

Влияние фотоиндуцированных процессов на поверхности квантовых точек на эффективность переноса электрона в структурах „Наночастицы TiO₂/Квантовые Точки“

© Е.П. Колесова¹, Ф.М. Сафин¹, В.Г. Маслов¹, Ю.К. Гунько², А.О. Орлова¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Trinity College,
Dublin, Ireland

e-mail: e.p.kolesova@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2019 г.

В окончательной редакции 25.03.2019 г.

Принята к публикации 23.04.2019 г.

Исследовано влияние фотоиндуцированных процессов на поверхности квантовых точек CdSe/ZnS на функциональность гибридных структур наночастицы TiO₂/квантовые точки. Показано, что предварительное облучение квантовых точек позволяет добиться трехкратного увеличения эффективности переноса электрона в таких структурах. Продемонстрировано, что фотоиндуцированные процессы влияют как эффективность безызлучательных процессов в квантовых точках, так и на условия переноса электрона в структурах.

Ключевые слова: полупроводниковые квантовые точки, наночастицы диоксида титана, гибридные структуры, фотоактивация, фотоиндуцированные процессы на поверхности квантовых точек, фотоиндуцированный перенос электрона.

DOI: 10.21883/OS.2019.09.48208.138-19

Введение

Полупроводниковые нанокристаллы АИВVI, и в особенности квантовые точки (КТ) CdSe, на сегодняшний день являются традиционными искусственными неорганическими люминофорами с хорошо изученными оптическими свойствами [1]. Благодаря высокому коэффициенту экстинкции в широком спектральном диапазоне, эффекту размерного квантования и возможности поверхностной модификации КТ нашли широкое применение в качестве донора заряда и энергии в различных областях нанотехнологий [2–4]. Гибридные структуры на основе КТ и наночастиц диоксида титана (НЧ TiO₂) являются перспективной системой для терапии бактериальных инфекций, за счет реализации эффективного переноса электрона от КТ к НЧ TiO₂ данные структуры будут обладать антибактериальной активностью под действием излучения широкого спектрального диапазона. Хорошо известно, что НЧ TiO₂ под действием УФ излучения эффективно генерируют активные формы кислорода (АФК), взаимодействие с которыми приводит к деструкции бактерий [5,6]. УФ излучение, необходимое для активации НЧ TiO₂, обладает стерилизующими свойствами и способно разрушать здоровые клетки человеческого организма наряду с болезнетворными бактериями [7]. Формирование гибридных структур TiO₂/КТ позволит решить эту проблему.

КТ и гибридные структуры на их основе относятся к классу фотоактивируемых систем, функциональность которых напрямую зависит от процессов релаксации

электронного возбуждения в квантовых точках. Квантовые точки, как и другие коллоидные наночастицы, характеризуются большим отношением площади их поверхности к объему. Это приводит к наличию большого числа поверхностных дефектов, которые могут выступать в качестве ловушек (trap states) дырок или электронов и оказывать значительное влияние как на квантовый выход экситонной люминесценции КТ, так и на эффективность передачи энергии или заряда от КТ ко второму компоненту гибридной структуры [8]. Количество поверхностных дефектов может варьироваться в широких пределах при воздействии на КТ поглощаемым ими светом. Процессы фотоиндуцированного изменения состояния поверхности КТ можно разделить на процессы фотоактивации и фотодегradации [9]. Фотоактивация КТ под действием света обусловлена фотокоррозией поверхностных состояний КТ в результате фотоиндуцированного переноса дырки от КТ на поверхностные состояния, обусловленные наличием оборванных химических связей у поверхностных атомов S или Se [10]. Основным механизмом фотодеструкции КТ принято считать фотоиндуцированный перенос электрона от КТ на сорбированные на их поверхности молекулы кислорода с последующим фотоокислением поверхности КТ [11]. Очевидно, что соотношение скоростей этих двух процессов будет определять конечный результат фотоиндуцированного изменения поверхности КТ.

В настоящей работе было исследовано влияние фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ на

функциональность гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$. Для этого были сформированы два типа гибридных структур, в одном из которых КТ предварительно подвергались внешнему излучению. Продемонстрировано, что фотоиндуцированные процессы на поверхности КТ оказывают влияние как на эффективность безызлучательных процессов релаксации возбужденного состояния в КТ, так и на условия переноса электрона от КТ к НЧ TiO_2 . Показано, что предварительное облучение КТ позволяет добиться увеличения эффективности переноса электрона от КТ к НЧ TiO_2 с 23% до 66%.

Материалы и методы

При формировании гибридных структур использовались полупроводниковые квантовые точки CdSe/ZnS , средний диаметр ядра которых составляет 5.5 nm [12]. В качестве второго компонента гибридных структур использовались НЧ TiO_2 с диаметром 2 nm [13]. В результате синтеза поверхность КТ стабилизирована молекулами триоктилфосфиноксида (ТОРО), а НЧ TiO_2 — молекулами олеиновой кислоты.

Гибридные структуры $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ формировались по технологии Ленгмюра-Блоджетт с использованием установки для формирования монослоев наночастиц KN 2002 (KSV NIMA). Гибридные структуры представляют собой один слой КТ и один слой НЧ TiO_2 .

Для исследования влияния фотоиндуцированных процессов в КТ на функциональность гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ был приготовлен предварительно облученный образец. Для этого был сформирован слой КТ, который подвергся продолжительному внешнему воздействию излучения с длиной волны 460 nm. Суммарная доза падающего излучения составила 35 J. После облучения на слой КТ был нанесен слой НЧ TiO_2 .

Кинетика люминесценции КТ в сухом слое до и после облучения, а также в составе гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ исследовалась с использованием лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant).

Эффективность генерации АФК гибридными структурами $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ определялась с помощью химического сенсора *p*-нитрозодиметиланилина (RNO). При взаимодействии сенсора с АФК происходит уменьшение оптической плотности в его полосе поглощения с максимумом 440 nm [14]. Для исследования генерации АФК гибридные структуры наносились на стенки разборной кюветы, внутрь которой помещается раствор сенсора. В качестве референтных образцов использовались слои наночастиц TiO_2 и слои КТ. В качестве источников внешнего излучения использовалась ртутная лампа с выделенной длиной волны излучения 365 nm и светодиод с длиной волны 460 nm.

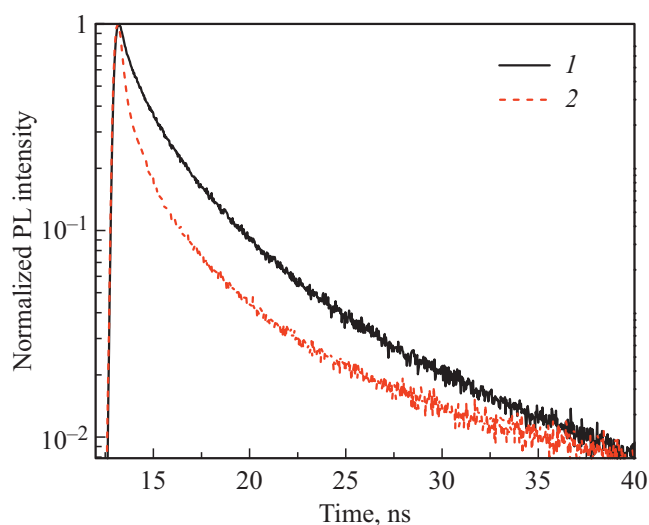


Рис. 1. Кривые затухания люминесценции КТ в сухом слое (1) и в гибридных структурах $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ (2).

Результаты

Для оценки влияния фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ на функциональность гибридных структур на их основе было сформировано два типа гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$. При формировании одного из них слой КТ предварительно подвергался воздействию внешнего излучения, после чего наносился слой НЧ TiO_2 (более подробная информация в разделе Материалы и методы). При формировании второго типа гибридных структур предварительного воздействия света на компоненты структур не проводилось.

Люминесцентные свойства гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$, сформированных без предварительного облучения КТ

Эффективный перенос электрона от КТ к НЧ TiO_2 должен сопровождаться тушением люминесценции КТ в составе гибридных структур за счет появления нового канала релаксации возбуждения в КТ, конкурирующего с их люминесценцией. Тушение люминесценции КТ в составе гибридных структур оценивалось по кинетике люминесценции КТ. На рис. 1 приведены кривые затухания люминесценции КТ в сухом слое и в гибридных структурах $\text{TiO}_2/\text{КТ}$.

В отличие от органических люминофоров большинство КТ характеризуется мультиэкспоненциальным затуханием люминесценции при комнатной температуре [15]. Данное явление связывают с наличием мерцания, или блинкинга (blinking), в результате увеличения эффективности оже-рекомбинаций в КТ при появлении в их ядре дополнительного электрона или дырки и одновременно с наличием поверхностных состояний (trap-states), которые выступают в роли доноров/акцепторов электрона [16].

Кривые затухания люминесценции КТ, приведенные на рис. 1, аппроксимировались трехэкспоненциальной функцией, параметры аппроксимации приведены в табл. 1. В предположении, что излучательная константа КТ одинакова для всего ансамбля КТ, мультиэкспоненциальный характер затухания люминесценции КТ свидетельствует о наличии в ансамбле КТ нескольких фракций с разными скоростями безызлучательной релаксации возбужденного состояния, что приводит к разному времени затухания люминесценции фракций.

Наличие нескольких фракций КТ с различным характерным временем затухания люминесценции делает некорректной оценку тушения люминесценции КТ по следующей формуле:

$$Q = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (1)$$

где τ и τ_0 — характерное время затухания люминесценции люминофора при его взаимодействии с тушителем и в свободном состоянии соответственно.

Формула (1) не применима и к системам, в которых часть люминофора тушится нацело. Более корректным представляется подход, при котором эффективность тушения люминесценции всего ансамбля КТ оценивается по кинетике их люминесценции, но по формуле, аналогичной (1):

$$Q = 1 - \frac{I}{I_0}, \quad (2)$$

где I и I_0 — интенсивность люминесценции люминофора при его взаимодействии с тушителем и в свободном состоянии соответственно.

В интенсивность люминесценции ансамбля аддитивно вносят вклад все люминесцирующие фракции КТ, при этом интенсивность люминесценции i -й фракции КТ пропорциональна концентрации КТ и квантовому выходу люминесценции:

$$I^i \sim C^i \varphi^i \sim A^i \frac{\tau^i}{\tau_r^i}, \quad (3)$$

где C^i — концентрация КТ в i -й фракции, A^i — амплитуда i -й фракции КТ в момент времени $t = 0$, пропорциональна концентрации КТ в i -й фракции, φ^i — квантовый выход люминесценции i -й фракции КТ, τ^i — характерное время затухания i -й фракции КТ, τ_r^i — излучательное время i -й фракции КТ. Предполагается, что спектр поглощения всех фракций КТ в ансамбле одинаков.

С учетом сказанного выше степень тушения люминесценции ансамбля КТ может быть оценена следующим образом:

$$Q = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^k A^i \frac{\tau^i}{\tau_r^i}}{\sum_{i=1}^k A_0^i \frac{\tau_0^i}{\tau_{r0}^i}}. \quad (4)$$

Формула (4) корректна при выполнении следующих условий:

1. Концентрация (общее число) КТ в ансамбле не меняется при введении в систему тушителя.

2. Условия возбуждения и регистрации люминесценции от ансамбля КТ в присутствии тушителя и без одинаковы.

3. Введение тушителя в систему не меняет дозу поглощенного излучения КТ за счет эффекта „внутреннего сита“, обусловленного эффективным поглощением света с данной длиной излучения тушителем.

Оценки, выполненные по формуле (4), продемонстрировали, что тушение люминесценции КТ при формировании гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ составляет 60%. При этом, как видно из табл. 1, в двух фракциях КТ наблюдается не только уменьшение времени затухания люминесценции КТ, но и уменьшение соответствующих амплитуд. Уменьшение амплитуд позволяет сделать вывод о том, что часть КТ в данных фракциях потушилась нацело. Анализ полученных результатов позволяет предположить наличие неоднородности по константе скорости переноса электрона (k_{ET}^i), т.е. скорость переноса электрона для части КТ из этих фракций такова, что этот процесс приводит к тушению люминесценции нацело, для оставшейся части фракции константа оказывается меньше и тушение люминесценции КТ только частичное. Можно сделать вывод, что условия для фотоиндуцированного переноса электрона в одной фракции КТ различны; выявление причины этой неоднородности позволит оптимизировать параметры гибридных структур.

Эффективность фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ

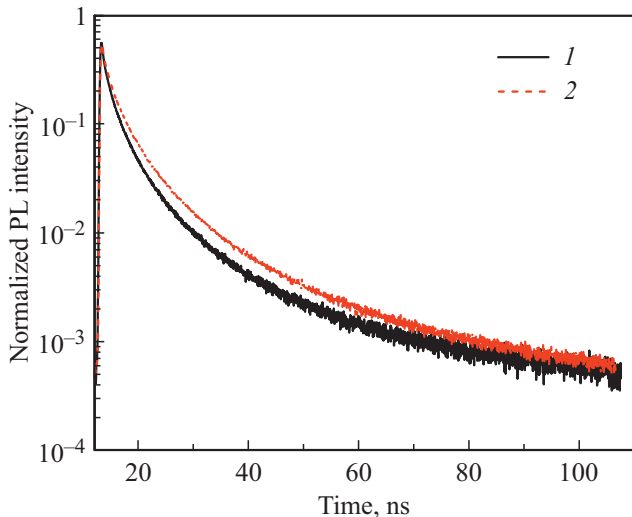
Слой КТ, входящий в состав гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$, был подвергнут воздействию внешнего излучения с длиной волны 460 nm, суммарная падающая доза составила 35 J. Хорошо известно, что при облучении КТ светом, который может эффективно поглощаться данным ансамблем КТ, наблюдается фотохимическое изменение числа поверхностных состояний (trap states) на поверхности КТ или на границе ядро/оболочка КТ [17]. При этом в зависимости от типа КТ, качества поверхности КТ, способа наращивания оболочки, присутствия вблизи КТ акцептора заряда/энергии фотохимическое изменение может происходить с различной скоростью. Наиболее вероятен сценарий, при котором с начала облучения ансамбля КТ на поверхности КТ происходит исчезновение части поверхностных состояний, одновременно с этим происходит формирование новых поверхностных состояний. В зависимости от отношения скоростей этих процессов будет наблюдаться разгорание или тушение люминесценции ансамбля КТ. Эффективность протекания фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ оценивалась по кинетике люминесценции КТ. На рис. 2 приведены кривые затухания люминесценции КТ в сухом слое до и после облучения.

Таблица 1. Параметры аппроксимации затухания люминесценции КТ в сухом слое и в составе гибридных структур TiO₂/КТ: время затухания люминесценции (τ), амплитуда (A) и средневзвешенное время затухания люминесценции всего ансамбля КТ ($\langle\tau\rangle$)

	τ_1 , ns	A_1 , counts	τ_2 , ns	A_2 , counts	τ_3 , ns	A_3 , counts	$\langle\tau\rangle$, ns
КТ	16 ± 1	530 ± 50	4.6 ± 0.5	3700 ± 200	1.5 ± 0.1	4400 ± 300	7.1 ± 0.5
TiO ₂ /КТ	11 ± 1	220 ± 20	2.9 ± 0.3	2100 ± 200	0.8 ± 0.1	4600 ± 300	4.0 ± 0.5

Таблица 2. Параметры аппроксимации затухания люминесценции КТ в сухом слое до и после облучения: время затухания люминесценции (τ), амплитуда (A) и средневзвешенное время затухания люминесценции всего ансамбля КТ ($\langle\tau\rangle$)

	τ_1 , ns	A_1 , counts	τ_2 , ns	A_2 , counts	τ_3 , ns	A_3 , counts	$\langle\tau\rangle$, ns
До облучения	16 ± 1	1700 ± 100	4.4 ± 0.5	12100 ± 500	1.4 ± 0.1	14400 ± 500	6.9 ± 0.5
После облучения	19 ± 1	3200 ± 200	5.5 ± 0.5	18000 ± 500	1.7 ± 0.1	18700 ± 500	9.0 ± 0.5

**Рис. 2.** Кривые затухания люминесценции КТ в сухом слое до (1) и после (2) воздействия внешним излучением с длиной волны 460 nm.

Как видно из рис. 2, облучение слоя КТ приводит к увеличению времени затухания люминесценции КТ, что свидетельствует об уменьшении эффективности безызлучательных процессов в КТ, связанных с наличием поверхностных состояний у КТ. Кривые затухания люминесценции КТ до и после облучения аппроксимировались трехэкспоненциальной функцией, параметры которых приведены в табл. 2.

Согласно многочисленным исследованиям, достаточно большую долю ансамбля КТ составляет так называемая „темная“, не люминесцирующая фракция [18]. Эффективность безызлучательных процессов в этой фракции КТ очень высока, что приводит к полному тушению их люминесценции. Высокая эффективность безызлучательных процессов делает эту фракцию КТ

неэффективными донорами электрона. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, воздействие излучением приводит к увеличению квантового выхода люминесценции не только ранее люминесцировавших КТ, но и КТ, люминесценция которых была потушена за счет эффективных безызлучательных процессов. За счет фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ количество люминесцирующих КТ в ансамбле КТ увеличилось в 1.4 раза.

Эффективность фотоиндуцированного изменения среднего квантового выхода люминесценции ансамбля КТ может быть оценена как:

$$E_{PhPr} = \left| \frac{\sum_{i=1}^k A_i \frac{\tau_i^i}{\tau_i} - 1}{\sum_{i=1}^k A_0 \frac{\tau_0^i}{\tau_0}} \right|, \quad (5)$$

где обозначения аналогичны формулам (3),(4), но при этом предполагается взаимодействие КТ не с тушителем, а с внешним излучением.

Оценки, выполненные по формуле (5), продемонстрировали, что эффективность фотоиндуцированного увеличения квантового выхода люминесценции ансамбля КТ составляет 85%.

Квантовый выход люминесценции КТ пропорционален их излучательной константе и времени затухания люминесценции:

$$\varphi_{QDs} = k_r \cdot \tau. \quad (6)$$

Согласно оценкам, выполненным по формуле (6), средний квантовый выход люминесцирующих фракций ансамбля КТ до облучения составлял 28%, а после увеличился до 36%. При этом квантовый выход люминесценции КТ зависит от соотношения констант скоростей процессов релаксации электронного возбуждения в КТ

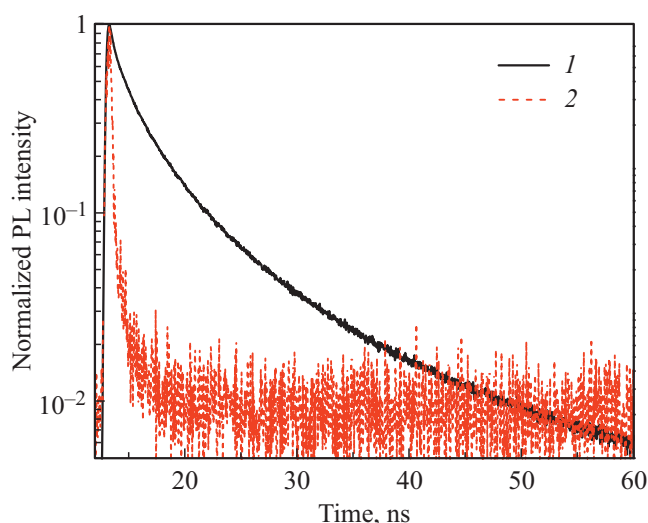


Рис. 3. Кривые затухания люминесценции КТ в сухом слое, подвергшемся облучению до (1) и после (2) формирования гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$.

следующим образом:

$$\Phi_{QDs} = \frac{k_r}{\sum k}, \quad (7)$$

где $\sum k$ — сумма констант скоростей всех каналов релаксации возбужденного состояния в КТ, включая излучательную константу (k_r). Формула (7) позволяет оценивать константу скорости безызлучательных процессов в структурах на основе КТ.

Наши оценки, выполненные по формуле (7) показывают, что подобное увеличение квантового выхода люминесценции КТ возможно при уменьшении безызлучательной константы ансамбля КТ (k_{nr}) с $3.9 \cdot 10^{10}$ до $7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. При неизменной константе скорости переноса электрона данное изменение безызлучательной константы должно сопровождаться увеличением тушения люминесценции КТ в составе гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ с 60 до 99.8%.

Люминесцентные свойства гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$, сформированных на основе КТ, квантовый выход люминесценции которых был увеличен за счет фотоиндуцированных процессов на их поверхности

На предварительно облученный слой КТ, продемонстрировавший эффективное фотоиндуцированное разгорание люминесценции, был нанесен слой НЧ TiO_2 . На рис. 3 приведены кривые затухания люминесценции КТ в слое до и после формирования гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$.

Как видно из рис. 3, при формировании гибридных структур на основе предварительно облученных КТ наблюдается сильное тушение их люминесценции. Кривая затухания люминесценции КТ в составе гибридных

структур (рис. 3, кривая 2) сильно зашумлена. Причиной низкого люминесцентного сигнала может быть эффективное тушение нацело большей части фракций КТ в составе структур, что приводит к резкому уменьшению соотношения сигнал/шум. Учитывая неизменность концентрации КТ в слое и гибридных структурах и одинаковые параметры регистрации, это свидетельствует о наличии эффективного канала тушения люминесценции КТ, которым может выступать перенос электрона от КТ к НЧ TiO_2 в сформированных структурах. В табл. 3 приведены параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ, показанных на рис. 3.

Эффективность тушения люминесценции КТ в гибридных структурах, сформированных на основе предварительно облученных КТ, составила 99.9%. Как видно из данных, приведенных в табл. 3, предварительное облучение КТ приводит к тому, что почти все они при формировании гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ тушатся нацело. Полученные данные позволяют предположить, что фотоиндуцированные процессы на поверхности КТ влияют не только на эффективность безызлучательных процессов в КТ, но и на условия переноса электрона, а именно на величину барьера между донором и акцептором электрона. Возможной причиной наблюдаемого эффекта является фотоиндуцированная десорбция диэлектрического стабилизатора поверхности КТ [19], в данном случае молекул ТРО и олеиновой кислоты, которые выступают в качестве энергетического барьера для переноса электрона в гибридных структурах $\text{TiO}_2/\text{КТ}$. Если рассматривать фотоиндуцированный перенос электрона в качестве единственного канала тушения люминесценции КТ, то наблюдаемое увеличение тушения люминесценции КТ при нанесении НЧ TiO_2 с 60 до 99.9%, согласно оценкам, выполненным по формуле (7) в предположении неизменности безызлучательной константы КТ при формировании структур, должно сопровождаться увеличением константы скорости переноса электрона $3.6 \cdot 10^{10}$ до $4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Проведенный анализ фотоиндуцированного изменения квантового выхода люминесценции КТ в сухом слое и степени тушения люминесценции КТ в составе гибридных структур с НЧ диоксида титана позволяет высказать следующие предположения. В результате фотохимического изменения свойств поверхности КТ происходят сразу несколько процессов, играющих ключевую роль в эффективности переноса электрона от КТ к НЧ TiO_2 . Во-первых, происходит изменение константы скорости переноса электрона. Во-вторых, происходит увеличение числа люминесцирующих КТ. В-третьих, происходит значительное увеличение доли КТ в ансамбле КТ, люминесценция которых в результате взаимодействия с НЧ TiO_2 оказалась потушена нацело. Средняя эффективность переноса электрона от ансамбля КТ к наночастицам TiO_2 пропорциональна эффективности переноса электрона от 1 КТ к 1 НЧ TiO_2 и концентрации люминесцирующих

Таблица 3. Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ в предварительно облученном слое до и после формирования гибридных структур TiO₂/КТ: время затухания люминесценции (τ), амплитуда (A) и средневзвешенное время затухания люминесценции всего ансамбля КТ ($\langle\tau\rangle$)

	τ_1 , ns	A_1 , counts	τ_2 , ns	A_2 , counts	τ_3 , ns	A_3 , counts	$\langle\tau\rangle$, ns
КТ	19 ± 1	3200 ± 200	5.5 ± 0.5	18000 ± 500	1.7 ± 0.1	18700 ± 500	9.0 ± 0.5
TiO ₂ /КТ	5.4 ± 0.5	7 ± 1	1.8 ± 0.2	19 ± 1	0.20 ± 0.02	20 ± 1	3.5 ± 0.2

КТ, которые являются эффективным донором электрона:

$$\langle E_{ET} \rangle \sim E_{ET} \cdot C_{QDs}^{lum} \sim \frac{k_{ET}}{k_r + k_{nr} + k_{ET}} \cdot C_{QDs}^{lum}. \quad (8)$$

Согласно оценкам, выполненным по формуле (8), эффективность переноса электрона в результате фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ должна увеличиться почти в 3 раза.

Оценка влияния фотоиндуцированных процессов в КТ на функциональность гибридных структур TiO₂/КТ

Согласно проведенным в работе оценкам, предварительное облучение КТ приводит к значительно более сильному тушению их люминесценции при формировании гибридных структур TiO₂/КТ. В рамках используемой модели увеличение эффективности тушения люминесценции КТ свидетельствует об увеличении эффективности переноса электрона от КТ к НЧ TiO₂. Однако проведенные оценки не могут выступать в качестве неоспоримого доказательства фотоиндуцированного увеличения эффективности переноса электрона в гибридных структурах TiO₂/КТ. Данное явление должно сопровождаться увеличением эффективности сенсibilизированной генерации активных форм кислорода гибридными структурами TiO₂/КТ. Хорошо известно, что НЧ TiO₂ эффективно генерируют АФК под действием УФ излучения [6]. При этом генерация АФК гибридными структурами под действием видимого излучения однозначно свидетельствует о реализации эффективного переноса электрона.

Для оценки эффективности генерации АФК гибридными структурами использовался химический сенсор *p*-нитрозодиметиланилин (RNO) (методика определения АФК изложена в разделе Материалы и методы). При использовании данного сенсора концентрация АФК, генерируемых гибридными структурами, связана с изменением оптической плотности сенсора на длине волны 440 nm следующим образом:

$$C_{ROS} \sim \Delta D_{RNO}, \quad (9)$$

где C_{ROS} — концентрация генерируемых за определенное время АФК, ΔD_{RNO} — изменение оптической плотности сенсора.

Сенсibilизированная генерация АФК гибридными структурами TiO₂/КТ за счет переноса электрона от КТ к НЧ TiO₂ определяется как

$$C_{ROS}^{sens} \sim C_{RNO} \cdot W^{rad} \cdot D_{QD}(\lambda_{rad}) \cdot E_{ET} \cdot C_{TiO_2} \cdot E_{TiO_2}^{ROS}, \quad (10)$$

где C_{RNO} — концентрация сенсора, w^{rad} — доза внешнего излучения, $D_{QD}(\lambda)$ — оптическая плотность слоя КТ на длине волны внешнего излучения, E_{ET} — эффективность переноса электрона от КТ к НЧ TiO₂, C_{TiO_2} — поверхностная концентрация НЧ TiO₂ в структурах, $E_{TiO_2}^{ROS}$ — эффективность генерации АФК наночастицами TiO₂.

В случае использования одного источника внешнего излучения, одинаковых параметров сформированных структур (поверхностная концентрация КТ и НЧ TiO₂), одинаковых концентраций молекул воды и кислорода в ближайшем окружении гибридных структур и одинаковой концентрации сенсора фотоиндуцированное изменение относительной эффективности переноса электрона в гибридных структурах может быть легко оценено как

$$\frac{E'_{ET}}{E_{ET}} = \frac{\Delta D'_{RNO}}{\Delta D_{RNO}}, \quad (11)$$

где E'_{ET} и E_{ET} — эффективность переноса электрона в гибридных структурах TiO₂/КТ с предварительным облучением слоя КТ и без соответственно, а $\Delta E'_{RNO}$ и ΔD_{RNO} — изменение оптической плотности сенсора в присутствии данных образцов.

На рис. 4 представлена зависимость изменения оптической плотности сенсора от дозы внешнего излучения для двух типов гибридных структур: с предварительным облучением КТ и без него.

Как видно из рис. 4, предварительное воздействие на КТ внешним излучением приводит к значительному увеличению эффективности сенсibilизированной генерации АФК гибридными структурами TiO₂/КТ. Оценки, выполненные по формуле (9), показали, что фотоиндуцированное увеличение люминесценции КТ сопровождается увеличением эффективности переноса электрона от КТ к НЧ TiO₂ почти в 3 раза, с 23 до 66%. Оценки, выполненные по тушению люминесценции КТ в составе гибридных структур до облучения, свидетельствовали о 60% эффективности переноса электрона (см. раздел „Люминесцентные свойства гибридных

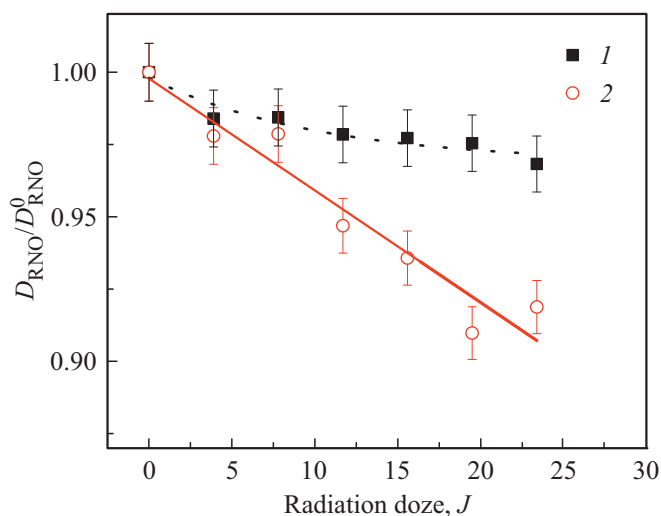


Рис. 4. Зависимость нормированной оптической плотности в полосе поглощения RNO (D_{RNO}/D_{RNO}^0 , где D_{RNO} — текущая, а D_{RNO}^0 — исходная оптическая плотность) от дозы падающего излучения видимого диапазона (460 nm) для гибридных структур TiO_2/KT на основе КТ без предварительной подготовки (1) и предварительно облученных КТ (2).

структур TiO_2/KT , сформированных без предварительного облучения КТ⁴). Расхождения в результатах оценок вызваны наличием в ансамбле КТ нелюминесцирующей фракции, которая не может быть учтена в оценках, выполненных на основании тушения люминесценции КТ.

Средняя эффективность переноса электрона от всего ансамбля КТ может быть оценена следующим образом:

$$E_{ET}^{QDs} = E_{ET}^{lum} \cdot C_{QDs}^{lum} + E_{ET}^{dark} \cdot C_{QDs}^{dark}, \quad (12)$$

где E_{ET}^{QDs} — эффективность переноса электрона от всего ансамбля КТ, E_{ET}^{lum} и E_{ET}^{dark} — эффективность переноса электрона от люминесцирующей и нелюминесцирующей фракции КТ соответственно, C_{QDs}^{lum} и C_{QDs}^{dark} — доли этих фракций в ансамбле КТ.

Анализ полученных данных показывает, что увеличение числа люминесцирующих КТ сопровождается значительно большим тушением их люминесценции при взаимодействии с НЧ TiO_2 , что позволяет предположить, что основной вклад в перенос электрона вносит именно фракция люминесцирующих КТ. Согласно оценкам, выполненным по формуле (12), нелюминесцирующая фракция КТ до их облучения составляет 60% всего ансамбля КТ, а после облучения уменьшается до 34%.

Таким образом, оценки, выполненные по генерации АФК гибридными структурами, продемонстрировали, что все предположения, основанные на анализе кинетики люминесценции с учетом изменения числа люминесцирующих КТ, хорошо подтверждаются экспериментально.

Выводы

В работе продемонстрировано, что фотоиндуцированные процессы на поверхности КТ приводят к изменению функциональности гибридных структур на их основе. Показано, что в результате фотоиндуцированного разгара люминесценции КТ удалось добиться трехкратного увеличения эффективности переноса электрона от КТ к НЧ TiO_2 . Анализ полученных данных свидетельствует о фотоиндуцированном изменении не только эффективности безызлучательных процессов в КТ, которые конкурируют с переносом электрона, но и параметров энергетического барьера (высоты или ширины) между донором (КТ) и акцептором (НЧ TiO_2) электрона. Полученные результаты говорят о возможности оптимизации параметров гибридных структур на основе КТ за счет фотоиндуцированных процессов на их поверхности.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ, Проект повышения конкурентоспособности ведущих российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, Грант 08-08; Государственное задание, Паспорт 2019-1080.

Конфликт интересов

У авторов нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Woggon U. // Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1997, p. 103
- [2] Ho Y.-P., Leong K.W. // Nanoscale. 2010. V. 2. N 1. P. 60.
- [3] Stanisavljevic M., Krizkova S., Vaculovicova M., Kizek R. // Biosensors and Bioelectronics. 2015. V. 74. P. 562.
- [4] Duan J., Zhang H., Tang Q., He B., Yu L. // J. Materials Chemistry A. 2015. V. 3. N 34. P. 17497.
- [5] Dizaj S.M., Lotfipour F., Barzegar-Jalali M., Zarrintan M.H., Adibkia K. // Materials Science and Engineering: C. 2014. V. 44. P. 278.
- [6] Li Y., Zhang W., Niu J., Chen Y. // ACS Nano. 2012. V. 6. N 6. P. 5164.
- [7] Cadet J., Sage E., Douki T. // Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. 2005. V. 571. N 1–2. P. 3.
- [8] Veamatahau A., Jiang B., Seifert T., Makuta S., Latham K., Kanehara M., Tachibana Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. N 4. P. 2850.
- [9] Carrillo-Carrión C., Cárdenas S., Simonet B.M., Valcárcel M. // Chem. Commun. 2009. N 35. P. 5214.
- [10] Jones M., Nedeljkovic J., Ellingson R.J., Nozik A.J., Rumbles G. // The J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. N 41. P. 11346.
- [11] Van Sark W.G., Frederix P.L., Van den Heuvel D.J., Gerritsen H.C., Bol A.A., Van Lingem J.N., Meijerink A. // The J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. N 35. P. 8281.

- [12] Sukhanova A., Even-Desrumeaux K., Chames P., Baty D., Artemyev M., Oleinikov V., Nabiev I. // Protocol Exchange. 2012. V. 10. <https://doi.org/10.1038/protex.2012.042>
- [13] Niederberger M., Bartl M.H., Stucky G.D. // Chem. of Mater. 2002. V. 14. N 10. P. 4364.
- [14] Burns J.M., Cooper W.J., Ferry J.L., King D.W., DiMento B.P., McNeill K., Miller C.J., Miller W.L., Peake B.M, Rusak S.A. // Aquatic Sci. 2012. V. 74. N 4. P. 683.
- [15] Vaxenburg R., Rodina A., Shabaev A., Lifshitz E., Efros A.L. // Nano Lett. 2015. V. 15. N 3. P. 2092.
- [16] Yuan G., Gomez D.E., Kirkwood N., Boldt K., Mulvaney P. // ACS Nano. 2018. V. 12. N 4. P. 3397.
- [17] Zhelev Z., Jose R., Nagase T., Ohba H., Bakalova R., Ishikawa M., Baba Y. // J. Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2004. V. 75. N 1–2. P. 99.
- [18] Durisic N., Wiseman P.W., Grütter P., Heyes C.D. // ACS Nano. 2009. V. 3. N 5. P. 1167.
- [19] Bullen C., Mulvaney P. // Langmuir. 2006. V. 22. N 7. P. 3007.