

УДК 681.586.712:539.1

PACS: 07.07.Df, 07.07.Mp,
81.07.-b, 78.20.-e, 78.67.Hc

Влияние безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения на эффективность люминесцентных сенсоров

С. А. Павлов, А. С. Павлов, Е. Ю. Максимова, А. В. Алексеенко, А. В. Павлов,
А. Д. Зеленская, Е. М. Антипов

Рассмотрены особенности использования квантовых точек на основе полупроводникового коллоидного материала CdSe/CdS/ZnS в качестве фотоактивного компонента для трансдьюсерных слоев люминесцентного сенсора. Установлено, что основным фактором, влияющим на эффективность фотолюминесценции такого слоя является процесс безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, характерного для систем, содержащих высокие концентрации квантовых точек. Рассмотрен существующий формализм FRET и основные особенности измерения квантового выхода в конденсированных люминесцирующих оптических слоях. Обсуждается влияние процессов, протекающих по механизму FRET, на особенности работы чувствительных слоев сенсоров.

Ключевые слова: квантовые точки, FRET, фотолюминесценция, безызлучательный перенос энергии электронного излучения, трансдьюсеры, люминесцентные сенсоры.

Ссылка: Павлов С. А., Павлов А. С., Максимова Е. Ю., Алексеенко А. В., Павлов А. В., Зеленская А. Д., Антипов Е. М. // Прикладная физика. 2019. № 5. С. 37.

Reference: S. A. Pavlov, A. S. Pavlov, E. Yu. Maksimova, A. V. Alekseenko, A. V. Pavlov, A. D. Zelen-skaya, and E. M. Antipov, Prikl. Fiz., No. 5, 37 (2019).

Введение

Люминесцентный сенсор содержит в своем составе трансдьюсерный слой, являющийся источником аналитического сигнала и

содержащий квантовые точки в качестве фотоактивного компонента. Получение такого слоя предусматривает нанесение слоев квантовых точек различными методами на подложки из разных материалов, например, таких как пластины из кварца, кремния, пористых неорганических материалов, а также пористых и непористых полимерных матриц. При этом было установлено, что нанесенные слои существенно отличаются по своим оптическим и люминесцентным свойствам от квантовых точек, находящихся в коллоидной дисперсии. Это обстоятельство представляется важным для конструирования чувствительных элементов люминесцентных сенсоров.

Целью данной работы являлось рассмотрение особенностей использования квантовых точек на основе полупроводникового коллоидного материала CdSe/CdS/ZnS в качестве фотоактивного компонента для трансдьюсерных слоев люминесцентного сенсора.

Павлов Сергей Алексеевич, профессор, д.х.н.
Павлов Алексей Сергеевич, инженер, к.х.н.
Максимова Елена Юрьевна, зав. лаб.
Алексеенко Антон Владимирович, инженер.
Павлов Александр Валерьевич, ассистент.
Зеленская Александра Дмитриевна, техник.
Антипов Евгений Михайлович, профессор,
зав. кафедрой, д.х.н.
РХТУ им. Д. И. Менделеева.
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.
Тел. +7(499) 978-97-18.
E-mail: chemlab.info@yandex.ru,
maksimovalkm@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 15 июля 2019 г.

© Павлов С. А., Павлов А. С., Максимова Е. Ю.,
Алексеенко А. В., Павлов А. В., Зеленская А. Д.,
Антипов Е. М., 2019

Постановка работы

Синтез квантовых точек халькогенидов кадмия и цинка в настоящей работе проводили в обратных мицеллах в некоординирующем высококипящем растворителе по методике, аналогичной приведенной в работе [1].

Слои синтезированных квантовых точек наносили на подложки различными способами. Одним из наиболее технологичных приемов нанесения люминесцирующих слоев является контролируемое испарение растворителя из дисперсии, что приводило к возникновению различных типов самоорганизованных структур на подложке [2, 3]. Формирующиеся структуры имеют ряд физико-оптических особенностей, оказывающих влияние на работу сенсора. Так, в частности, измерение квантового выхода фотолюминесценции в подобного типа структурах показало, что в зависимости от природы подложки и способа нанесения квантовых выход фотолюминесценции может изменяться (уменьшаться) на 25–50 % по сравнению с выходом в разбавленной дисперсии в неполярном растворителе.

Заметное влияние на квантовый выход из слоев оказывает также структура используемой подложки и, в первую очередь, наличие пористости. Так, в случае использования наноструктурированных пористых поверхностей возникает некая гибридная система с рядом отличий в спектрах люминесценции, зависящих от особенностей как пористой структуры, так и концентрации внедренных квантовых точек [4]. Ранее нами были изучены особенности люминесценции полимерных оптических слоев, содержащих квантовые точки, которые были использованы в качестве светоконверсионных материалов [5].

В настоящей работе мы рассмотрим некоторые системы, которые были использованы в качестве чувствительных слоев сенсоров. Далее кратко рассмотрим использованные методы определения квантового выхода в фотолюминесцирующих слоях, содержащих квантовые точки.

Определение квантового выхода

Люминесценцию рассматриваемых слоев квантовых точек изучали с помощью спек-

трофлюоримесра Cary Eclipse (Varian), а измерение полных световых потоков с помощью интегрирующей сферы Opsira UKU315. В общем случае фотолюминесцентный квантовый выход в исследуемом объекте Φ представляет собой отношение числа излученных фотонов к числу падающих. Методики определения квантового выхода описаны в литературе [6]. В настоящей работе следует отметить, что квантовый выход в оптических слоях имеет ряд особенностей, по сравнению с люминесценцией в объеме. Так, квантовый выход люминесцирующего слоя имеющего оптические границы (внешний квантовый выход) может заметно отличаться от квантового выхода люминесценции в разбавленной дисперсии [5, 7]. Учет этого обстоятельства важен в случае использования полимерных слоев, содержащих квантовые точки, в качестве чувствительных слоев. Здесь следует различать внутренний и внешний квантовый выход. Определение внутреннего выхода описано выше. Возникновение внешнего выхода из слоя связано с тем, что часть потока люминесценции испытывает полное отражение и выходит из объема слоя по другому направлению или, если объем имеет правильную форму и гладкие границы, частично остается в нем. Доля потока люминесценции, выходящая через плоскую переднюю поверхность в телесном угле 2π без учета отражения, равна $\alpha = 1 - (1 - 1/n^2)^{1/2}$, где n – коэффициент преломления на границе материал/воздух. Величина α при $n = 1,5$ составляет 0,25, а при $n = 3,5$ только 0,04. Таким образом, яркость люминесценции, наблюдаемой через плоскую границу, уменьшается в n^2 раз.

Следует также отметить, что определенную роль в формировании люминесцентного потока играют эффекты реабсорбции эмитированного излучения, но эти эффекты, как правило, не являются определяющими в рассматриваемых системах. Если на плоскую границу люминесцирующего слоя падает нормально к границе параллельный пучок возбуждающего света с интенсивностью I_0 , то на расстоянии x от поверхности интенсивность люминесценции $I(x)$, возбуждаемой как внешним излучением, так и излучением, испускаемым элементарным объемом dV , равна

$$I(x) dV = Y_0 I_0 e^{-k(x)} dV, \quad (1)$$

где Y_0 – квантовый выход люминесценции в разбавленной дисперсии, $k(x)$ – коэффициент экстинкции возбуждающего света в области его поглощения. При этом суммарная интенсивность люминесценции составит,

$$I_{\text{сумм}}(x) = I(x) + I_1(x), \quad (2)$$

где $I_1(x)$ – интенсивность люминесценции, возбуждаемой вследствие реабсорбции. Расчет $I_1(x)$ дает интегральное уравнение, которое при небольшой реабсорбции вычисляется методом последовательных приближений.

Далее отметим, что основным фактором, оказывающим влияние на эффективность фотолюминесценции квантовых точек в слоях, полученных различными методами, является эффект безызлучательного переноса энергии электронного излучения в концентрированных и самоорганизованных системах (см., например, [8–10]). Ниже рассмотрим основные закономерности этого процесса.

Формализм FRET

Падение квантового выхода люминесценции в концентрированных слоях в настоящее время связывается с возможностью повышения эффективности безызлучательного переноса при увеличении их концентрации. При этом эффективность такого переноса (E), с учетом мультивалентности в таких системах, описывается уравнением

$$E = n_{AD} R_0^6 / (n_{AD} R_0^6 + R^6), \quad (3)$$

где R – расстояние между центрами квантовых точек, являющихся донором и акцептором; R_0 – расстояние Ферстера, т. е. такое расстояние, на котором FRET-эффективность составляет 0,5; n_{AD} – число частиц акцептора на одну частицу донора. Вероятность потери возбуждения из-за безызлучательного переноса может быть выражена в терминах времен жизни возбужденного состояния донора

$$E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D}, \quad (4)$$

где τ_{DA} и τ_D – времена жизни донора и I_{DA} , I_D – интенсивности фотолюминесценции в присутствии и отсутствии акцептора. В ряде случаев

эффективность переноса удобно выразить через скорость резонансного переноса k_T

$$E = \frac{k_T}{k_T + k_D}, \quad (5)$$

где k_D – скорость протекания общих люминесцентных потерь, протекающих как по излучательному (k_{1D}), так и безызлучательному (k_{2D}) механизмам

$$k_D = k_{1D} + k_{2D}. \quad (6)$$

Получив из выражения (3) k_T в явном виде и подставив его в формулы (1) и (2), получим выражение для скорости электронного переноса k_T

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 = \frac{1}{\tau_T}. \quad (7)$$

Далее ферстеровское расстояние R_0 в использованном формализме и упомянутое выше, для каждой донорно-акцепторной пары, может быть определено следующим образом

$$R_0^6 = \frac{9 \ln 10 \mu^2 \varphi_D J}{128 \pi^2 n^4 N_A} \quad (8)$$

где φ_D – квантовый выход флуоресценции донора в отсутствие в системе акцептора; n – коэффициент преломления среды; N_A – число Авогадро; J – интеграл перекрытия; μ^2 – диполь-дипольный ориентационный фактор, в данном случае может быть принят равным 2/3.

Основную роль в процессе ферстеровской передачи энергии играет интеграл спектрального перекрытия полос эмиссии донора и поглощения акцептора J

$$J = \int_0^{\infty} f_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda. \quad (9)$$

Здесь

$$f_D(\lambda) = \frac{F_D(\lambda)}{\int_0^{\infty} F_D(\lambda) d\lambda}, \quad (10)$$

причём $F_D(\lambda)$ – спектр эмиссии донора в шкале длин волн; $f_D(\lambda)$ – спектр донора,

нормированный к 1; $\varepsilon_A(\lambda)$ – молярный коэффициент экстинкции акцептора.

Результаты и обсуждение

В соответствии с описанными выше представлениями, эффект FRET в системе одинаковых квантовых точек обусловлен существованием перекрытия коротковолновой части спектра люминесценции и длинноволнового крыла спектра поглощения экситона Бора. Экспериментальные спектры поглощения и люминесценции использованных квантовых точек приведены на рис. 1. Видно, что эффективное перекрытие спектров экстинкции и люминесценции имеет место в области длинноволнового крыла поглощения экситона Бора и коротковолнового склона пика эмиссии. При этом молярный коэффициент поглощения в максимуме экситонного пика на длине волны 615 нм составляет $150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, а максимум пика люминесценции при этом лежит вблизи 625 нм и ширина пика на полувысоте составляет 35 нм.

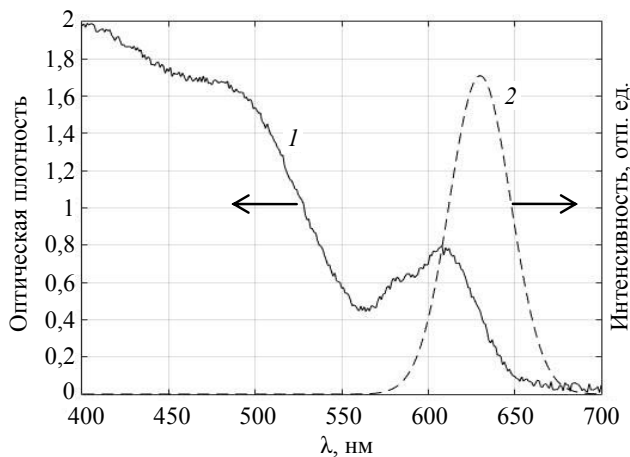


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2) квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в дисперсии в неполярном растворителе (толуол).

Интеграл перекрытия J был рассчитан по формулам (7)–(10) и составил $9,0 \times 10^{15} (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^2)$. Это позволило нам определить ферстеровское расстояние в данной системе примерно равное $R_0 = 6,5 \text{ nm}$. Характеристический размер нанокристалла был оценен по данным работы [11] и составляет $d = 5,2 \text{ nm}$, при этом использованные кванто-

вые точки характеризуются молярным коэффициентом экстинкции $4,8 \times 10^5 (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$, что позволяет получить молярную концентрацию точек в слое. Значение расстояний между нанокристаллами в матрице при концентрации квантовых точек 0,1–10 мг/г составляет от 5 до 50 нм.

Далее рассмотрим применение в качестве чувствительных элементов сенсора тонких полимерных слоев, содержащих квантовые точки в различных концентрациях. При малых концентрациях квантовых точек повышение их концентрации приводит к повышению интенсивности фотолюминесценции, однако при концентрациях, по порядку величины сопоставимых с R_0 , наблюдается падение интенсивности люминесценции и, соответственно, зависимость интенсивности от концентрации носит экстремальный характер. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации использованных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, введенных в полимерную матрицу, приведена на рис. 2.

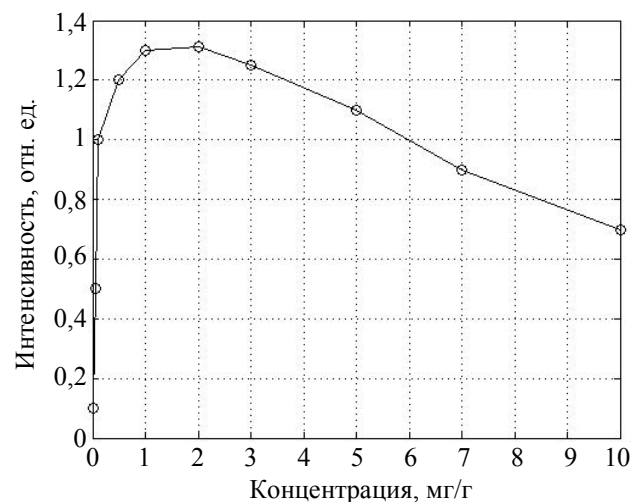


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой интенсивности люминесценции квантовых точек CdSe/CdS/ZnS от их концентрации пленке ПЭВД. Толщина слоя 32 мкм.

Оценка R_0 , проведенная в настоящей работе дала значение 6,5 нм, при этом расстояние между квантовыми точками в области концентраций 1–10 мг/г составляет от 50 до 6 нм. Таким образом, наблюдаемое падение интенсивности люминесценции происходит на расстояниях, приближающихся к R_0 . Отметим, что согласно литературным данным, повышение концентрации квантовых точек типа

CdSe/CdS/ZnS в прозрачных полимерных матрицах до величин, при которых расстояние ними до становится меньших ферсторовского, может приводить к достаточно сильному падению квантового выхода – от 70 % в дисперсии в толуоле до 15 % в конденсированной полимерной пленке [12].

Другим практически важным методом получения чувствительных слоев является нанесение на подложки из кварца или кремния слоя квантовых точек, осажденных из коллоидной дисперсии на подложки из кремния и диоксида кремния. Было установлено [13], что в процессе испарения растворителя квантовые точки упаковываются в дендритоподобные структуры. При этом наблюдается как снижение абсолютной интенсивности, связанное с падением квантового выхода, так и некоторое смещение максимума пика люминесценции в длинноволновую область. Смещение максимума предположительно связано с тем, что эффект FRET определенным образом усиливается разбросом наночастиц по размерам, т. к. разброс определенным образом влияет на интеграл перекрытия [14].

Результаты измерения спектров люминесценции, проведенные в данной работе, приведены на рис. 3.

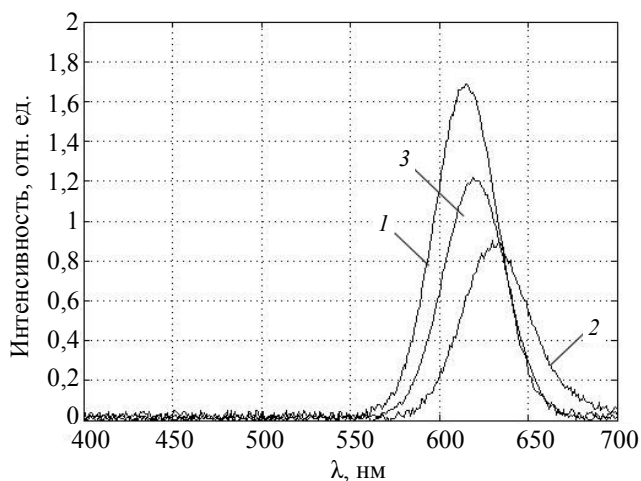


Рис. 3. Спектры люминесценции квантовых точек CdSe/CdS/ZnS: 1 – в коллоидной дисперсии в неполярном растворителе (толуоле); 2 – в слое, осажденном путем упаривания растворителя на непористой кварцевой подложке; 3 – в слое, полученном путем импрегнирования высокопористого SiO₂.

Видно, что на кварцевой подложке снижение квантового выхода в монослое составляет около 50 % по сравнению с разбавленной коллоидной дисперсией. Вместе с тем, мы видим, что в случае введения квантовых точек в микропористую матрицу SiO₂ наблюдается существенно более высокий квантовый выход при той же концентрации квантовых точек. Согласно рассмотренным представлениям этот эффект следует связать с большими расстояниями между квантовыми точками в пористых средах, чем в непористых матрицах или в слоях на непористых подложках. Следует также отметить, что фотоактивный компонент в пористых люминесцирующих слоях оказывается более доступным для молекул аналита.

Заключение

В работе рассмотрены особенности использования квантовых точек на основе полупроводникового коллоидного материала CdSe/CdS/ZnS в качестве фотоактивного компонента для трансдьюсерных слоев люминесцентного сенсора. Показано, что эффективность чувствительного слоя люминесцентного сенсора определяется, в первую очередь, возможностью эффективного протекания процесса безызлучательной передачи энергии электронного излучения, который может существенно снижать квантовый выход фотолюминесценции в слое и тем самым уменьшать чувствительность. Введение квантовых точек в пористые матрицы как неорганические, так и полимерные снижает вероятность этого процесса и увеличивает эффективную чувствительность сенсора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ,

Соглашение о предоставлении субсидии 14.574.21.0185 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57417X0185).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дежуров С. В., Трифонов А. Ю., Ловыгин М. В., Рыбакова А. В., Крыльский Д. В. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5-6. С. 69.
2. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Пушин В. Г., Ремпель А. А. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 1. С. 26.
3. Жуков Н. Д., Крыльский Д. В., Дежуров С. В. // Международный научно-исследовательский журнал. 2019. Т. 80. № 2. С. 7.
4. Мараева Е. В., Тарасов С. А., Михайлов И. И., Мошников В. А., Мусихин С. Ф., Селезнев Б. И., Спивак Ю. М. // Вестник Новгородского Государственного университета. 2016. Т. 98. № 7. С. 37.
5. Павлов С. А., Крикушенко В. В., Антипов Е. М., Воронец Н. Б., Максимова Е. Ю., Шершнева Н. Е., Корякин С. Л. // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. № 2. С. 153.
6. Grabolle M., Speiles M., Lesnyak V., Gaponik N., Eychmuller A., Resch-Genger U. // Anal. Chem. 2009. Vol. 81. No. 15. P. 6285.
7. Иванов Н. А. Люминесценция конденсированных сред. – Иркутск: ИГУ, 2005.
8. Chou K. F., Dennis A. M. // Sensors. 2015. Vol. 15. P. 13288.
9. Clapp A. R., Medintz I. L., Mattoussi H. // Chem-PhysChem. 2006. No. 7. P. 47.
10. Allan G., Delerue C. // Physical Review. B. 2007. Vol. 75. P. 195311-1.
11. William Yu., Lianhua Qu., Wenzhuo Guo, Xiaogang Peng // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. No. 14. P. 2854.
12. Заседателев А. В., Кривенков В. А., Мартынов И. Л. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. № 4. С. 108.
13. Адрианов В. Е., Маслов В. Г., Баранов А. В., Федоров А. В., Артемьев М. В. // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 11. С. 11.
14. Шубина Т. В., Беляев К. Г., Семина М. А., Родина А. В., Головатенко А. А., Топоров А. А., Сорокин С. В., Седов И. В., Давыдов В. Ю., Смирнов А. Н., Копьев П. С., Иванов С. В. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 11. С. 2175.

PACS: 07.07.Df, 07.07.Mp, 81.07.-b,
78.20.-e, 78.67.Hc

Influence of nonradiative energy transfer processes of electronic excitation on the efficiency of sensitive layers of fluorescent sensors

*S. A. Pavlov, A. S. Pavlov, E. Yu. Maksimova, A. V. Alekseenko, A. V. Pavlov,
A. D. Zelenskaya, and E. M. Antipov*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9 Miusskaya sq., Moscow, 125047, Russia
E-mail: chemlab.info@yandex.ru; maksimovalkm@yandex.ru

Received July 15, 2019

The features of the use of quantum dots on the basis of semiconductor colloidal material CdSe/CdS/ZnS as a photoactive component for the transducer layers of the luminescent sensor are considered. It is established that the main factor affecting the efficiency of photoluminescence of such a layer is the process of nonradiative transfer of the electron excitation energy, which is typical for systems containing high concentrations of quantum dots. Reviewed the existing formalism of FRET and the main features of the measurement of the quantum yield in the condensed Liu minastirea optical layers. Discusses the impact of the processes on the mechanism of FRET of the features of the sensitive layers of the sensors.

Keywords: quantum dots, FRET, photoluminescence, nonradiative energy transfer of electron radiation, transducers, luminescent sensors.

REFERENCES

1. S. V. Dezhurov, A. Yu. Trifonov, M. V. Lovygin, A. V. Rybakova, and D. V. Krylsky, *Nanotechnologies in Russia* **11** (5-6), 69 (2016).
2. S. I. Sadvnikov, N. S. Kozhevnikova, V. G. Pushin, and A. A. Rempel, *Inorganic Materials* **48** (1), 21 (2012).
3. N. D. Zhukov, D. V. Krylsky, and S. V. Dezhurov, *International research journal* **80** (2), 7 (2019).
4. E. V. Marayev, A. S. Tarasov, I. I. Mikhailov, V. A. Moshnikov, S. F. Musikhin, B. I. Seleznev, and Yu. M. Spivak, *Vestnik of Novgorod State University* **98** (7), 37 (2016).
5. S. A. Pavlov, V. V. Kriushenko, E. M. Antipov, N. B. Voronet, E. Yu. Maximova, N. E. Serineva, and S. L. Koryakin, *Optics and spectroscopy* **119** (2), 153 (2015).
6. M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmuller, and U. Resch-Genger, *Anal. Chem.* **81** (15), 6285 (2009).
7. N. A. Ivanov, *Luminescence of Condensed Materials* (Irkutsk, IGU, 2005) [in Russian].
8. K. F. Chou and A. M. Dennis, *Sensors*. **15**, 13288 (2015).
9. A. R. Clapp, I. L. Medintz, and H. Mattoussi, *ChemPhysChem.*, No. 7, 47 (2006).
10. G. Allan and C. Delerue, *Physical Review B*. **75**, 195311-1 (2007).
11. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng, *Chem. Mater.* **15** (14), 2854 (2003).
12. A. V. Zasedatelev, V. A. Krivenkov, and I. L. Martynov, *Izvest. Samarskogo Tsentra of the RAS* **15** (4), 108 (2013).
13. V. E. Adrianov, V. G. Maslov, A. V. Baranov, et al., *Journal of Optical Technology* **78** (11), 11 (2011).
14. T. V. Shubina, K. G. Belyaev, M. A. Cemina, et al., *Phys. Solid State* **58** (11), 2175 (2016).