

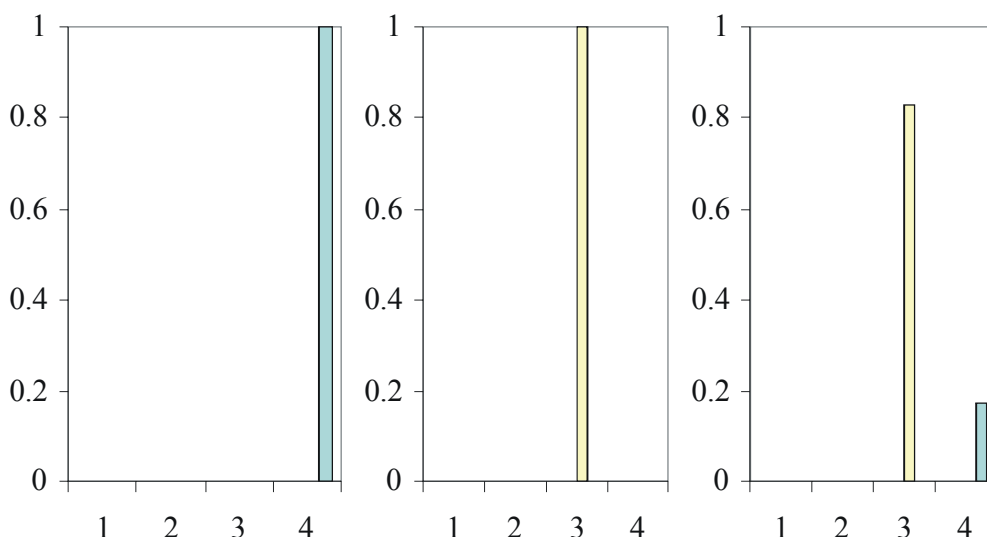


Рис.4 Результаты стимуляции алгоритма Дойча – Йоса для сбалансированной функции.
Справа – исходное состояние, по центру – идеальное состояние,
слева – конечное состояние с учетом релаксации

элементы не будут получены, воплотить в жизнь алгоритмы вроде алгоритма Шора или Гровера будет весьма сложно.

Литература

1. *Deutsch D. and Jozsa R.* Rapid Proc. R. Soc. London *A439* (1992) 553–558.
2. *Shor P.* SIAM J. Comput. 26 (1997) 1484–1509.
3. *Grover L. K.* Proc. 28th Annual ACM Symposium on the Theory of Computing (STOC), May (1996) 212–219.
4. *Jelezko F., Gaebel T., Popa I., Gruber A., Wrachtrup J.* Coherent oscillations in a single electron spin at room temperature.

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

А. А. Яровой

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наметился устойчивый интерес к разработке функциональных гетероструктур на основе полупроводниковых нанокристаллов (НК) и органических молекул, в которых реализуются фотоиндуцированное разделение заряда [1] или направленный перенос энергии [2], что представляет интерес для разработки функциональных устройств в нанотехнологиях. В данной работе излагаются принципы формирования в жидких растворах композитов на основе полупроводниковых НК

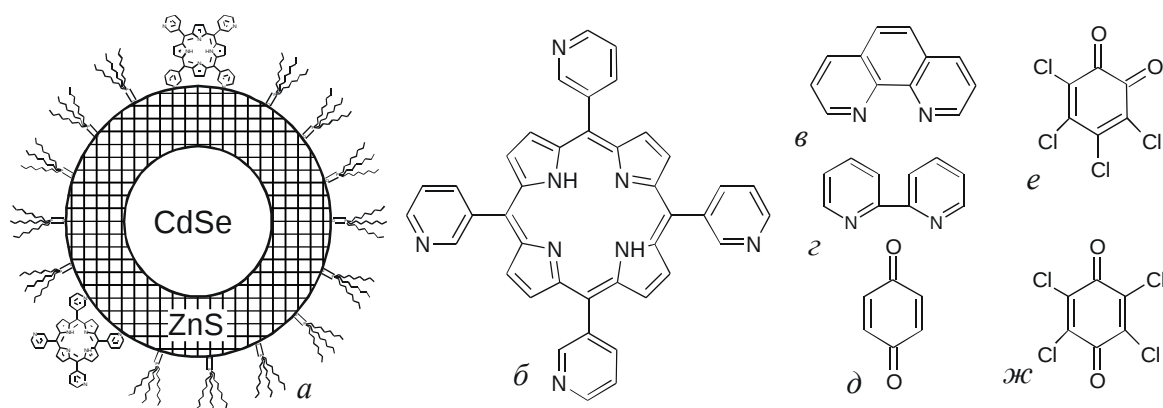


Рис. 1. Объекты исследования: *a* – гетероструктура «нанокристалл-порфирин», *б* – тетра-(*m*-пиридил)-порфирин, *в* – 1,10-фенантролин, *г* – 2,2'-дипиридин, *д* – 1,4-бензохинон (1,4-BQ), *е* – тетра-хлоро-1,2-бензохинон (tCl-1,2-BQ), *ж* – тетра-хлоро-1,4-бензохинон (tCl-1,4-BQ)

CdSe/ZnS и CdSe, поверхностно активированных органическими компонентами (рис.1), а также рассматриваются возможные пути и механизмы релаксационных процессов в таких объектах.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах по титрованию НК Catskill Green (CdSe/ZnS, $d = 2.4$ нм, 2 монослоя ZnS) в толуоле при 295 К молекулами тетра-(*m*-пиридил)-порфирина ($H_2P(m-Pyr)_4$), фенантролина и дипиридина образо-

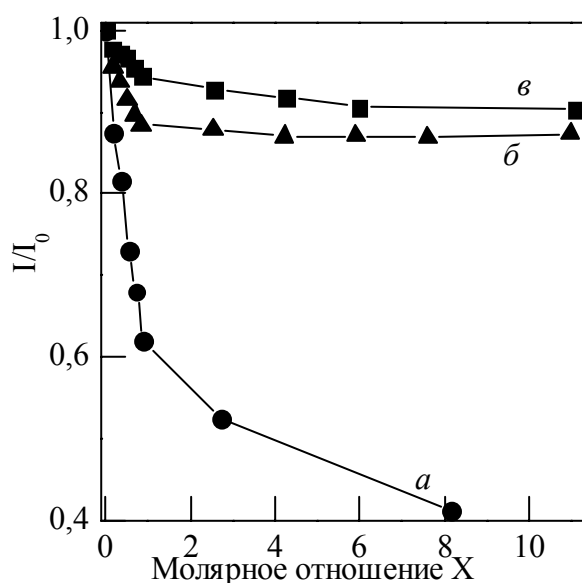


Рис. 2. Зависимость интенсивности ФЛ НК Catskill Green от молярного отношения лиганда в толуоле при 295 К:

a – тетра-(*m*-пиридил)-порфирин,
б – 1,10-фенантролин, *в* – 2,2'-дипиридин

вание композитов «НК-органический лиганд» реализуется за счет координационной связи между атомами Zn НК и периферическими атомами N органической компоненты. Формирование таких композитов проявляется в тушении фотолюминесценции (ФЛ) НК при увеличении молярного отношения $X = C_{\text{лиганд}}/C_{\text{НК}}$. Как видно из рис. 2, в случае фенантролина и дипиридина ход кривых тушения ФЛ (I/I_0) НК примерно одинаков (при $X=11$ значения I/I_0 составляют 0.87-0.90), тогда как в случае $H_2P(m-Pyr)_4$ тушение ФЛ НК сильнее (при $X=8$ $I/I_0=0.4$).

Различия в тушащем действии фотолюминесценции наночастиц молекулами порфирина по сравне-

нию с молекулами фенантролина и дипиридина объясняются несколькими причинами: 1) в молекуле порфирина вращение мезо-пиридильных колец относительно одиночной С–С связи при расстоянии между атомами N в соседних пиридильных кольцах $r=10\text{\AA}$ обеспечивает реальное двухточечное взаимодействие с поверхностью НК; 2) в случае молекул фенантролина и дипиридина расстояние между соседними атомами азота существенно меньше, что по геометрическим соображениям (учет расстояния между соседними атомами Zn в поверхностном монослое ZnS) может не обеспечить двухточечного взаимодействия этих лигандов с поверхностью НК. Тушение ФЛ НК во всех исследованных системах можно связать с возмущающим действием «якорных» групп лигандов на свойства поверхностных состояний НК, влияющих на безызлучательную дезактивацию делокализованных экситонов в НК.

Для изучения закономерностей релаксационных процессов в гетерогенных нанокompозитах, в которых возможно тушение фотолюминесценции НК по механизму фотоиндуцированного переноса электрона на лиганд, в данной работе были исследованы системы на основе НК Aloe Green (CdSe, $d=2,6\text{ нм}$) и ряда хинонов (см. *рис. 1*). Молекулы хинона и его производные характеризуются низкими потенциалами восстановления (например, для молекулы 1,4-BQ $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.45\text{ В}$ [3]) и используются как эффективные акцепторы электрона. Выбор НК Aloe Green в качестве донорной компоненты обусловлен тем, что данный НК не имеет поверхностных монослоев ZnS. Поэтому возможный фотоиндуцированный пере-

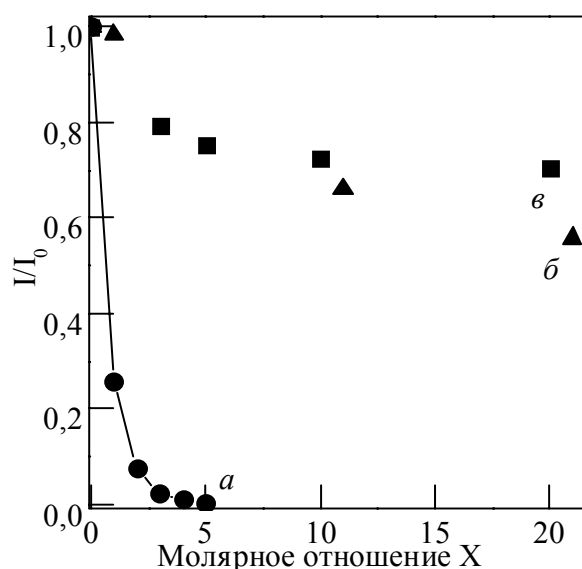


Рис. 3. Зависимость интенсивности ФЛ НК Aloe Green от молярного отношения акцептора в толуоле при 295 К: а – tCl-1,2-BQ, б – tCl-1,4-BQ, в – 1,4-BQ

нос электрона из зоны проводимости НК на низшие вакантные молекулярные орбитали (НВМО) хинона будет происходить напрямую без участия ZnS, создающего потенциальный барьер для такого процесса.

При добавлении возрастающего количества хинона в раствор НК в толуоле наблюдалось падение интенсивности фотолюминесценции НК. При этом положение и форма спектров фотолюминесценции и поглощения НК не изменялись. Как видно из *рис. 3*, наиболее сильное тушение фотолюминесценции наблюдается при титрова-

нии НК молекулами tCl-1,2-BQ (кривая *a*), тогда как в случае 1,4-BQ и tCl-1,4-BQ (зависимости *б* и *в*) это тушение значительно слабее. Так, при молярном отношении $X=20$, значение I/I_0 составляет 0.7 для 1,4-BQ, 0.55 для tCl-1,4-BQ и ≤ 0.01 для tCl-1,2-BQ. Введение атомов хлора в молекулу 1,4-BQ усиливает ее электроноакцепторные свойства [3]. Этим можно объяснить большее тушение в случае tCl-1,4-BQ по сравнению с 1,4-BQ. Существенное возрастание тушения фотolumинесценции в случае можно связать с тем, что в этой молекуле атомы кислорода находятся в соседних положениях, что также приводит к усилению электроноакцепторных свойств. Кроме того для молекулы tCl-1,2-BQ возможно двухточечное взаимодействие с поверхностью НК, т.е. константа связывания молекул tCl-1,2-BQ с НК больше, чем для tCl-1,4-BQ. Для выяснения возможных путей релаксации возбужденных состояний в нанокompозите «НК - tCl-1,2-BQ» были проведены измерения кинетик затухания фотolumинесценции НК. Кинетика затухания ФЛ НК носила неэкспоненциальный характер, что обусловлено как дисперсией по размерам, так и внутренними свойствами НК (наличие поверхностных ловушек) [4]). В таблице представлены результаты измерений, проведенных при различных молярных отношениях в толуоле при 295 К, аппроксимированных в виде суммы трех экспонент.

Полученные результаты показывают, что при увеличении молярного отношения X наблюдается сокращение всех трех компонент времен затухания. При этом сокращение среднего времени жизни ФЛ гораздо меньше по сравнению с падением интенсивности ФЛ при одних и тех же значениях молярного отношения $X = C_{\text{хинон}}/C_{\text{НК}}$. Это позволяет сделать вывод о том, что в системе «НК-хинон» фотоиндуцированный перенос электрона на хинон может происходить с верхних энергетических уровней зоны проводимости НК, конкурируя с электронной релаксацией в нижнее состояние. Данные фемтосекундной абсорбционной спектроскопии показывают [6], что такой перенос $\text{CdSe} \rightarrow 1,4\text{-BQ}$ реализуется за времена 200-400 фс. Наблюдаемую ФЛ НК в наносекундном диапазоне времен обычно относят к радиационной электроно-дырочной рекомбинации из нижнего состояния зоны проводимости или из близко расположенного состояния поверхностной ловушки (shallow trap) [5].

Таблица 1

Параметры компонент затухания фотolumинесценции НК Aloe Green

X	$\langle \tau \rangle$	τ_1 , нс	A_1	τ_2 , нс	A_2	τ_3 , нс	A_3
0	31,0	0,67	0,67	7,71	0,169	37,32	0,162
0,5	30,6	0,63	0,704	7,18	0,141	37,01	0,155
1	29,0	0,37	0,778	5,87	0,118	35,62	0,103
2	24,1	0,32	0,900	5,47	0,054	32,40	0,046

Таким образом, в исследованной нами системе «НК – tCl-1,2-BQ» сильное падение интенсивности ФЛ связано с эффективным переносом электрона на хинон, а сравнительно малое падение среднего времени жизни отражает изменение вероятности радиационной электроно-дырочной рекомбинации из нижнего состояния зоны проводимости (или ловушки) за счет возмущающего действия присоединенного лиганда.

Литература

1. *Hagfeldt A., Gratzel M. J.* Molecular Photovoltaics// *Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. p. 269–277.
2. *Clapp A.R., Medintz I.L., Mauro J.M., Fisher B.R., Bawendi M.G., Mattoussi H. J.* Fluorescence Resonance Energy Transfer Between Quantum Dot Donors and Dye-Labeled Protein Acceptors // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. p. 301–310.
3. *Murov S., Carmichael I., Hug G.,* Handbook of Photochemistry / Marcel Dekker. New York, 1993. Second Edition.
4. *Schegel G., Bohnenberger J., Potapova I., Mews A.* Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 88. p.137401-(1-4).
5. *Burda C., Green T.C., Link S., El-Sayed M.A.* Electron Shuttling Across the Interface of CdSe Nanoparticles Monitored by Femtosecond Laser Spectroscopy. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. p.1783–1788.