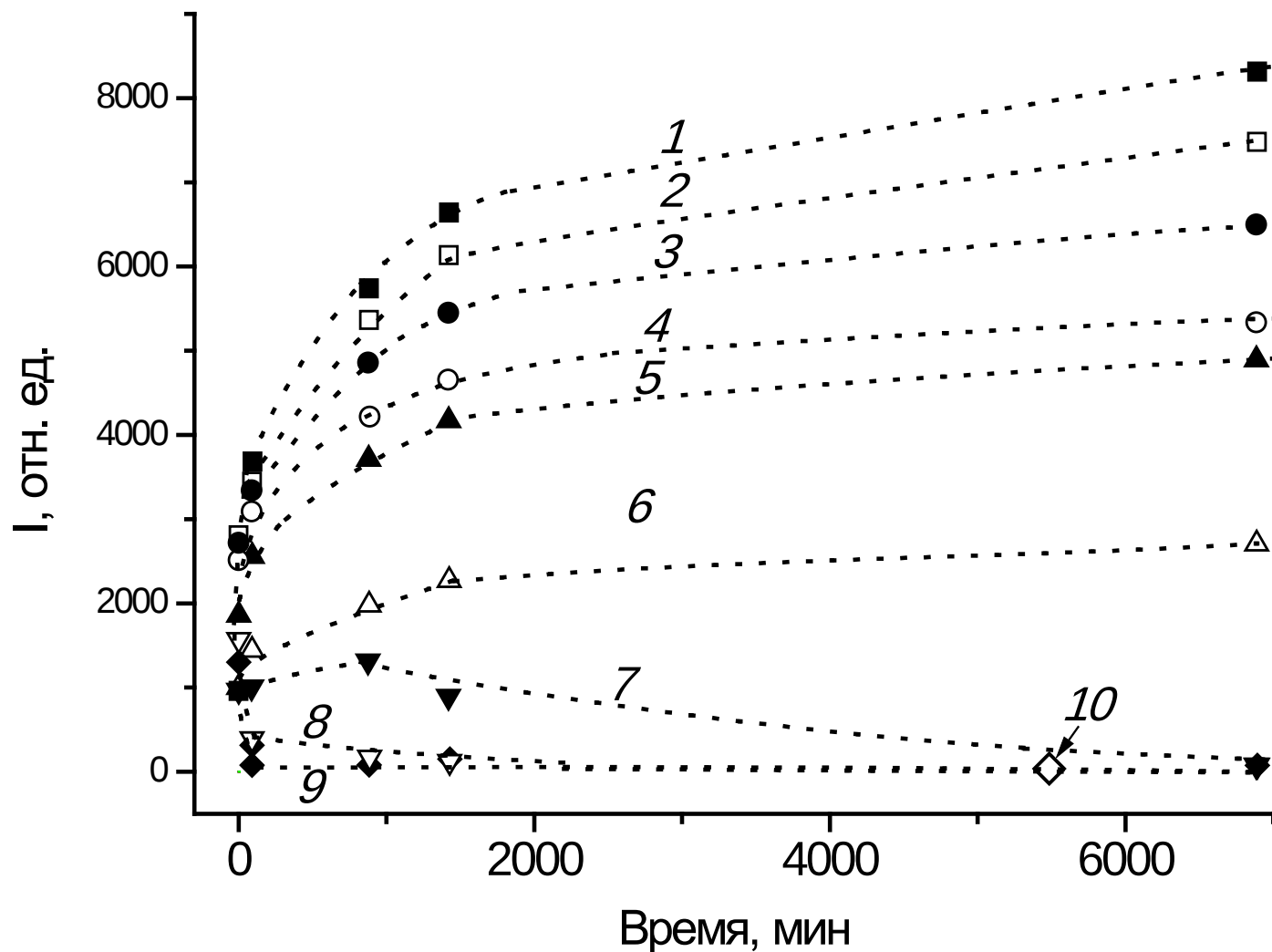
**МОЛЕКУЛЫ ТОРО ПОКРЫВАЮТ 20 – 25% ПОВЕРХНОСТИ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ
ДИАМЕТРОМ 9 нм**



МОЛЕКУЛЫ ОДРА
ПЛОТНО ПОКРЫВАЮТ
ПОВЕРХНОСТЬ
КВАНТОВОЙ ТОЧКИ

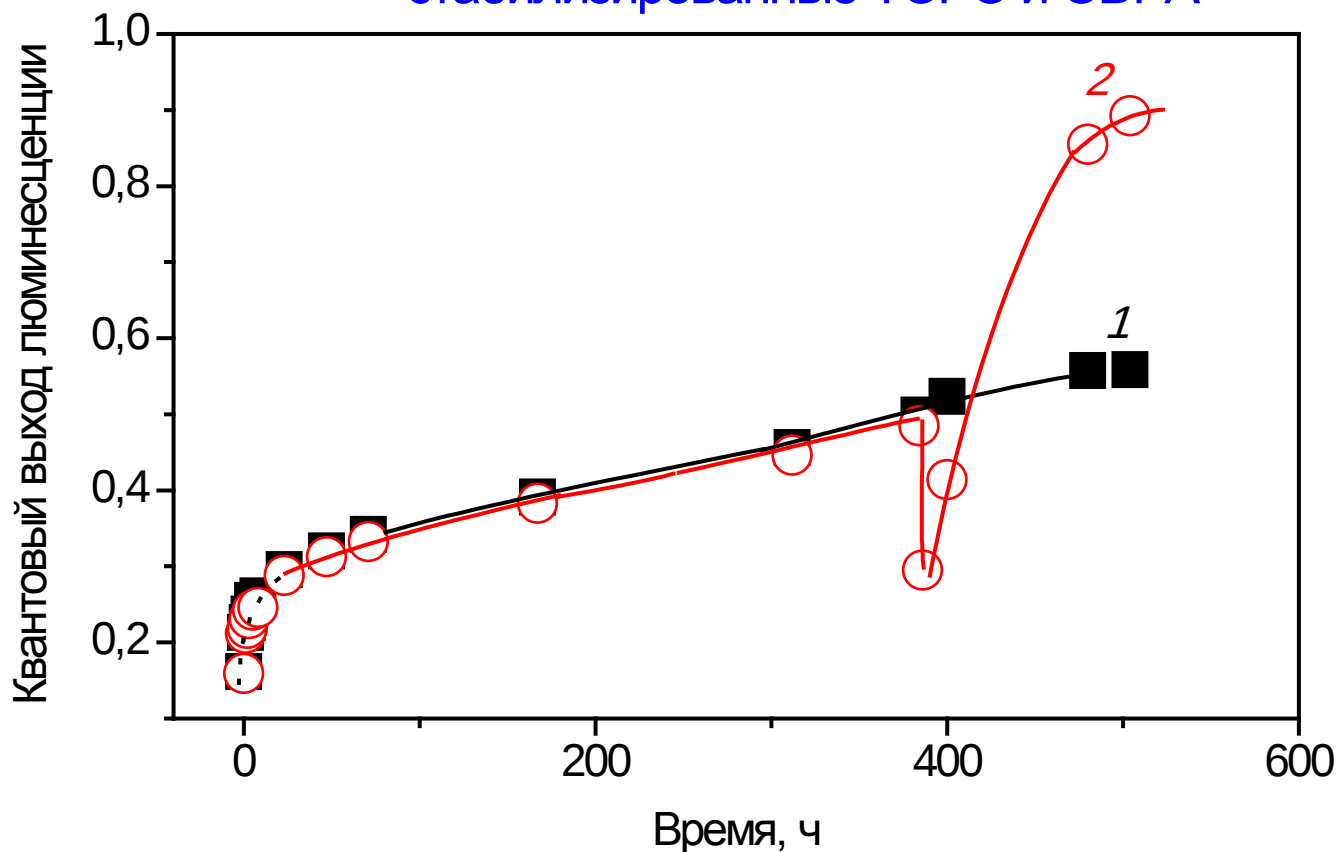


Влияние добавок различных растворителей на интенсивность люминесценции КТ CdSe, с лигандной оболочкой ODPA и ТОРО, растворенных в хлороформе: 1-опорный раствор КТ в хлороформе; 2 – ацетон; 3 – ацетонитрил; 4 – 1-бутанол; 5 – изопропанол; 6 – метанол; 7 – пиридин; 8 – этанол ректификат; 9 – этанол абсолют; 10 – бензиловый спирт.



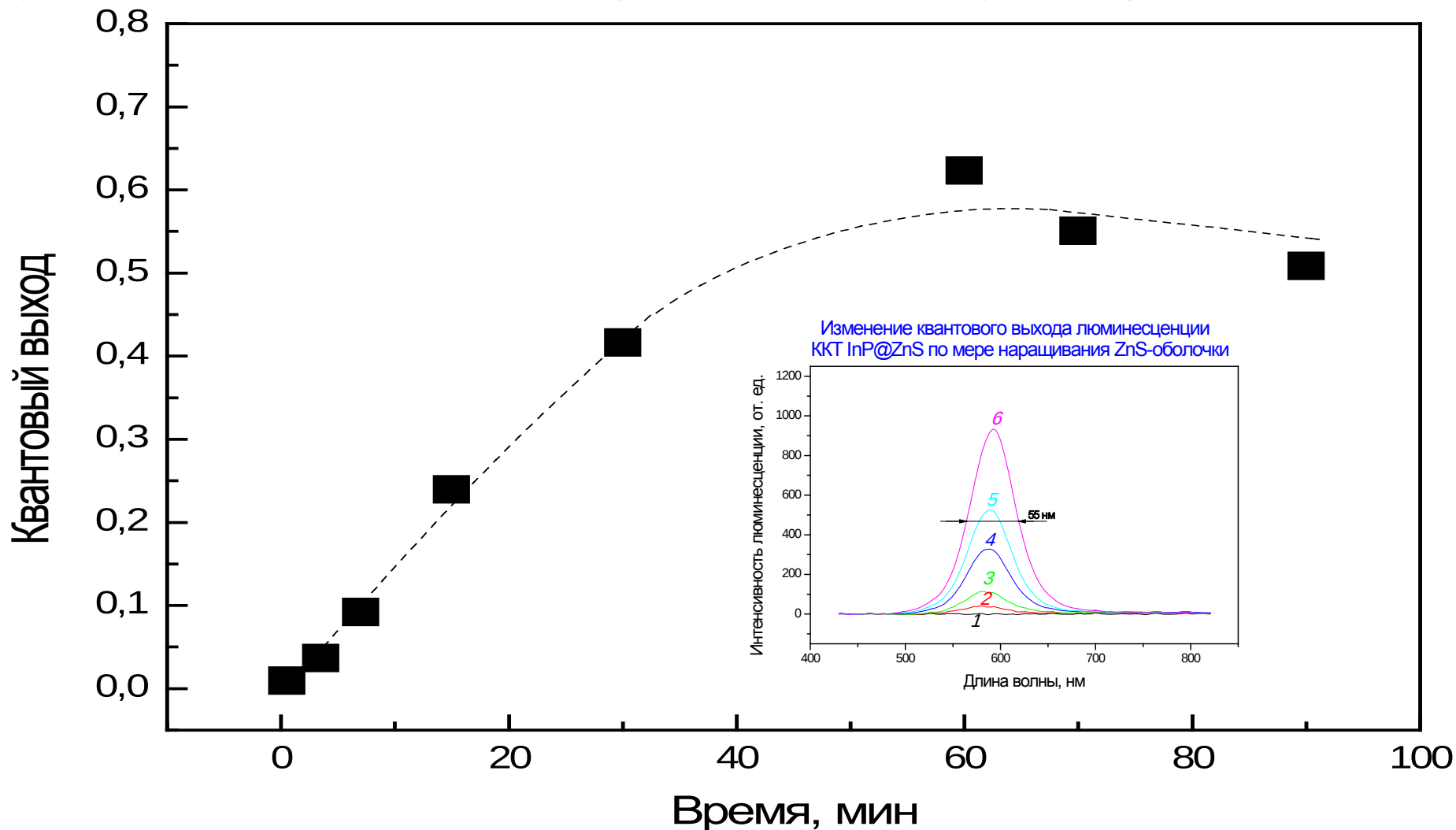
Сочетание темнового созревания и термического воздействия на ККТ позволило увеличить квантовый выход люминесценции на порядок до очень высокой величины – 0,9, рекордной для ККТ, стабилизированных только органическими лигандами.

Квантовые точки CdSe,
стабилизированные ТОРО и ОДРА



Частицы выдерживались в диспергированном состоянии в течение 16 суток при обычных условиях с последующим прогревом смеси в течение 2 ч при 55 С

Разработана методика синтеза нетоксичных ККТ InP@ZnS, с $\phi = 0.6$, узким распределением по размерам, и плавной перестройкой спектра люминесценции в диапазоне 500-600 нм. Получаемые ККТ устойчивы к воздействию света и сохраняют свои характеристики при длительном (месяцы) хранении даже в растворе.



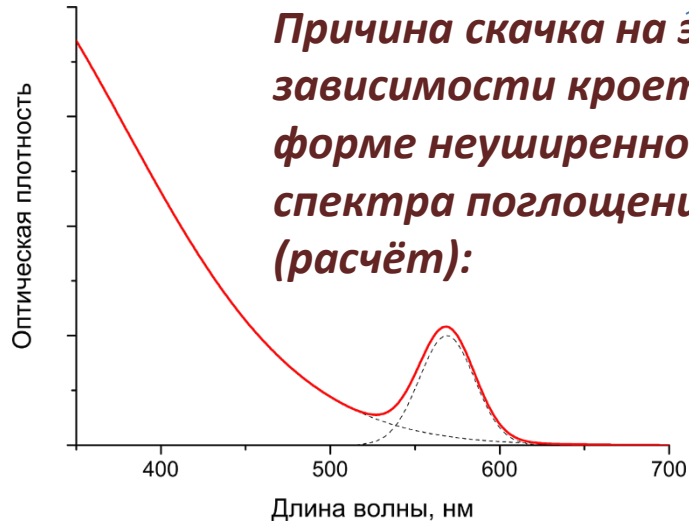
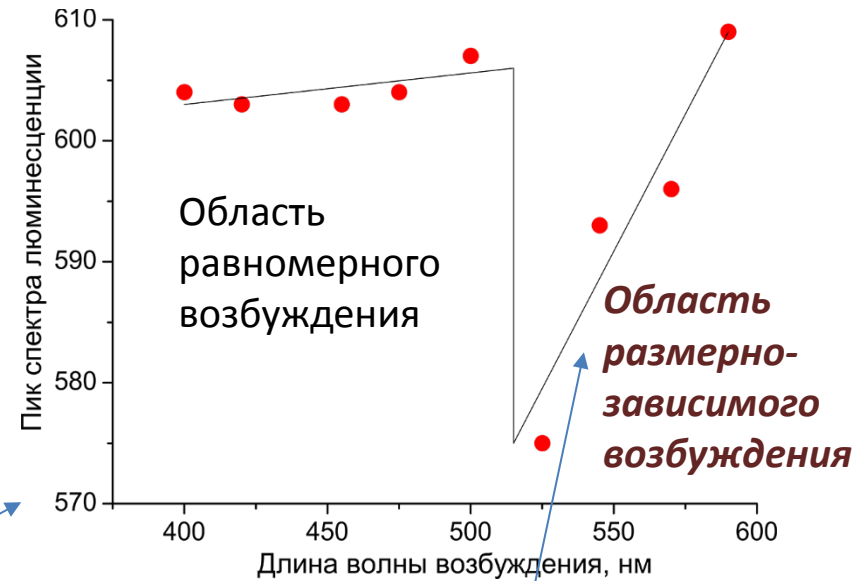
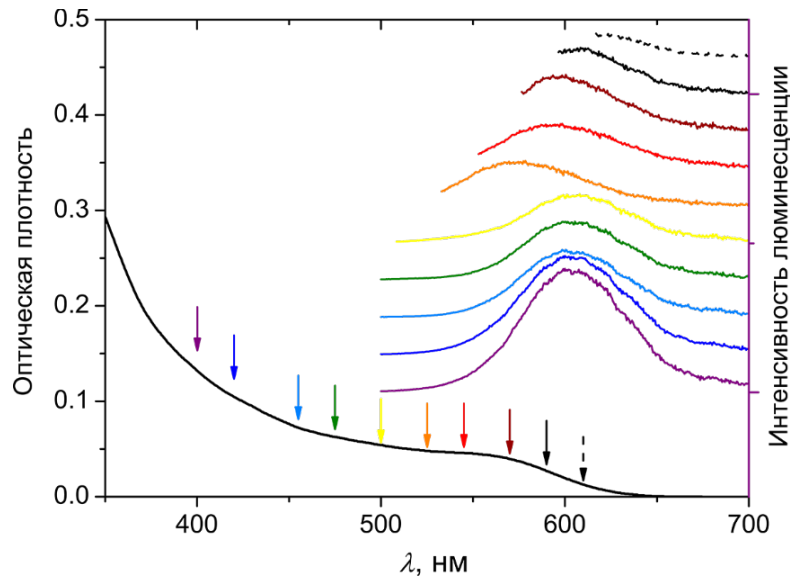
КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ – НОВЫЙ КЛАСС ЛЮМИНОФОРОВ

1. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ
2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АКТИВАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
3. СТРУКТУРА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ИХ ЛИГАНДНОЙ ОБОЛОЧКИ
4. ЗАКОНЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК?

*ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУДАЮЩЕГО СВЕТА
СООТНОШЕНИЕ КЕННАРДА-СТЕПАНОВА И ЗАКОН ВАВИЛОВА-ЛЁВШИНА
«МЕРЦАЮЩАЯ» ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
МНОГОЭКСПОНЕНЦИАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
МНОГОЭКСИТОННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ*

5. КЛАСТЕРЫ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
6. ПРИЛОЖЕНИЯ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимость люминесценции от длины волны возбуждения, InP@ZnS, 3 нм



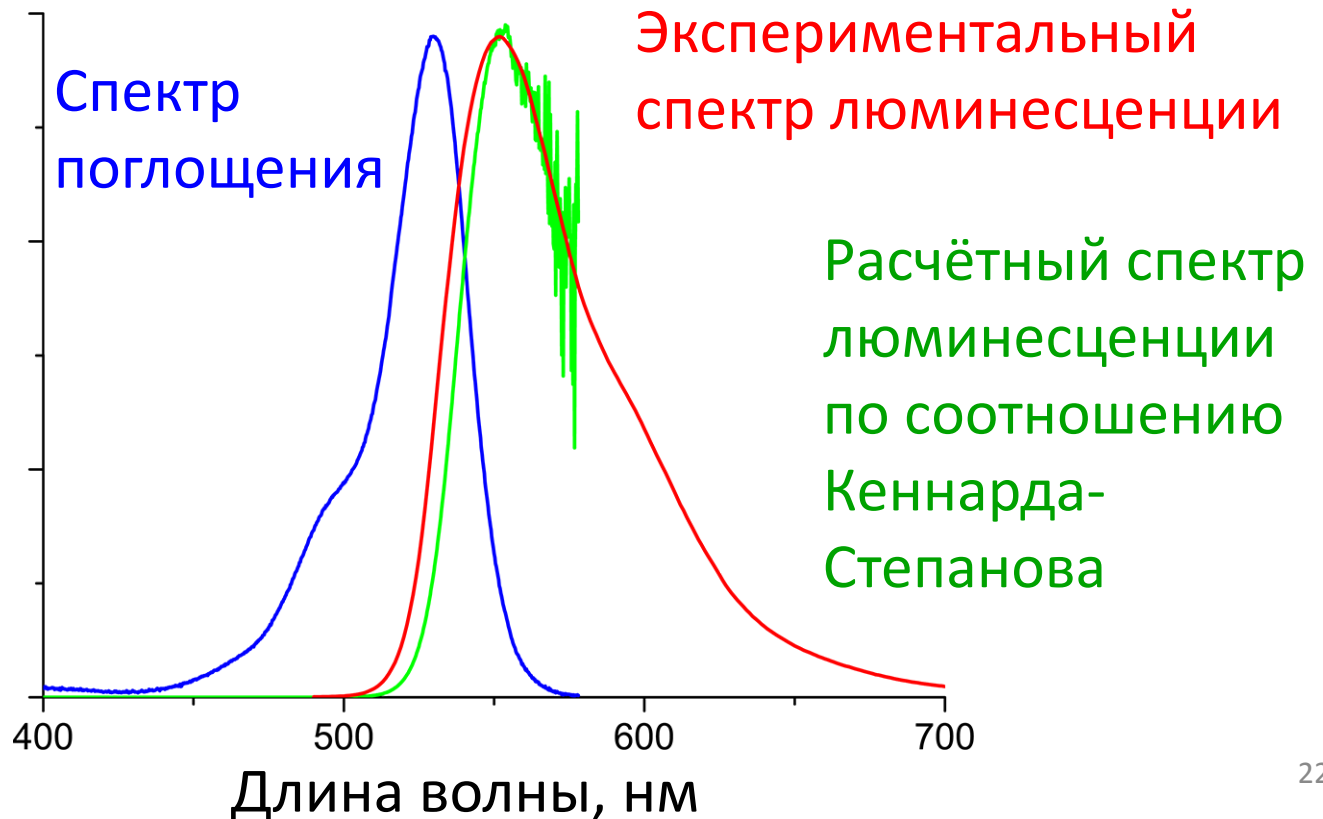
Причина скачка на этой зависимости кроется в форме неуширенного спектра поглощения (расчёт):

Корень из наклона этого участка кривой даёт отношение неоднородного уширения к полному: 0.87.

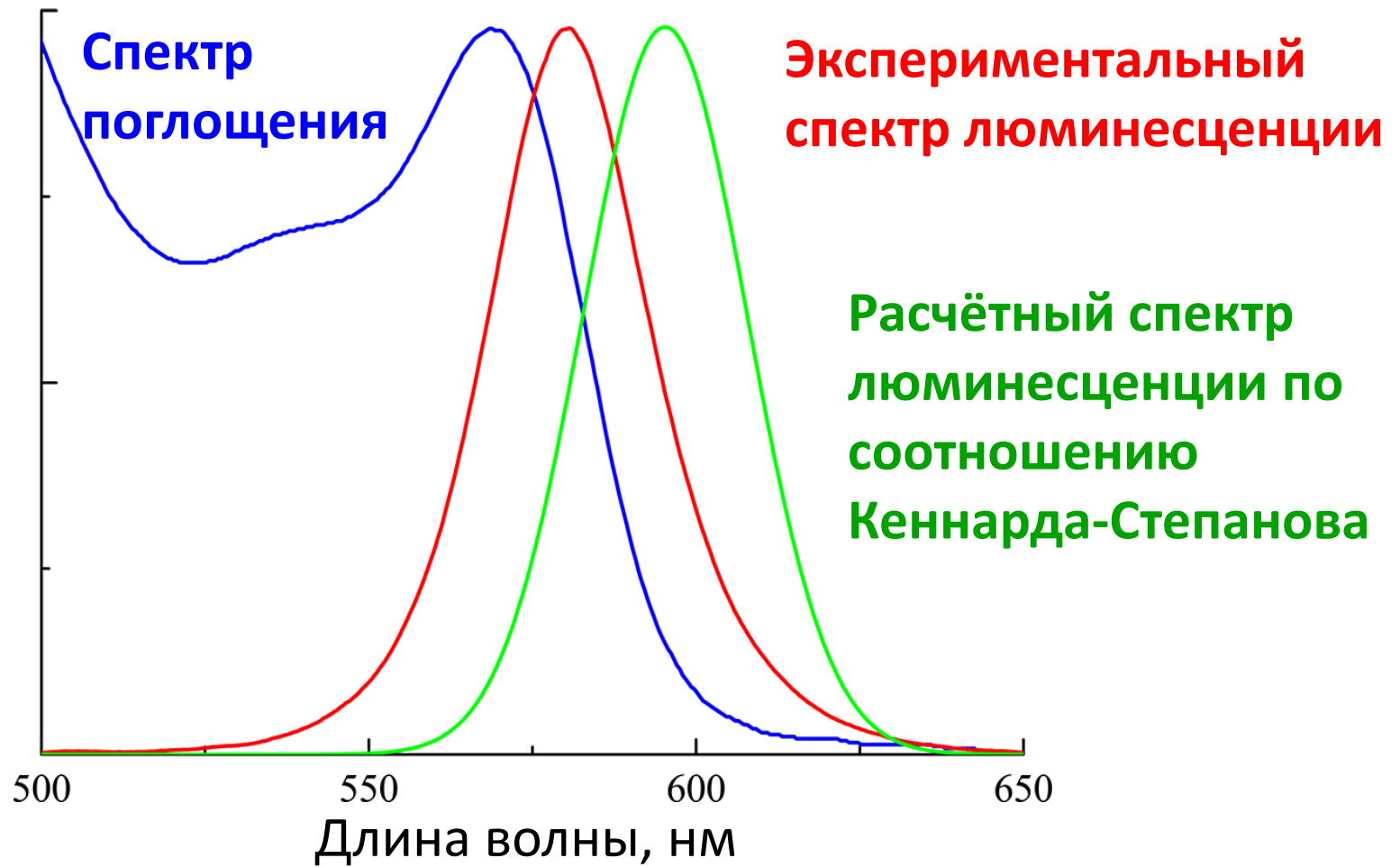
Соотношение Кеннарда–Степанова–Росбрука–Шокли в основе которого положен фундаментальный закон Киргофа

$$\frac{\text{Спектр люминесценции}}{\text{Спектр поглощения}} \sim \text{Спектр чёрного тела}$$

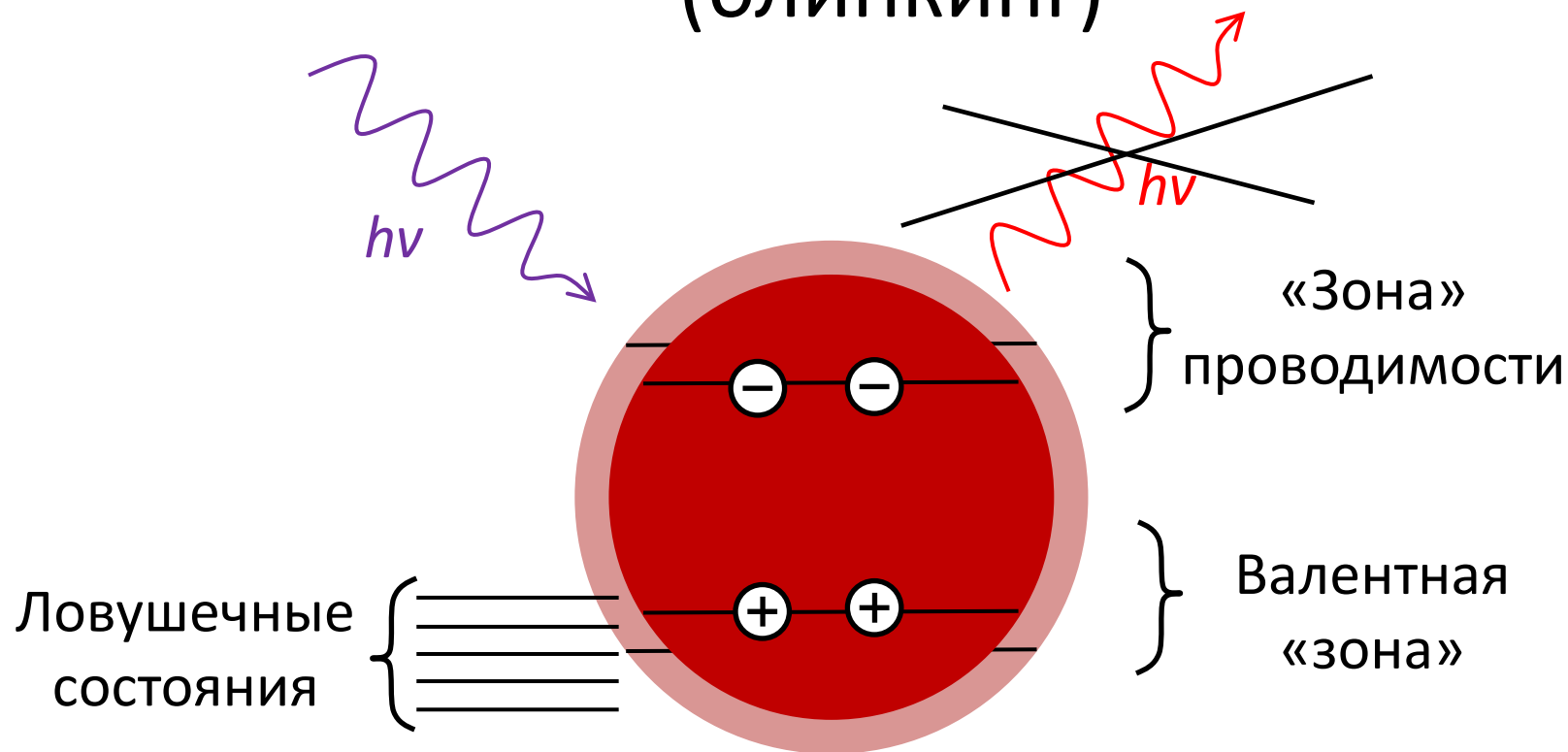
Родамин 6Ж в этаноле:



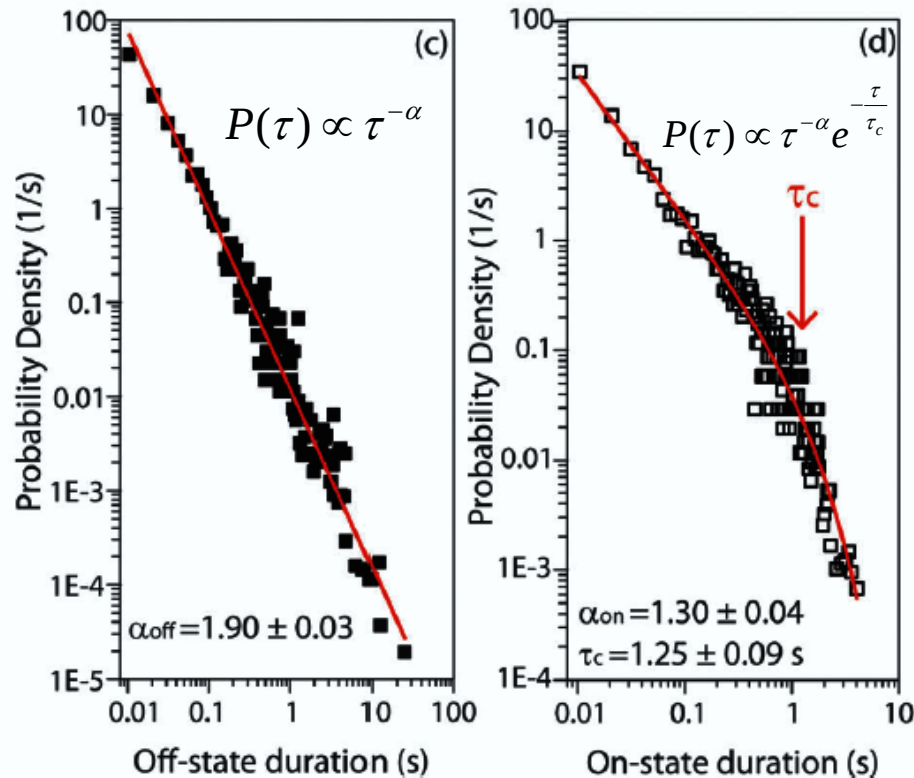
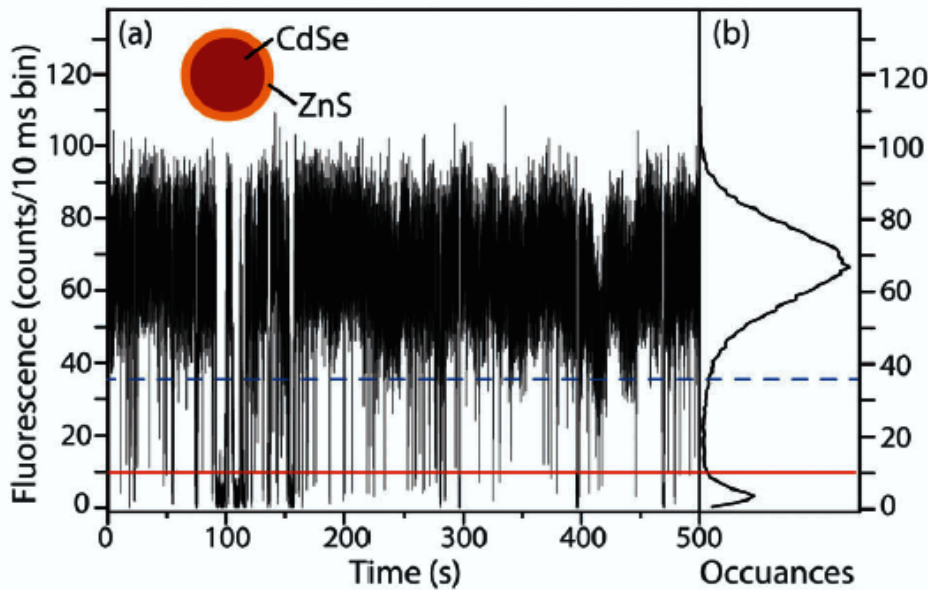
Неоднородное уширение: наночастицы CdSe



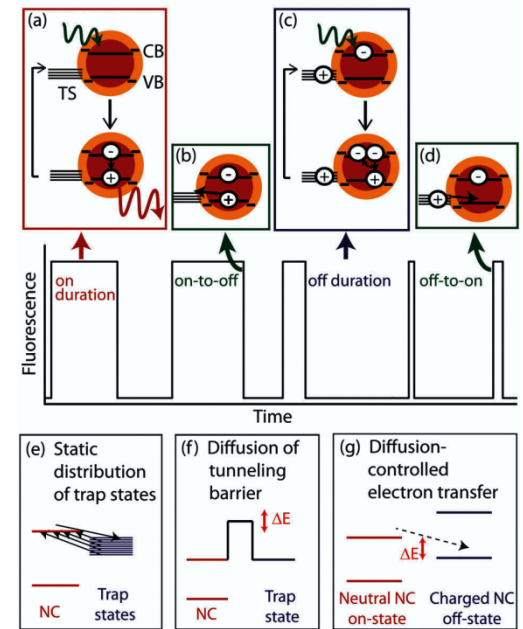
Мерцающая флуоресценция (блинкинг)



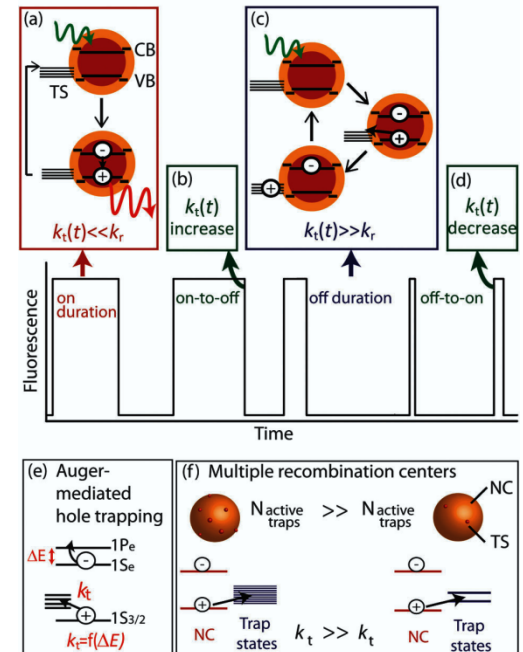
Состояние «ОФН» (Однофотонная флуоресценция)



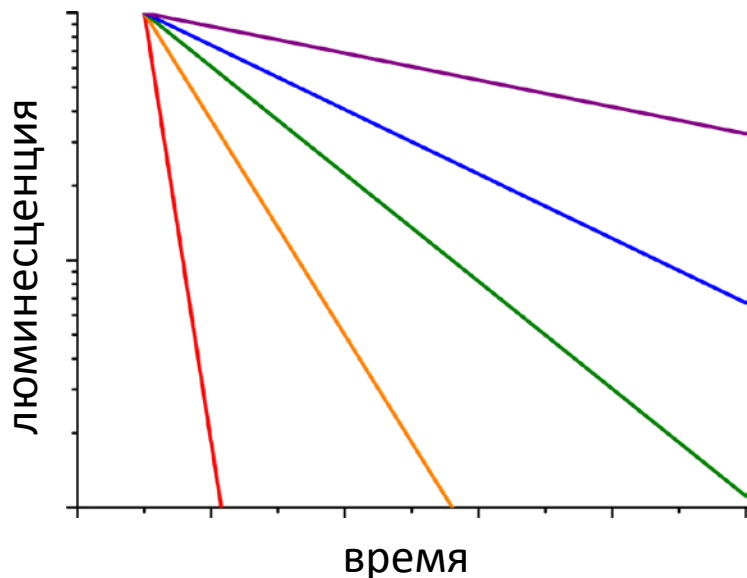
Type I Blinking Models:



Type II Blinking Models:

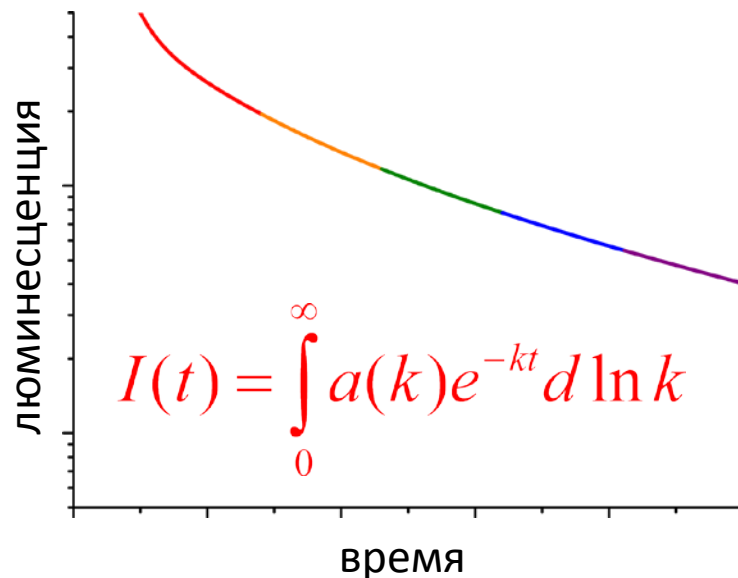


Мультиэкспоненциальная кинетика: обратная задача



+

?



$$I(t) = \int_0^{\infty} a(k) e^{-kt} d \ln k$$

Свёртка приборной функции с откликом
люминесценции на δ -возбуждение

Учёт рассеяния

Весовые множители

$$\arg \min_{\substack{\{a_i \geq 0\} \\ \text{baseline} \geq 0 \\ a_{\text{scat}} \geq 0}} \left(\sum_{j=0}^{M-1} \left(\sum_{i=0}^{N-1} a_i \left[\text{IRF}_T * I_{\delta, k_i} \right] (t_j) + \text{baseline} + a_{\text{scat}} \text{IRF}_T(t_j) - I_{\text{result}, T}(t_j) \right)^2 + \lambda \langle \omega_j \rangle \sum_{i=0}^{N-1} a_i^2 \right)$$

Искомые предэкспоненты

Фон ФЭУ

Экспериментальная кривая спада люминесценции

Регуляризация по Тихонову

Учёт неотрицательности решения

Доверительные интервалы для решения обратной задачи

Задача в общем виде:

Важен доверительный интервал не просто для компонент вектора x , но для произвольной линейной формы от них:

$$\min_{\vec{x} \geq 0} \|K\vec{x} - \vec{y}\|_s^2$$

Искомый вектор $\vec{x}$

Известная матрица K

Квадрат нормы $\|\cdot\|_s^2$

Условие неотрицательности $\vec{x} \geq 0$

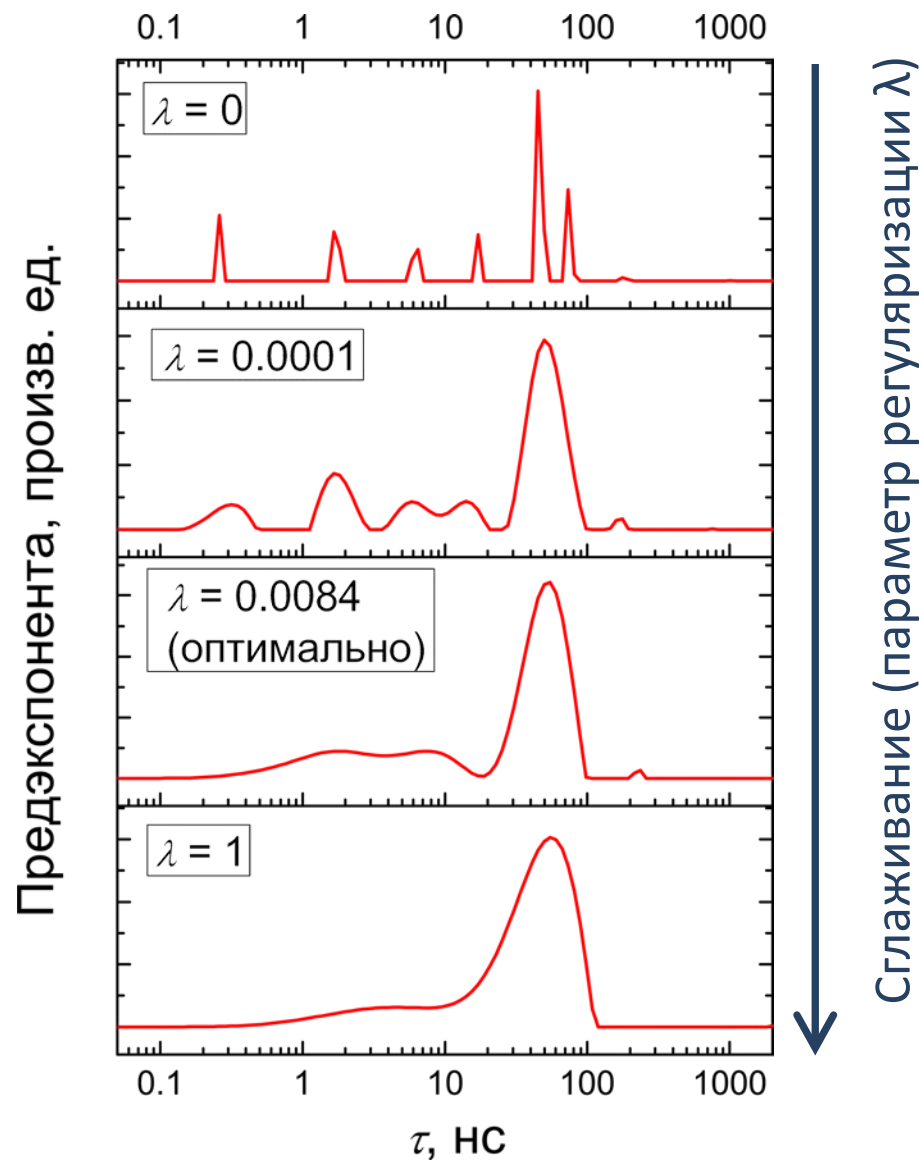
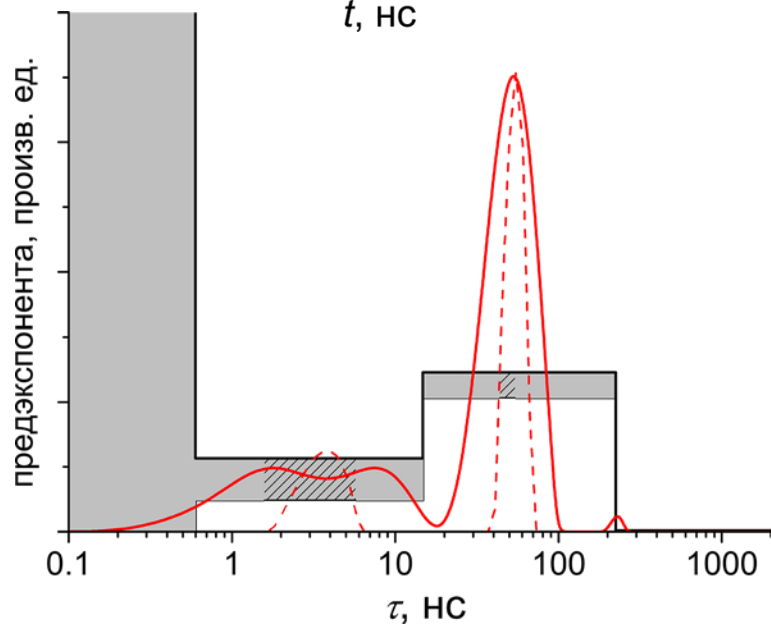
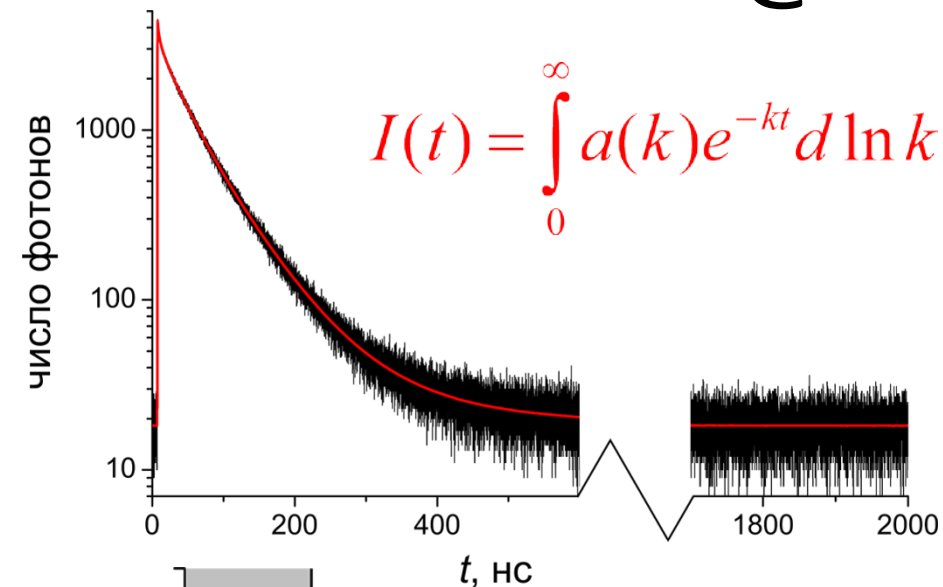
$$\varphi = \vec{w} \cdot \vec{x}$$

(например, подбором вектора w можно симулировать сглаженное решение или средние от него)

Решение дано в работе:

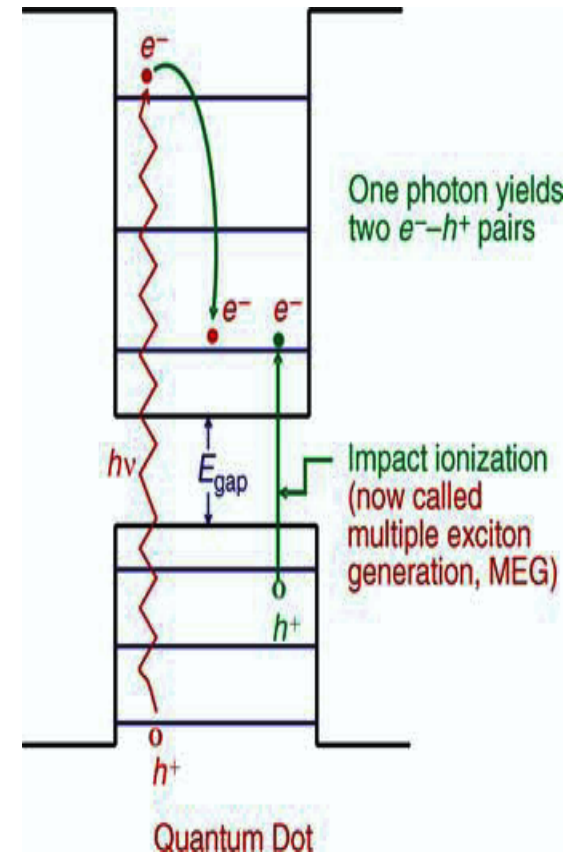
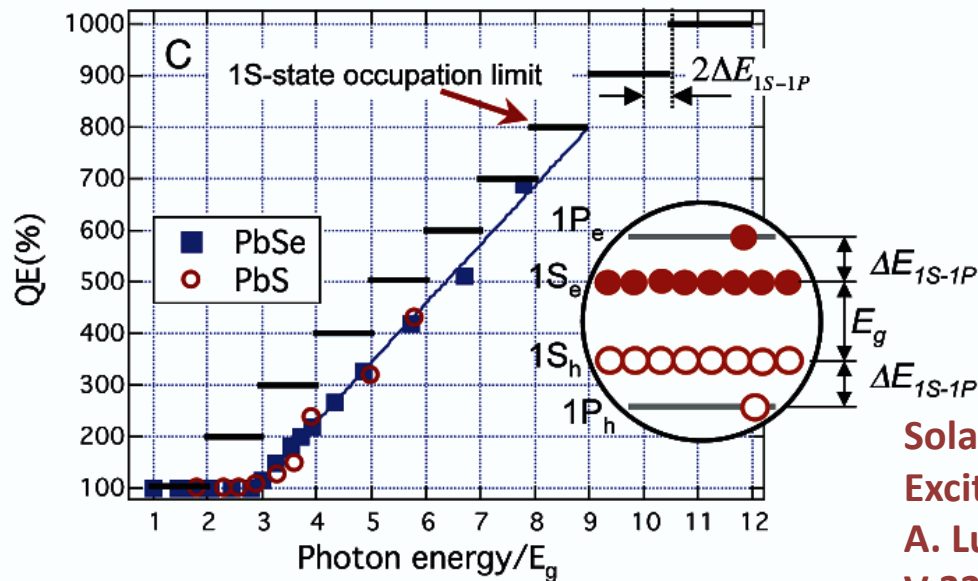
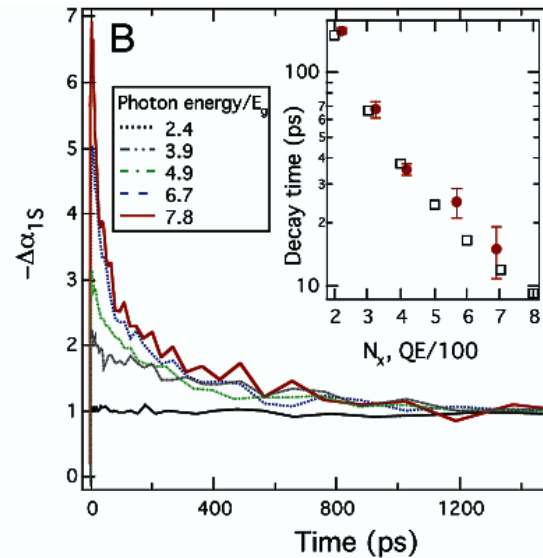
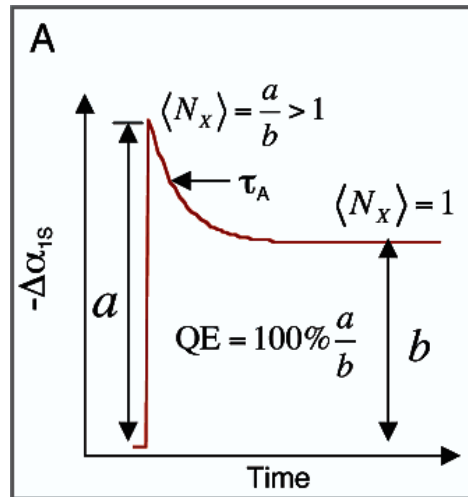
O'Leary D.P., Rust B.W. Confidence intervals for inequality-constrained least squares problems, with applications to ill-posed problems // SIAM J. Sci. Stat. Comput. 1986, V. 7, P. 473.

Кинетика люминесценции наночастиц InP@ZnS $d=2$ нм



Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers

R.D. Schaller, M. Sykora, J.M. Pietryga, V.I. Klimov. *Nano Lett.*, 6, 424 (2006)

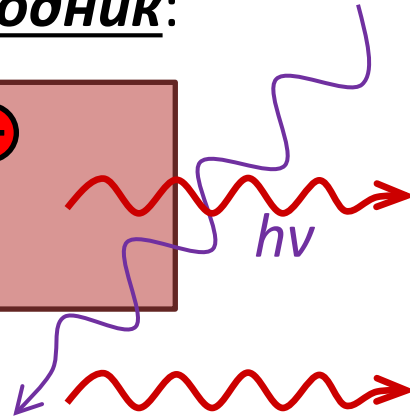
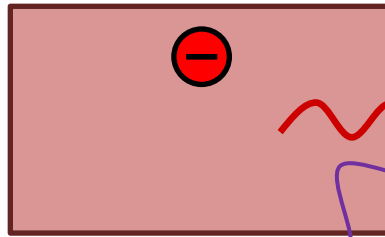


Solar Cells Based on Quantum Dots: Multiple Exciton Generation and Intermediate Bands.
A. Luque, A. Martí, A.J. Nozik. *MRS BULLETIN* .
V 32, 2007, P 236.

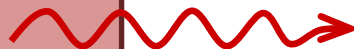
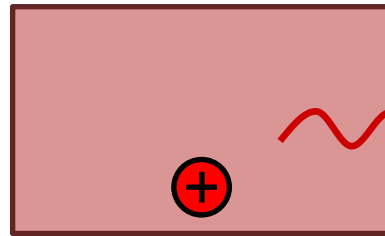
Многоэкситонная генерация

Массивный полупроводник:

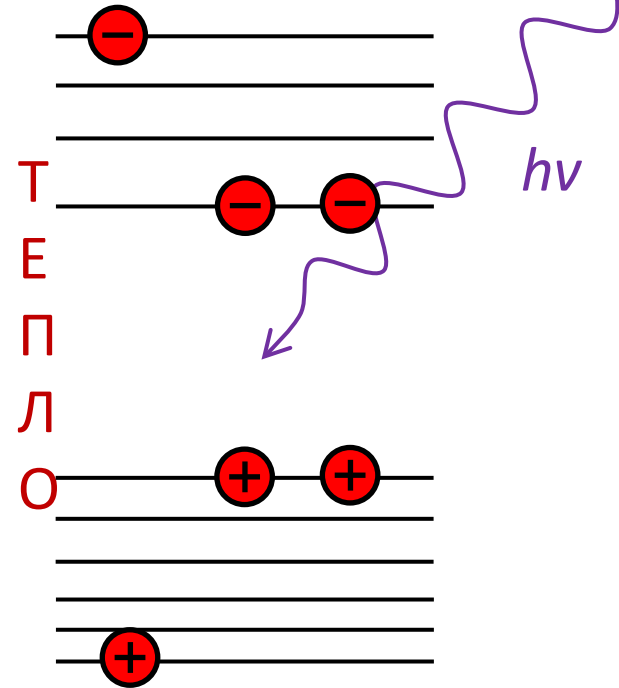
Зона
проводимости

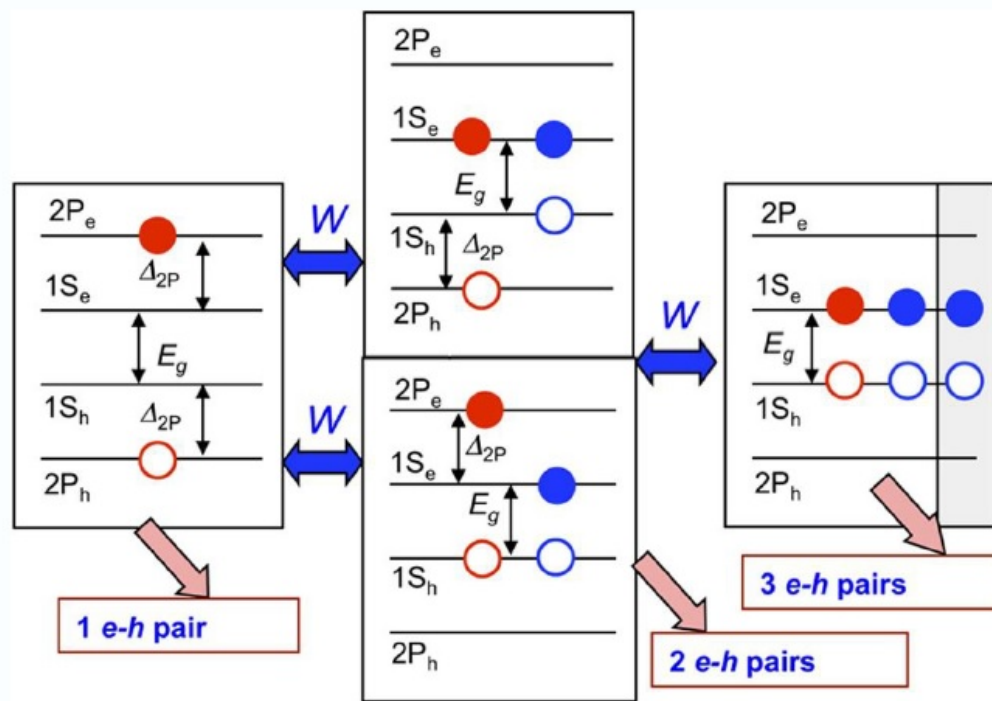


Валентная зона

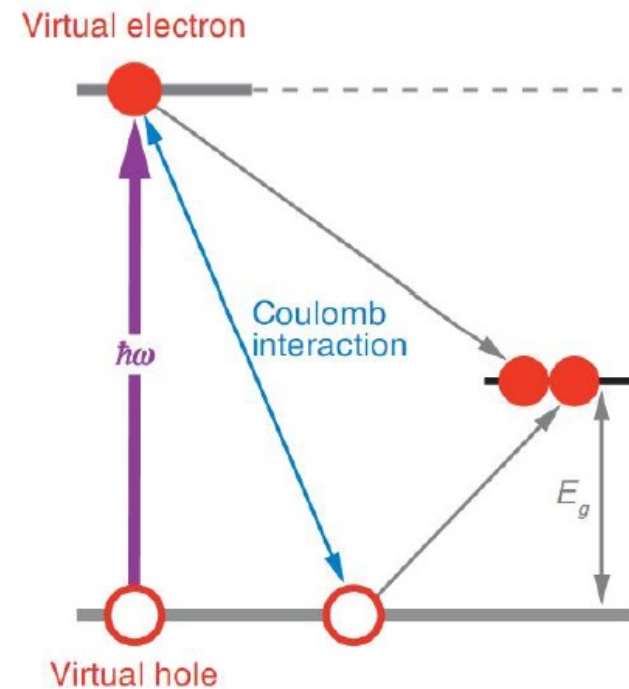


Квантовая точка:





A



B

Figure 3. A: Coherent superposition model. B: excitation via virtual excitonic states model.

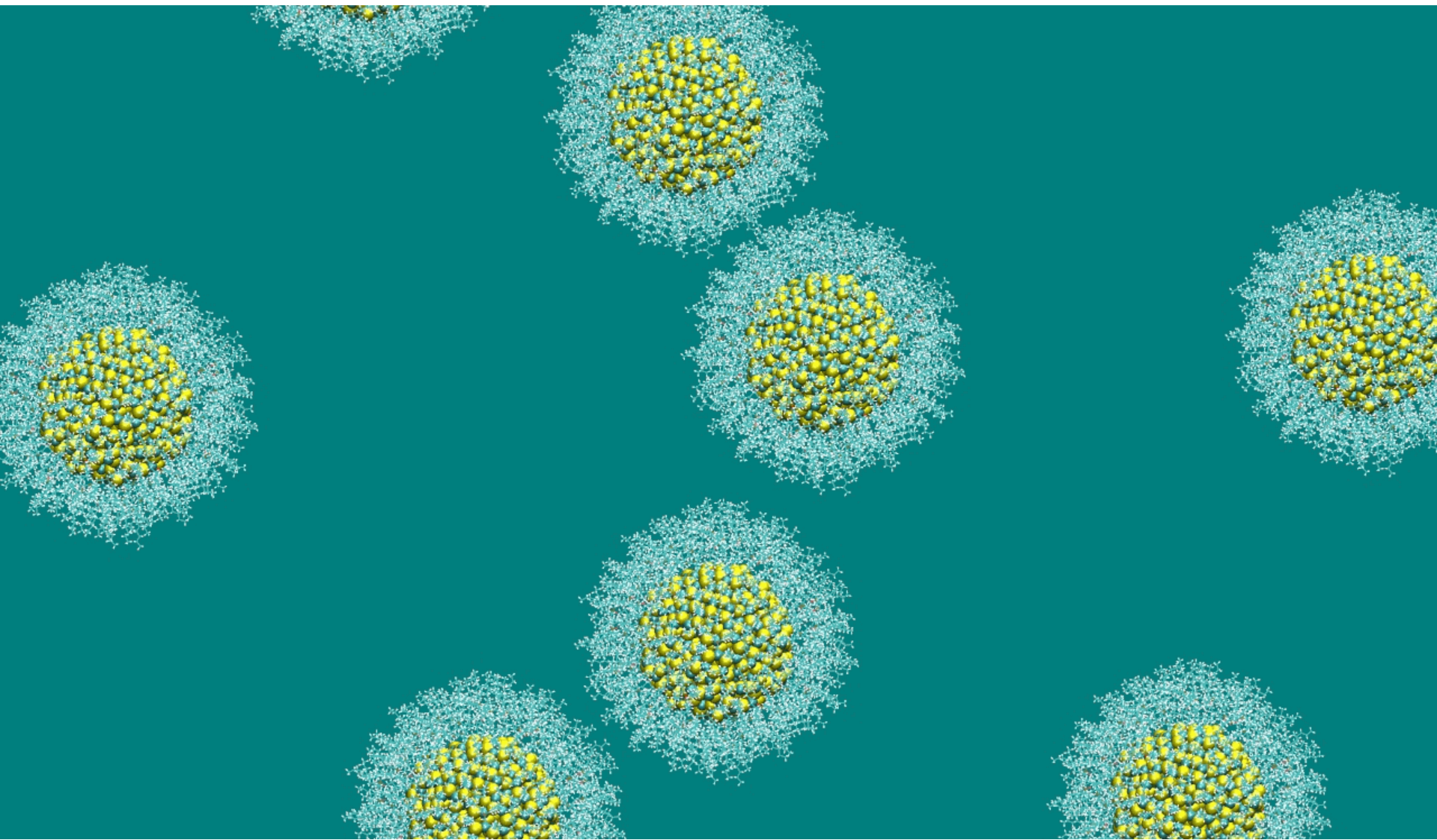
КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ – НОВЫЙ КЛАСС ЛЮМИНОФОРОВ

1. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ
2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АКТИВАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
3. СТРУКТУРА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ИХ ЛИГАНДНОЙ ОБОЛОЧКИ
4. ЗАКОНЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК?

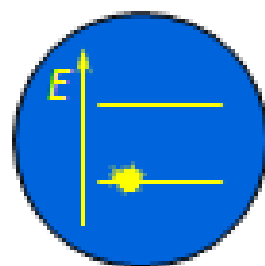
*ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУДАЮЩЕГО СВЕТА
СООТНОШЕНИЕ КЕННАРДА-СТЕПАНОВА И ЗАКОН ВАВИЛОВА-ЛЁВШИНА
«МЕРЦАЮЩАЯ» ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
МНОГОЭКСПОНЕНЦИАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
МНОГОЭКСИТОННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ*

5. КЛАСТЕРЫ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
6. ПРИЛОЖЕНИЯ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

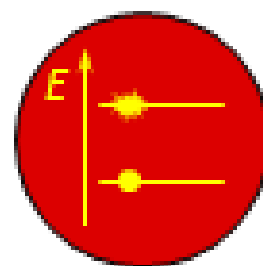
**При добавлении метанола или ацетонитрила в коллоидный раствор
квантовых точек размером 2-5 нм
в хлороформе образуются нанокластеры размером 100 нм,
состоящие из $10^3 - 10^4$ отдельных наночастиц.**



Фёрстеровский резонансный перенос энергии



Донор

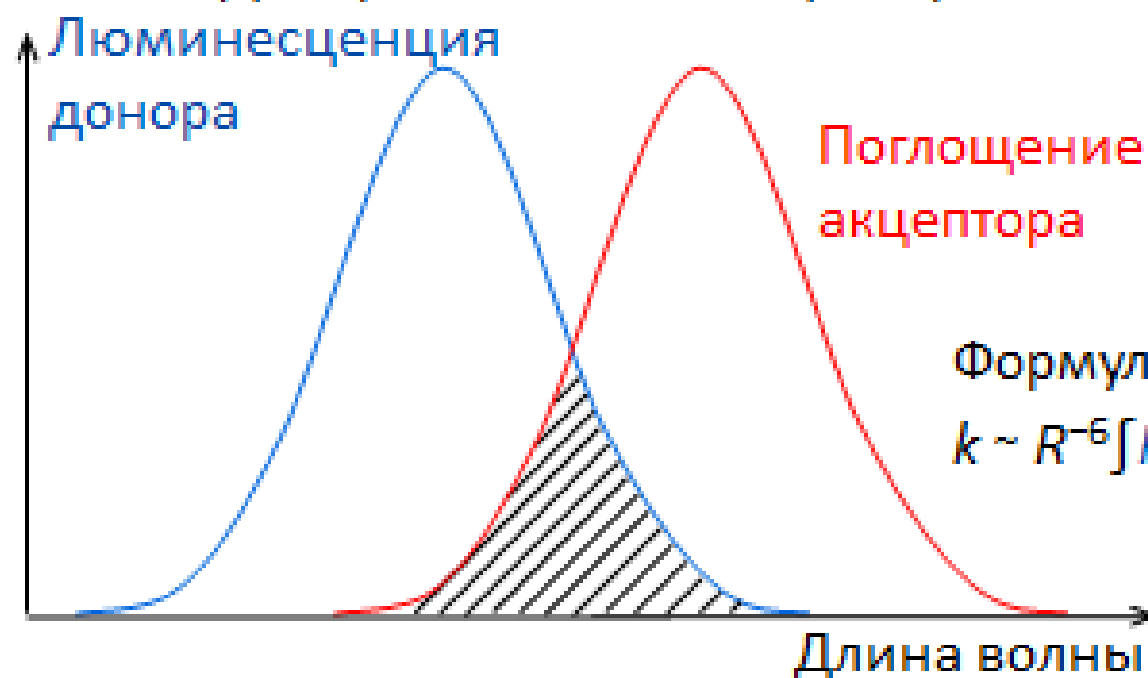


Акцептор

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{U}_{12}$$

Люминесценция
донора

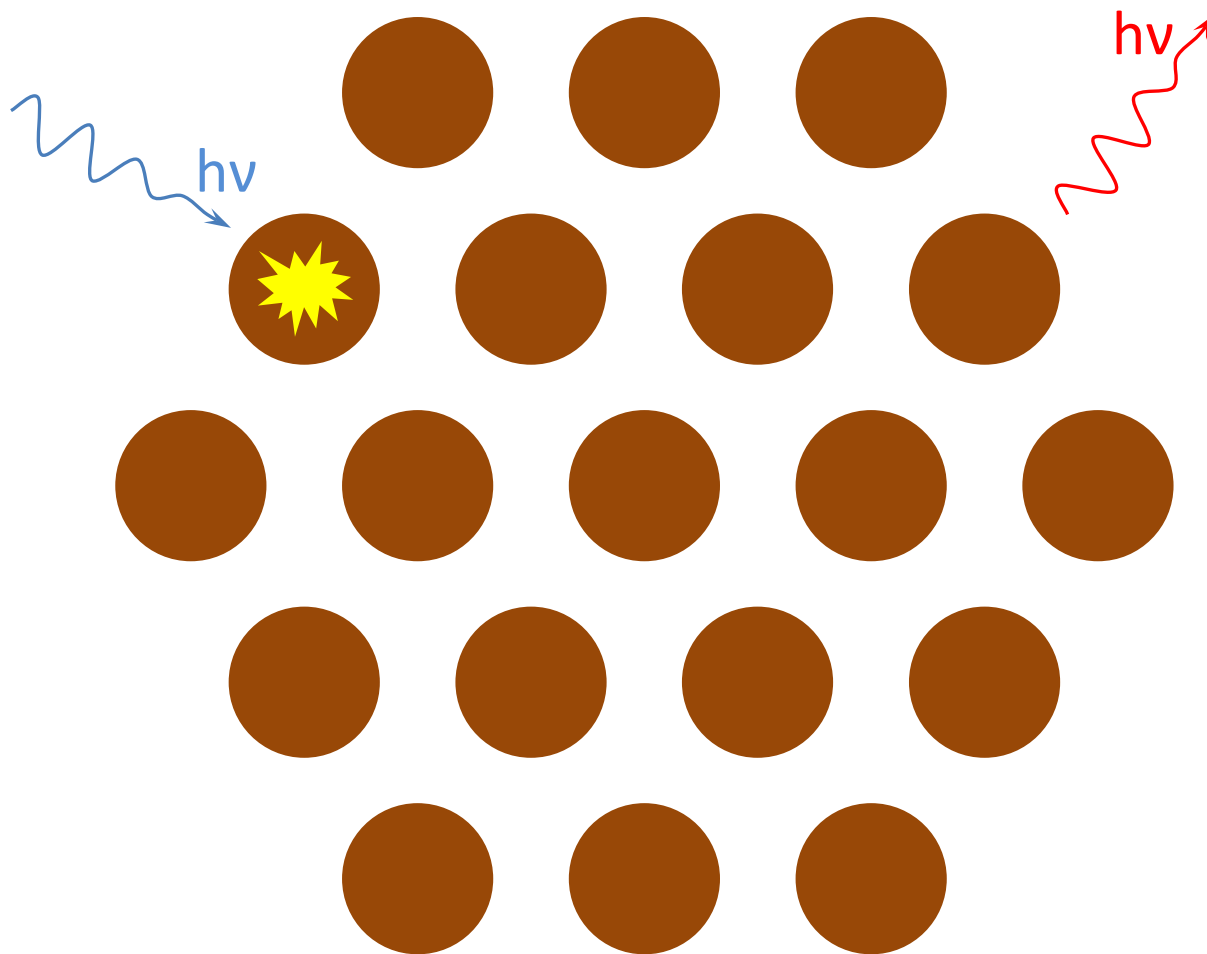
Поглощение
акцептора



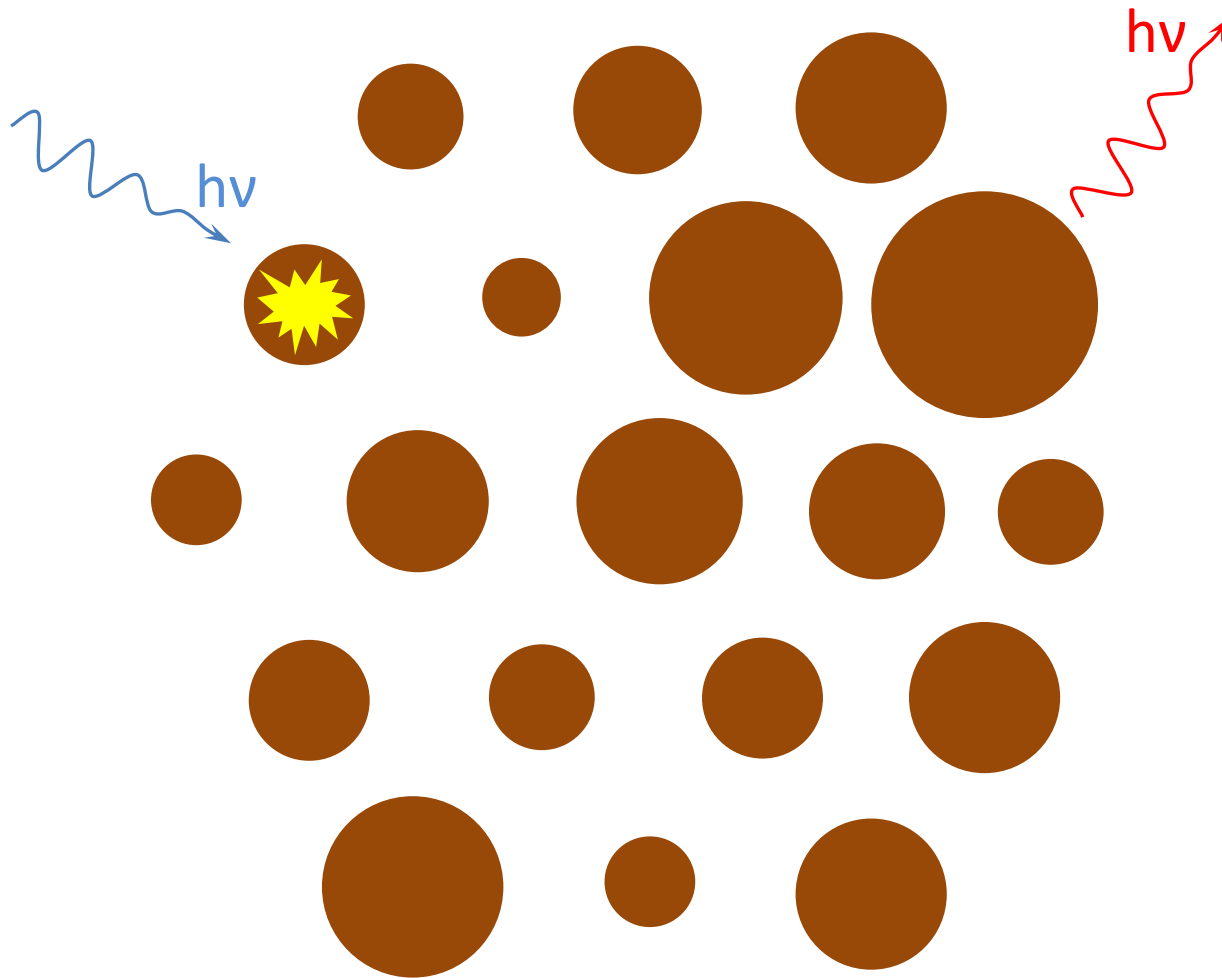
Формула Фёрстера:

$$k \sim R^{-6} \int F_{\text{донор}}(\lambda) \epsilon_{\text{акцептор}}(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

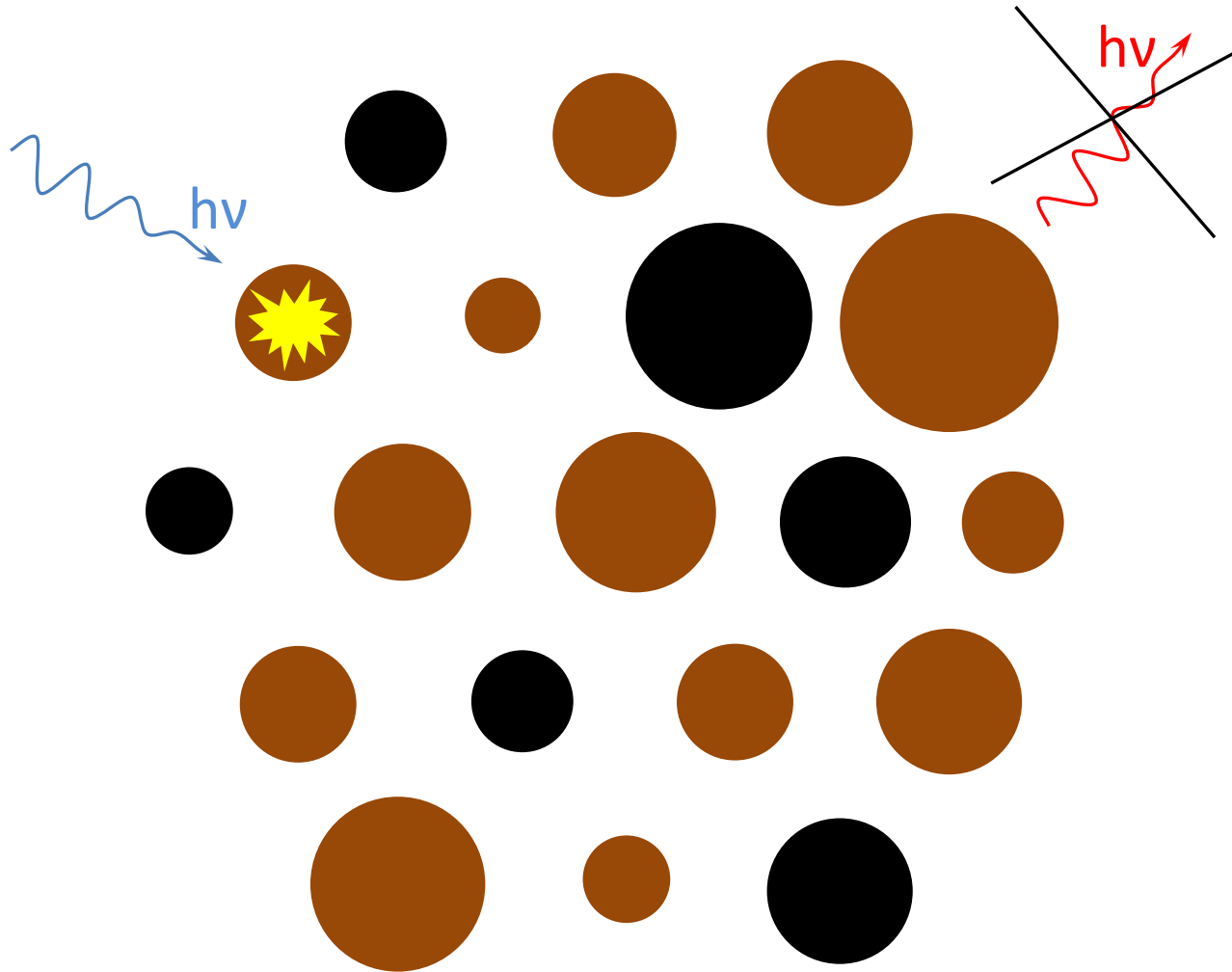
FRET в агрегатах квантовых точек



Неоднородность свойств ККТ



Мерцающая люминесценция (блинкинг)



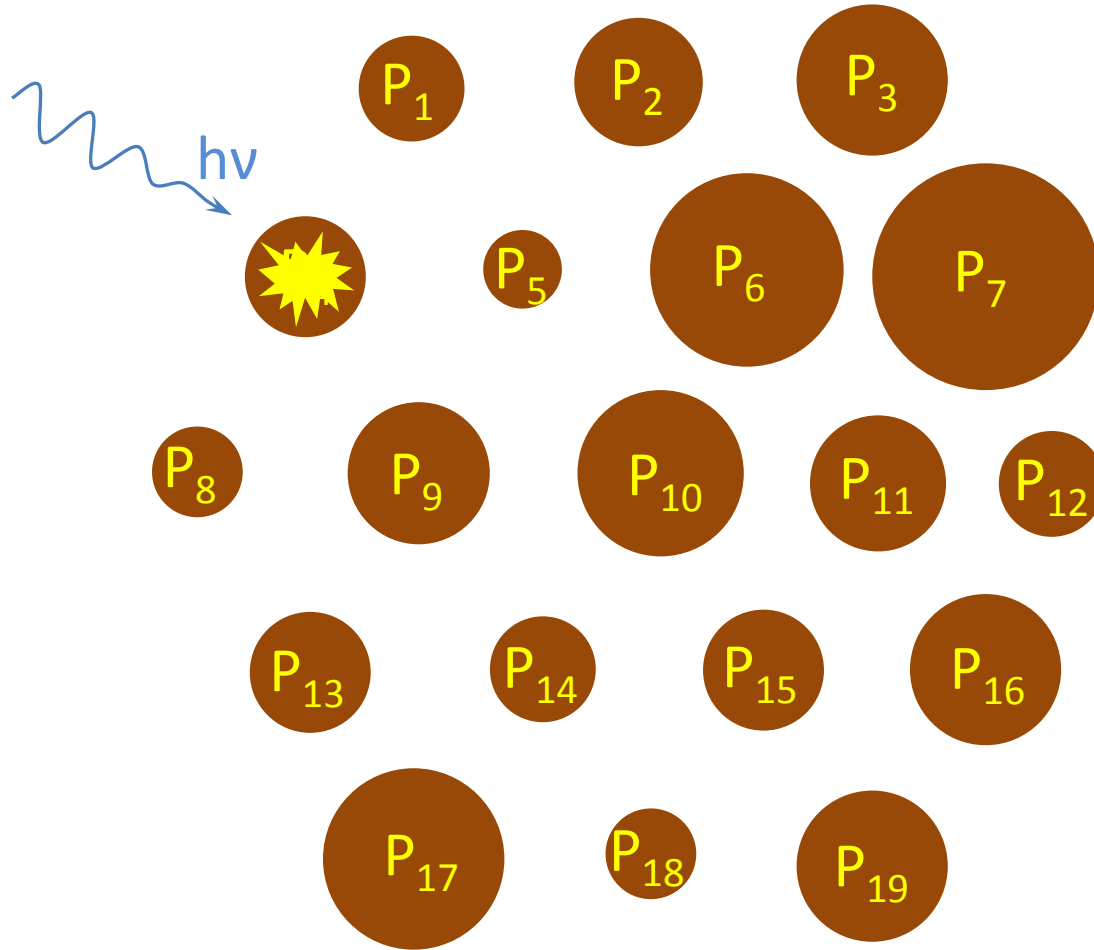
Модель

$$\begin{cases} \tau \mathbf{d}p_i/\mathbf{d}t = -p_i + \sum_j (f_a a_{ji} \theta_j p_j - a_{ij} \theta_j p_i), & i = 1, \dots, n \\ p_i(0) = f_a \theta_i, & i = 1, \dots, n \end{cases}$$

$$a_{ij} = N_{\text{eff}} \tau \omega_{ij}$$

$$\omega_{ij} = \omega_0 \exp \left(- \frac{(\nu_{0j} - \nu_{0i} + \Delta \nu)^2 - \Delta \nu^2}{4 \delta \nu^2} \right)$$

Согласованность спектров поглощения и люминесценции



Распределение
Больцмана:

$$P_i \sim e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

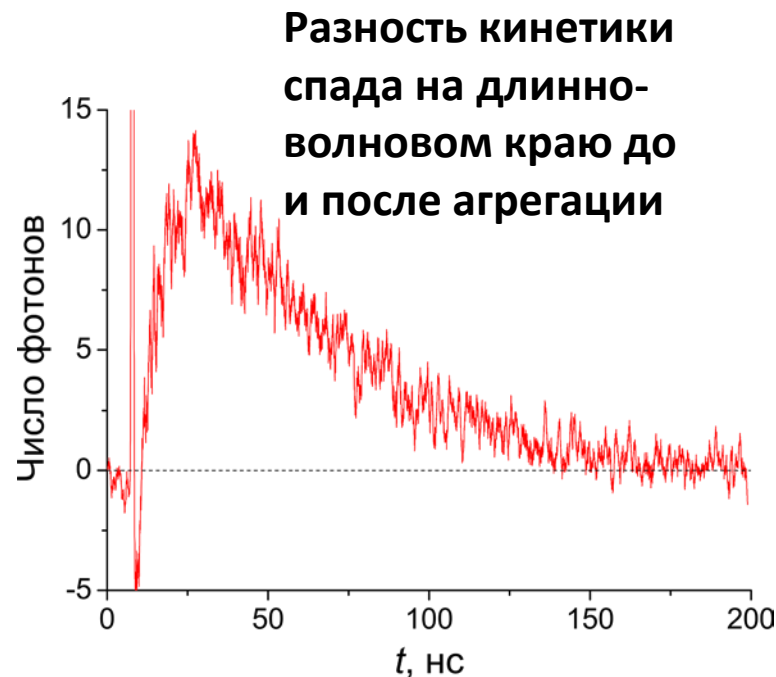
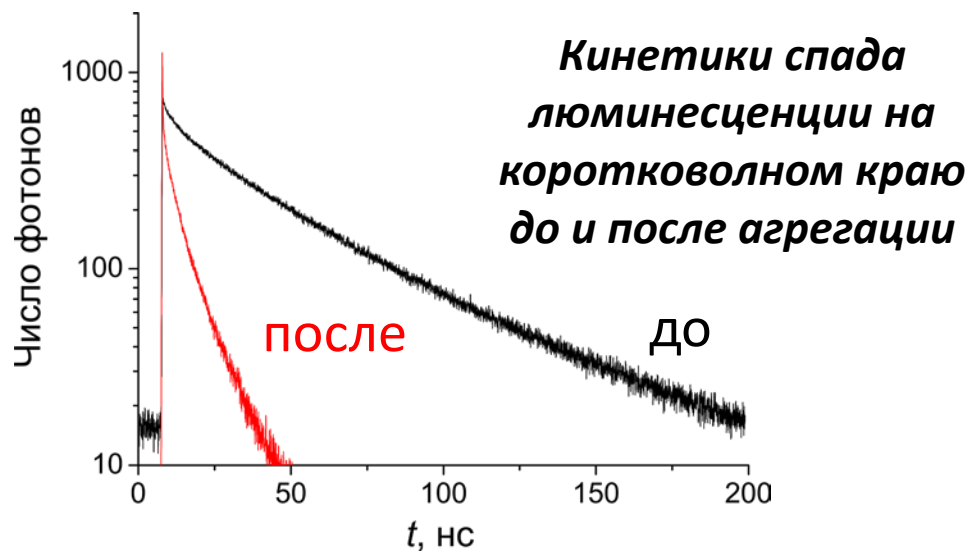
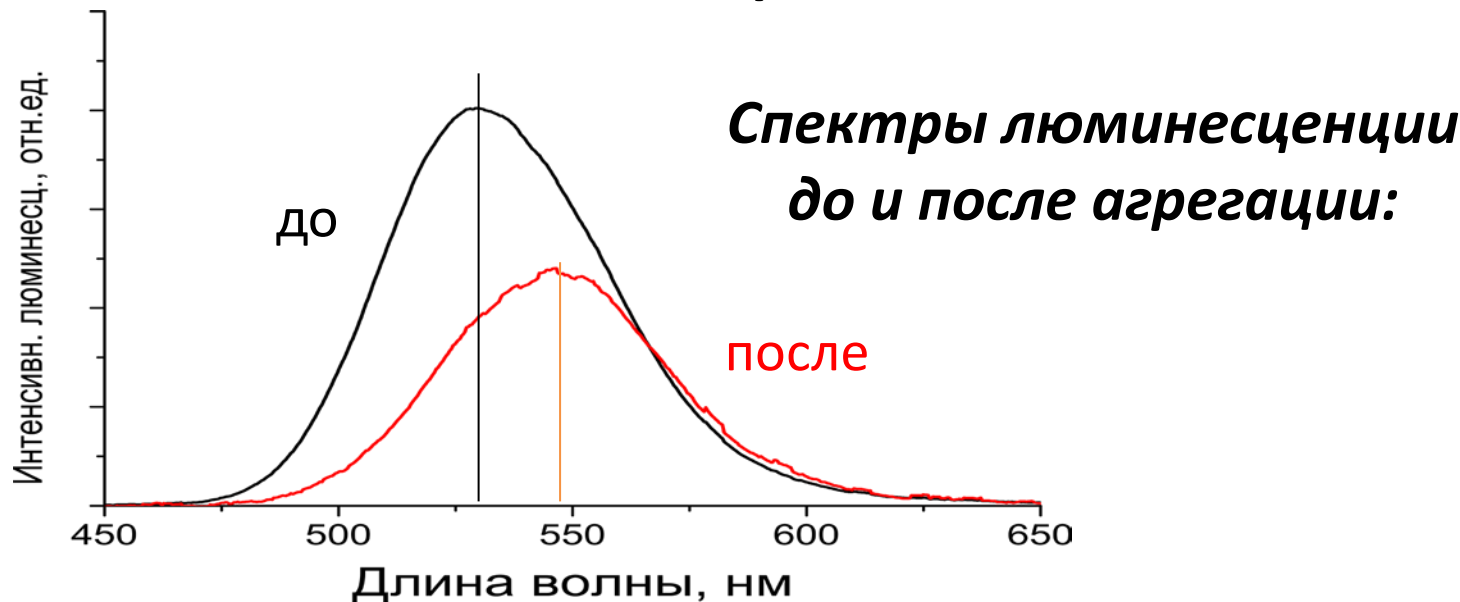
Аналитические решения

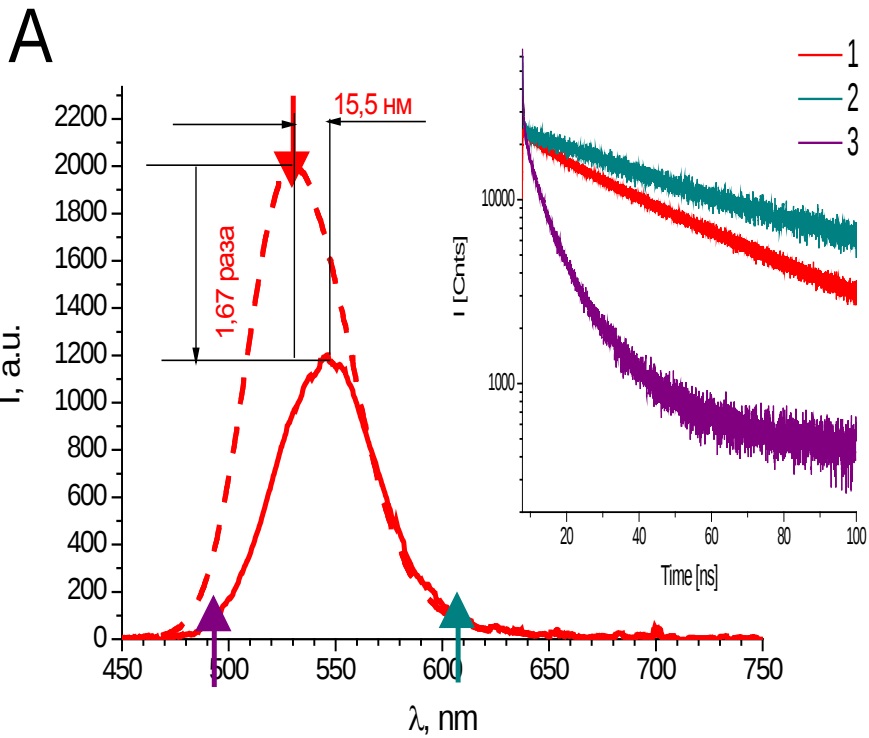
$$\frac{\text{Стоксов сдвиг кластера}}{\text{Стоксов сдвиг в свободном состоянии}} = 1 + \alpha \left(\frac{\text{Неоднородное уширение}}{\text{Однородное уширение}} \right)^2$$

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{при отсутствии блинкинга} \\ 0.5 & \text{при сильном блинкинге} \end{cases}$$

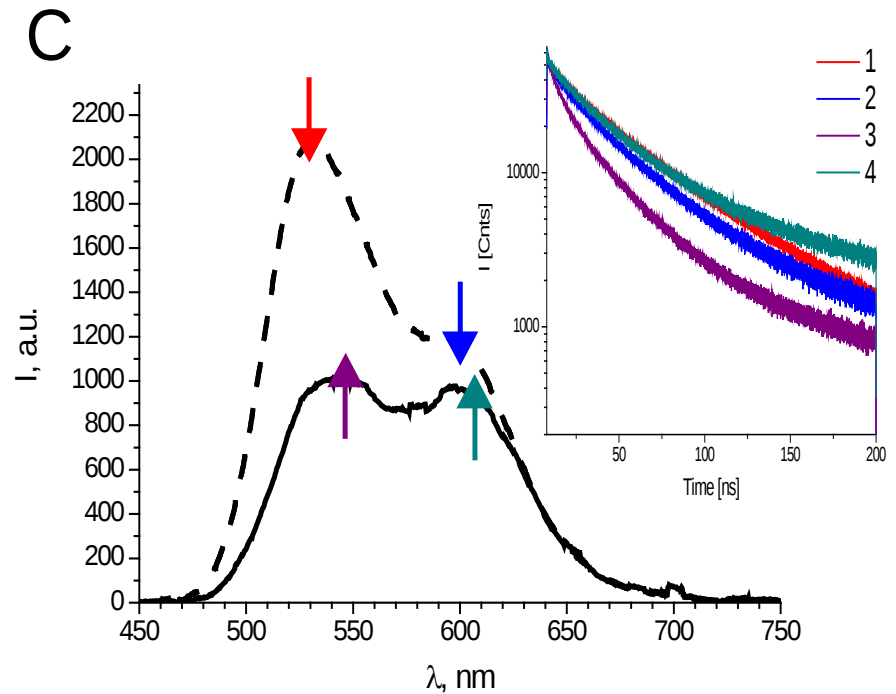
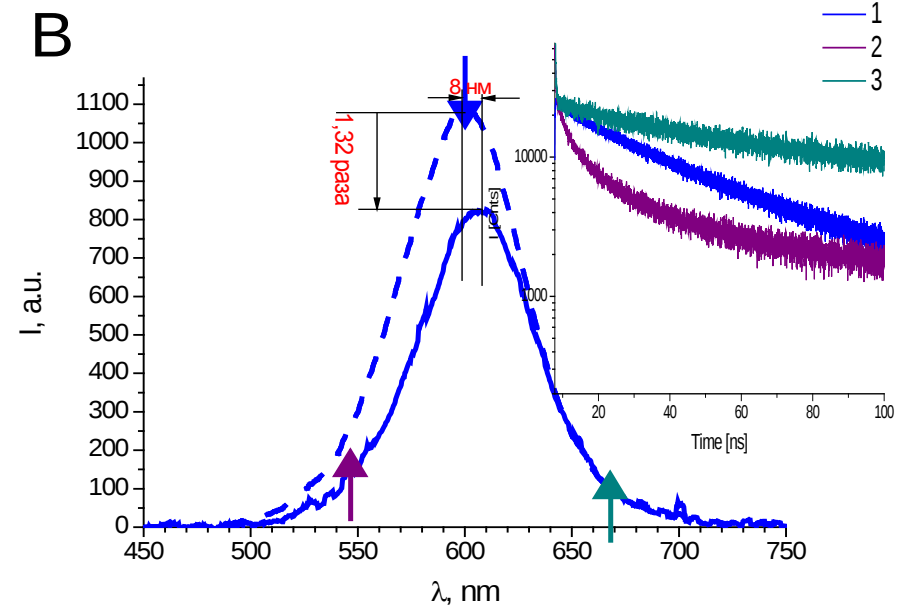
$$\frac{\text{Квантовый выход кластера}}{\text{Квантовый в свободном состоянии}} = \frac{1}{1 + (\text{доля тёмных}) \times (\text{скорость } a_0)}$$

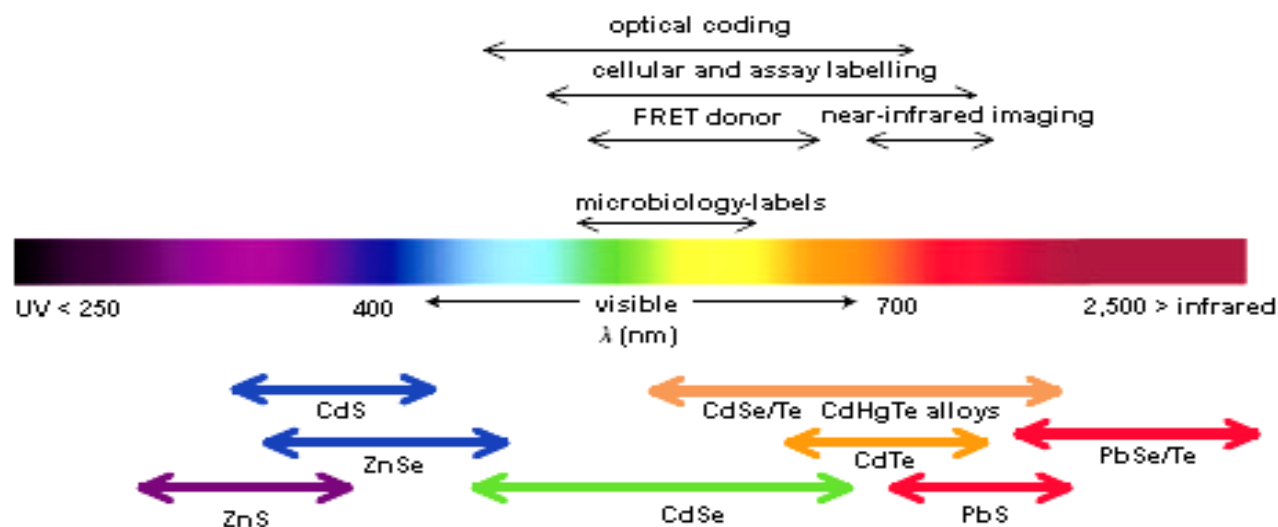
FRET в нанокластерах InP@ZnS $d=2$ нм





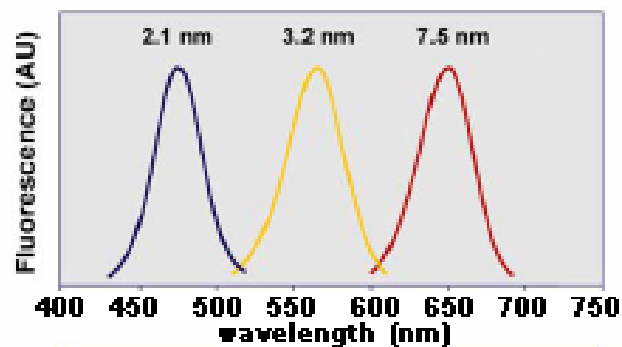
Кластеры квантовых точек «ядро-оболочка» InP@ZnS
A - средний размер InP-ядер 1,8 нм
B - средний размер InP-ядер 2,9 нм
C – смесевой кластер A+B



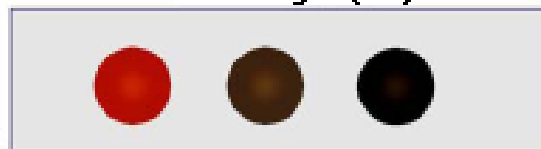
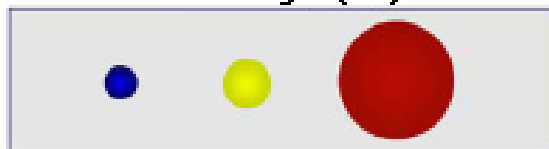
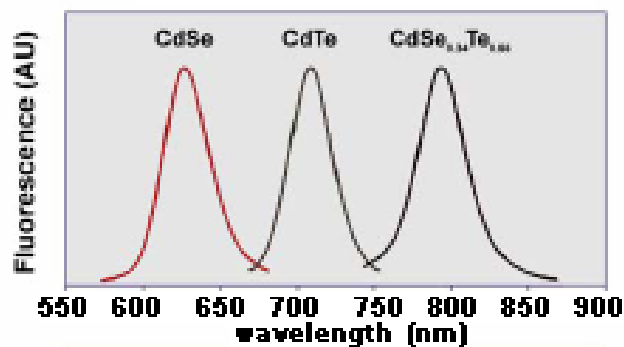


Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы (CdSe, CdTe, Si, C, TiO₂ и т.д.), обладают необходимыми для биомедицины оптическими и физико-химическими свойствами (спектральный диапазон, высокий квантовый выход, гидрофильность, устойчивость к агрегации и т.д.)

Quantum Dot Size

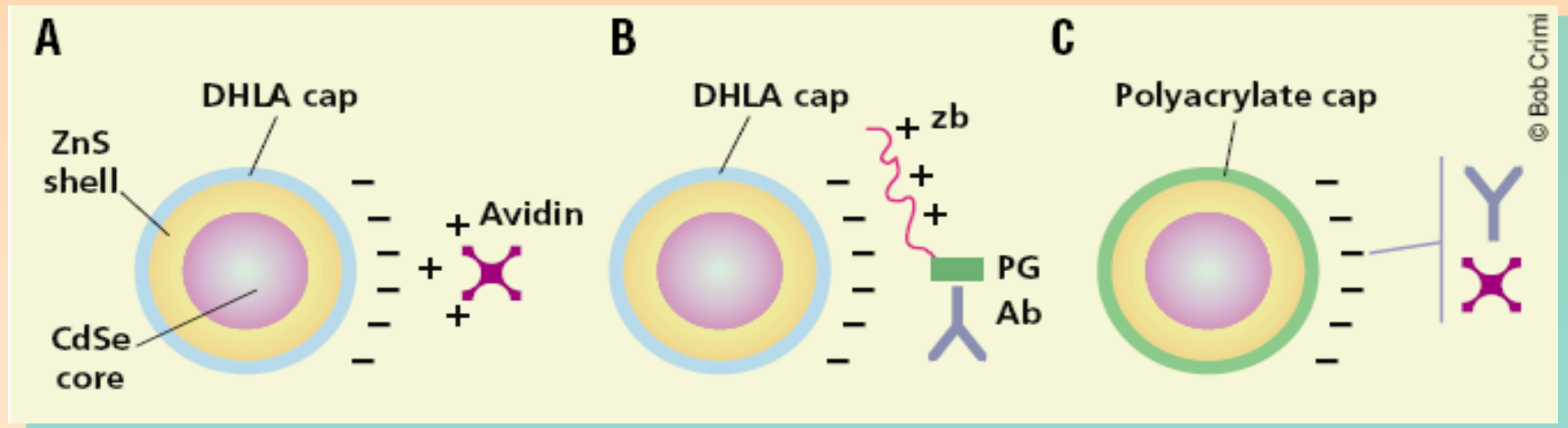


Quantum Dot Composition



Разработка методов конъюгации QDs с биологическими лигандами:

- биоконъюгация с антителами и рекомбинантными протеинами для направленной доставки к клеткам-мишеням;
- биоконъюгация с нуклеиновыми кислотами

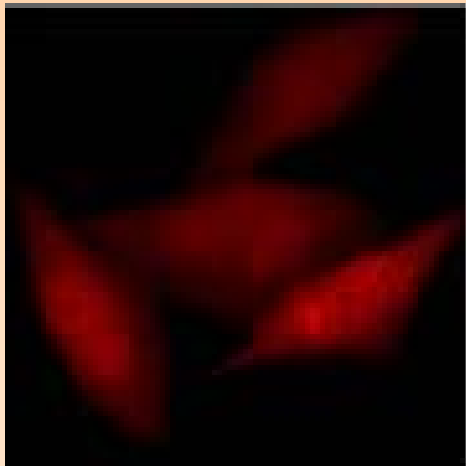


DHLA – дигидролипоевая кислота

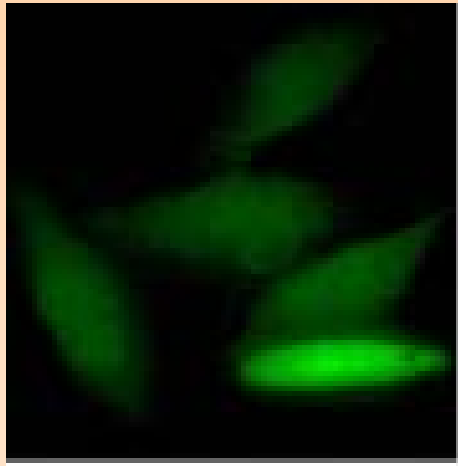
Jovin T.M. Nature biotechnology, 2003

Электростатическое взаимодействие (A) – прямое,
(B) – посредством мостика из leucine zipper-пептида.
Ковалентная связь Ab и других белков с капсулой (C).

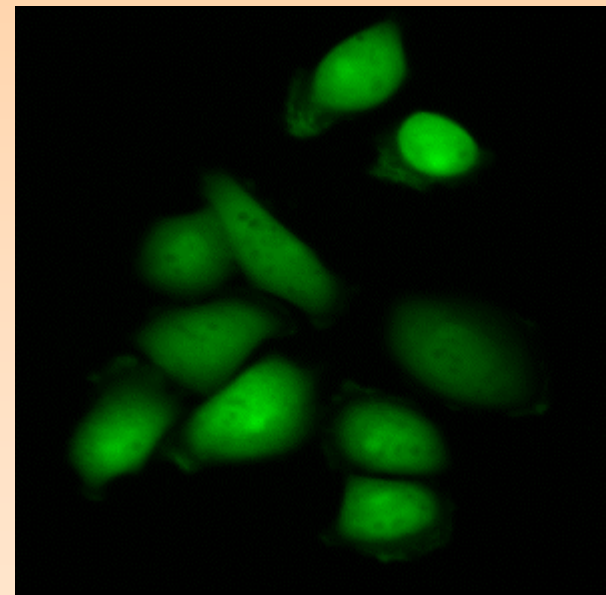
Разработка методики получения флуоресцентных белков, конъюгированных с антителами и рекомбинантными протеинами на их основе, для направленной доставки к клеткам-мишеням



RFP

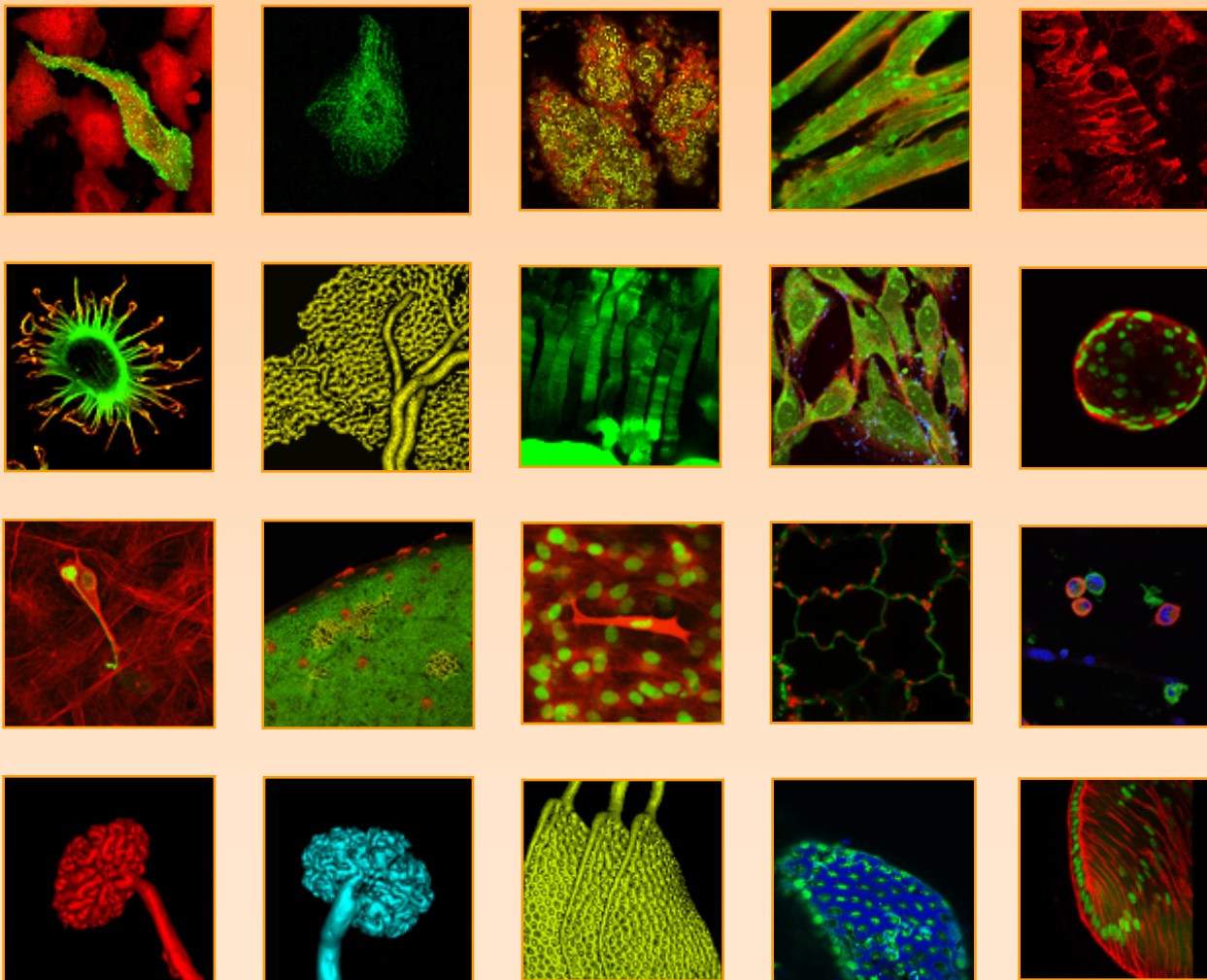


GSP



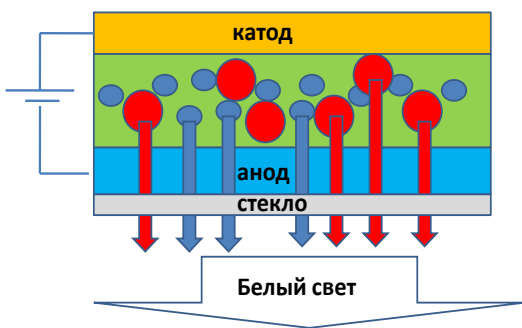
Glinskii, A.B., et al. 2003

Исследование биологических свойств полученных комплексов на клеточных культурах

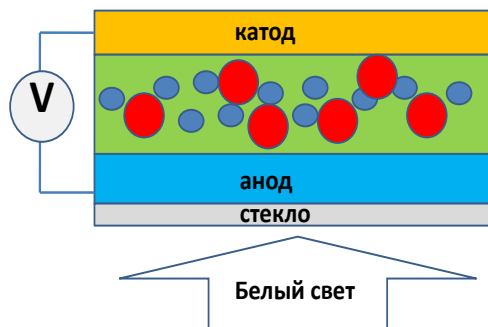


Квантовые точки в фотовольтаических и электролюминесцентных устройствах

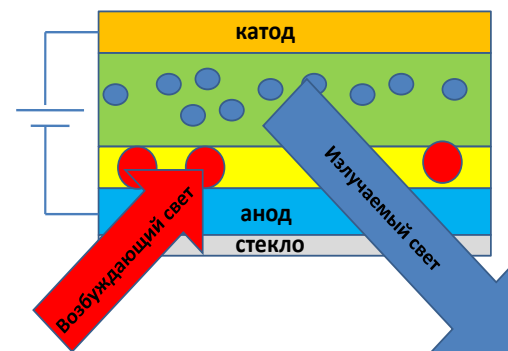
● 6 nm $\lambda=600$ nm
● 2 nm $\lambda=450$ nm



● 6 nm $\lambda=600$ nm
● 2 nm $\lambda=450$ nm



● 6 nm $\lambda=600$ nm
● 2 nm $\lambda=450$ nm

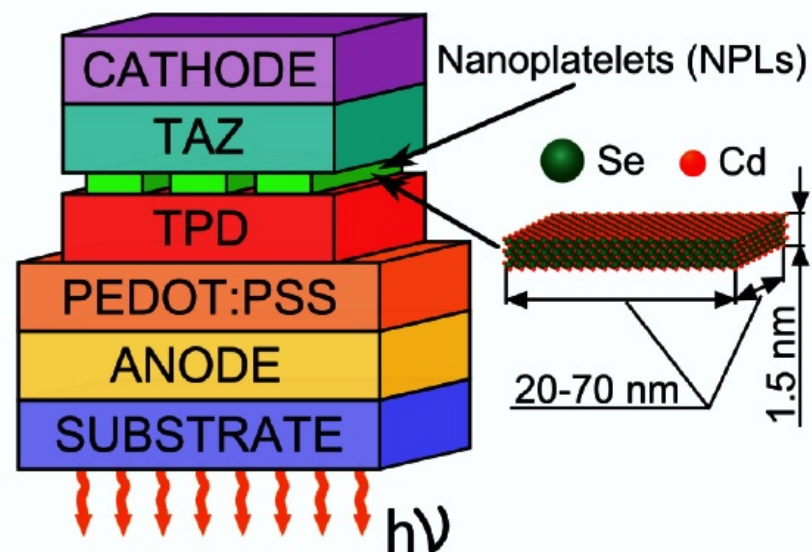
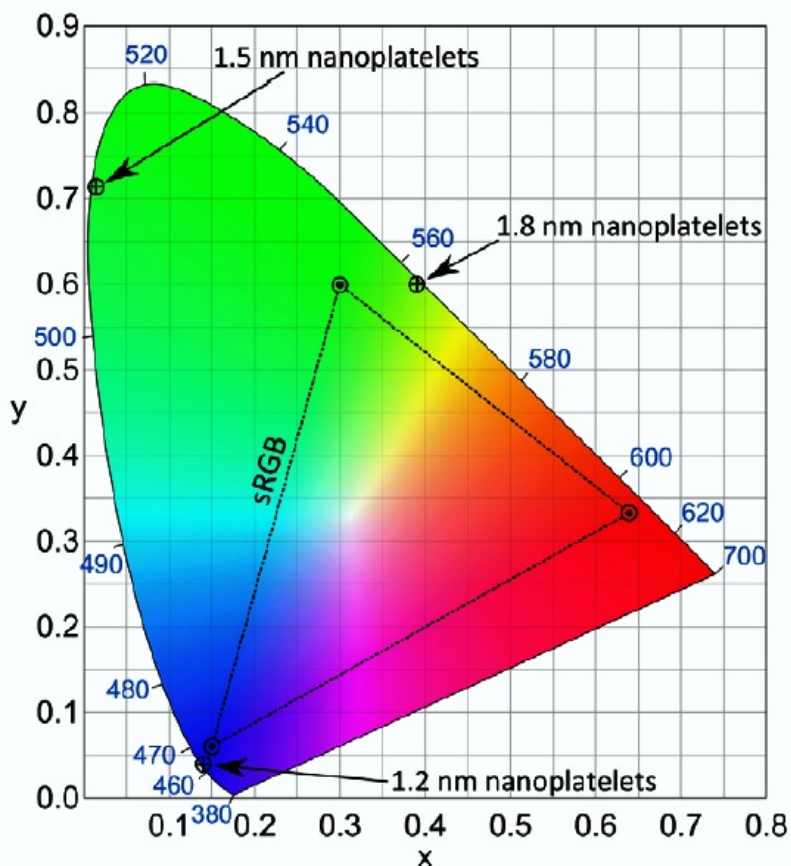


QD-OLED

QD-PV-cell

QD-Up-Con

Впервые создан гибридный органический светоизлучающий диод, использующий в качестве активного светоизлучающего элемента безоболочечные коллоидные полупроводниковые 2D квантовые точки. Уникальность результата заключается в использовании наночастиц, не имеющих широкозонной оболочки. С использованием такого класса нанобъектов, в которых ярко выражен эффект гигантской силы осциллятора перехода, возможно изготовить высокоэффективные источники света, излучающие в различных областях видимого спектра, в том числе и в синей области высокой спектральной чистоты цвета; это особенно важно в рамках дисплейных приложений. (А.Г.Витухновский)



Коллоидные квантовые точки – полупроводниковые нанокристаллы размером 2-10 нм, состоящие из 10^3 – 10^5 атомов, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов CdSe, покрытые монослоем стабилизатора

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коллоидные квантовые точки – новый класс люминофоров, по своим люминесцентным свойствам существенно отличаются от молекулярных люминофоров, имеют перспективы для практического применения в фотонике, наноэлектронике и биомедицинской диагностике.

Спасибо за внимание



Sergei Brichkin



Sergej Tovstun



Vladimir Gak



Alexander Nevidimov



Maxim Spirin

*Лаборатория фотоники наноразмерных систем
ИПХФ РАН в Черноголовке*