

На правах рукописи



**Колесова Екатерина Петровна**

**ФОТОФИЗИКА ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И  
НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА**

01.04.05 - Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, доцент **Орлова Анна Олеговна**

**Официальные оппоненты:** **Завестовская Ирина Николаевна**  
 доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, НИЯУ МИФИ,  
 директор Инженерно-физического института биомедицины

**Рябчук Владимир Константинович**  
 доктор физико-математических наук, профессор,  
 Санкт-Петербургский государственный университет, профессор кафедры

**Ведущая организация:** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Защита состоится «11» декабря 2019 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 999.022.02 при АО «ГОИ им. С.И. Вавилова», АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова» по адресу: 199053, Санкт-Петербург, Кадетская линия В.О., дом 5, корпус 2, пом. 737.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова» по адресу: 199053, Санкт-Петербург, Кадетская линия, д.5, корп.2 и на сайте <http://www.npkgoi.ru>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 года.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь  
 диссертационного совета Д 999.022.02,  
 кандидат физико-математических наук



Журенков А.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Физика наноразмерных материалов сегодня является одной из наиболее бурно развивающихся областей теоретической и экспериментальной физики твердого тела. Это обусловлено уникальными физическими свойствами этого класса объектов. Создание гибридных структур, состоящих из нескольких типов наноструктурированных объектов, является основным направлением развития нанотехнологий в последние годы. Такой интерес вызван тем, что в гибридных структурах возможно объединить уникальные свойства компонентов, входящих в их состав, что позволяет создавать multifunctional системы с уникальными физическими свойствами.

Люминесцирующие квантовые точки (КТ) селенида кадмия сегодня являются традиционными неорганическими люминофорами с хорошо изученными свойствами [1]. Структуры на основе наночастиц диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) и КТ могут сочетать в себе высокую фотокаталитическую активность наночастиц  $\text{TiO}_2$  со способностью КТ поглощать излучение в широком спектральном диапазоне и выступать эффективным люминофором [2]. Зонная структура КТ и наночастиц  $\text{TiO}_2$  позволяет осуществлять высокоэффективный фотоиндуцированный перенос электрона от КТ к наночастицам  $\text{TiO}_2$ , что позволит сформировать структуры, проявляющие активность под излучением как УФ, так и видимого диапазона [3].

Несмотря на перспективность гибридных структур на основе коллоидных КТ на сегодняшний день не сформированы системы, в которых был бы полностью реализован их потенциал. Одной из основных причин данной ситуации является неполное понимание физических процессов в КТ в составе гибридных структур. Полупроводниковые квантовые точки имеют большое отношение площади поверхности к объему, что делает их оптические свойства зависимыми от внешнего окружения КТ, что может играть большую роль при формировании гибридных структур на основе КТ. В случае гибридных структур  $\text{TiO}_2$ /КТ на данный момент не удалось добиться эффективности переноса электрона близкой к 100%, прогнозируемой теоретическими оценками. Для выявления причин низкой

эффективности реализуемого фотоиндуцированного переноса электрона в структурах необходимо выявить каналы релаксации электронного возбуждения в КТ, которые способны эффективно конкурировать с этим процессом. Для этого необходимо оценить эффективность переноса электрона в формируемых структурах. Одним из основных подходов для оценки функциональности структур на основе КТ является анализ изменения люминесцентных свойств КТ в составе гибридных структур. Использование наночастиц  $\text{TiO}_2$  в качестве второго компонента структур открывает новые возможности для исследования функциональности гибридных структур на основе КТ по оценке эффективности генерации активных форм кислорода.

Для достижения высокой эффективности переноса электрона в структурах  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  необходим комплексный подход, учитывающий внешнее окружение структур, их поверхностные свойства и архитектуру структур. В большинстве существующих работ анализируется влияние размера КТ, типа стабилизатора поверхности КТ, отжига структур на функциональность структур. При этом существуют лишь единичные работы, рассматривающие влияние процессов релаксации возбужденного состояния в КТ на фотофизические свойства гибридных структур на их основе. Таким образом, установление закономерностей фотофизических процессов, протекающих в гибридных структурах на основе полупроводниковых КТ и наночастиц диоксида титана позволит найти подход к улучшению их функциональности.

**Целью диссертационной работы** явилось установление закономерностей фотофизических процессов, протекающих в многослойных гибридных структурах на основе квантовых точек селенида кадмия и наночастиц диоксида титана.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Сформировать многослойные гибридные структуры  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  на основе квантовых точек селенида кадмия типа ядро и ядро/оболочка;
2. Исследовать люминесцентные свойства КТ в составе гибридных структур с учетом неравномерного тушения люминесценции и мультиэкспоненциального характера затухания их экситонной

люминесценции, на основе полученных данных выполнить оценку эффективности переноса электрона в структурах.

3. Исследовать зависимость эффективности генерации активных форм кислорода гибридными структурами от условий внешнего облучения.
4. Разработать методику оценки эффективности переноса электрона по эффективности генерации активных форм кислорода (АФК).
5. Исследовать влияние фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ на их люминесцентные свойства и функциональность гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ .

### **Научная новизна работы**

1. Разработан подход для экспериментальной оценки изменения квантового выхода экситонной люминесценции КТ в составе гибридных структур, учитывающий мультиэкспоненциальный характер затухания люминесценции КТ и неравномерность пространственного распределения компонентов структур.
2. Разработана методика оценки эффективности фотоиндуцированного переноса электрона в гибридных структурах по сенсibilизированной генерации активных форм кислорода гибридными структурами за счет переноса электрона от КТ к наночастице  $\text{TiO}_2$ .
3. Установлено, что в результате фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ происходит значительное сокращение доли «темной» нелюминесцирующей фракции в ансамбле КТ.
4. Показано, что предварительное облучение КТ в составе гибридных структур может использоваться в качестве эффективного подхода для улучшения функциональности структур.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Методика оценки эффективности тушения люминесценции КТ в составе многослойных гибридных структур, позволяющая учитывать пространственную неоднородность структур и наличие нескольких фракций в ансамбле КТ, характеризующихся разной эффективностью безызлучательных процессов.
2. Методика оценки эффективности фотоиндуцированного переноса электрона от КТ к наночастицам диоксида титана в составе гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ , основанная на анализе генерации активных форм кислорода данными структурами.

3. Предварительное облучение слоев КТ в несколько раз увеличивает эффективность переноса электрона от КТ к наночастице  $\text{TiO}_2$  и эффективность генерации АФК под действием света видимого диапазона в гибридных структурах  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ .
4. Фотоиндуцированное изменение поверхности КТ позволяет значительно увеличивать процент люминесцирующих КТ в ансамбле.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах Университета ИТМО, а также на международных и всероссийских конференциях: FLAMN (2019, St. Petersburg, Russia); IV International Conference on Applications of Optics and Photonics (2019, Lisbon, Portugal); III Международная конференция «Наука будущего» и IV Всероссийский форум «Наука будущего – наука молодых» (2019, Сочи, Россия); SPb-РОЕМ (2019, St. Petersburg, Russia); Всероссийский конгресс молодых учёных (2019-2015, Санкт-Петербург, Россия); XX Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (2018, Санкт-Петербург, Россия); International conference Physic A (2018, St. Petersburg, Russia); Metanano (2018, Sochi, Russia); PCNSPA (2018, 2016, St. Petersburg, Russia); VI научно-практическая конференция «Наука настоящего и будущего» (2018, Санкт-Петербург, Россия); The 1<sup>st</sup> International School-conference for young researchers «Smart nanosystems for translation medicine» (2017, St. Petersburg, Russia); XI Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2017» (2017, Санкт-Петербург, Россия); SPIE Photonics Europe (2016, Brussels, Belgium); X Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2015» (2015, Санкт-Петербург, Россия).

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 10 статьях в научных журналах, индексируемых Web of Science/Scopus и входящих в перечень ВАК.

**Практическая ценность диссертационной работы.** Практическая значимость результатов диссертации заключается в том, что исследуемые в работе материалы имеют практическое применение в фотовольтаике и антибактериальной терапии.

Результаты диссертационной работы были использованы и используются в Университете ИТМО при выполнении проектов в

рамках государственных контрактов, грантов РФФИ и Правительства Санкт-Петербурга, аналитических ведомственных программ Министерства образования и науки РФ.

**Теоретическая ценность диссертационной работы.** Теоретическая значимость работы заключается в разработке физических моделей процессов, протекающих в гибридных структурах на основе КТ и наночастиц диоксида титана. При выполнении работы были получены новые знания о процессе фотоиндуцированного переноса электрона от КТ к наночастице  $\text{TiO}_2$ .

**Личный вклад.** Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Вклад автора заключался в планировании непосредственном выполнении экспериментальных исследований, анализе полученных данных и написании и редактировании статей и тезисов докладов конференций. Обсуждение результатов и подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Общая постановка целей и задач исследования в рамках диссертационной работы проведена совместно с научным руководителем работы А.О. Орловой.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы, включающего 150 наименований. Материал изложен на 125 страницах, содержит 31 рисунок и 12 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны положения, определяющие научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведён анализ научных публикаций, посвящённых исследованию гибридных наноструктур на основе полупроводниковых квантовых точек и наночастиц диоксида титана.

Во **второй главе** приведены результаты характеристики КТ и наночастиц диоксида титана, используемых в работе. Приведено краткое описание методов формирования и исследования

оптических свойств гибридных структур на основе квантовых точек и наночастиц диоксида титана.

В **третьей главе** проведен анализ люминесцентных свойств КТ в составе гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ . Гибридные структуры  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  формировались на диэлектрической подложке технологией Ленгмюра-Блоджетт [4] на основе трех типов КТ (КТ CdSe/ZnS диаметром ядра 5,5 нм и оболочкой несколько монослоев (КТ<sub>I</sub>), КТ CdSe диаметром 2,5 нм (КТ<sub>II</sub>) и КТ CdSe/ZnS с диаметром 2,5 нм и оболочкой 4,5 нм (КТ<sub>III</sub>). Спектры поглощения и люминесценции КТ приведены на Рисунке 1.

Как видно из Рисунка 1, КТ<sub>I</sub> с большим диаметром ядра (кривая 1) характеризуются самым длинноволновым положением экситонного пика поглощения и люминесценции. Уменьшение диаметра КТ (кривая 2) сопровождается гипсохромным сдвигом пиков поглощения и люминесценции КТ<sub>II</sub>. Следует отметить, что КТ<sub>III</sub> (кривая 3) были получены навариванием на КТ CdSe (кривая 2) оболочки ZnS толщиной 4,5 нм, что сопровождается смещением и поглощения, и люминесценции КТ в длинноволновую область.

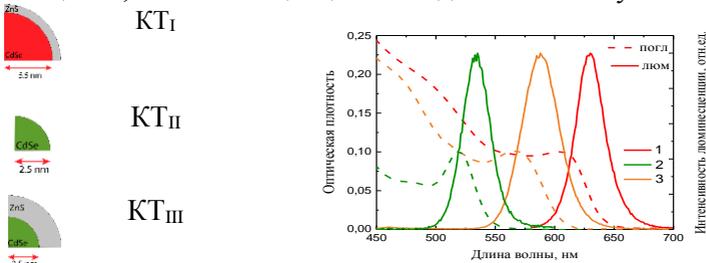


Рисунок 1 – Спектры поглощения (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) раствора КТ в гексане: 1-3 - КТ<sub>I</sub>, КТ<sub>II</sub> и КТ<sub>III</sub>, соответственно. Длина волны возбуждения люминесценции КТ - 405 нм

Перенос электрона является каналом релаксации электронного возбуждения в КТ, конкурирующим с их люминесценцией, и его появление должно сопровождаться тушением люминесценции КТ. Кривые затухания люминесценции КТ приведены на Рисунке 2. Кривые затухания люминесценции КТ в составе гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  и в сухих слоях аппроксимируются мультиэкспоненциальными функциями, что

является отличительной особенностью люминесценции КТ. С учетом того, что все КТ ансамбля характеризуются одним излучательным переходом и, следовательно, одной излучательной константой ( $k_r$ ), наличие нескольких времен затухания люминесценции КТ напрямую свидетельствует о наличии в ансамбле КТ нескольких фракции с различной эффективностью безызлучательных процессов. Наиболее вероятными причинами мультиэкспоненциального характера затухания люминесценции КТ является блиндинг и наличие дефектов на поверхности КТ [5].

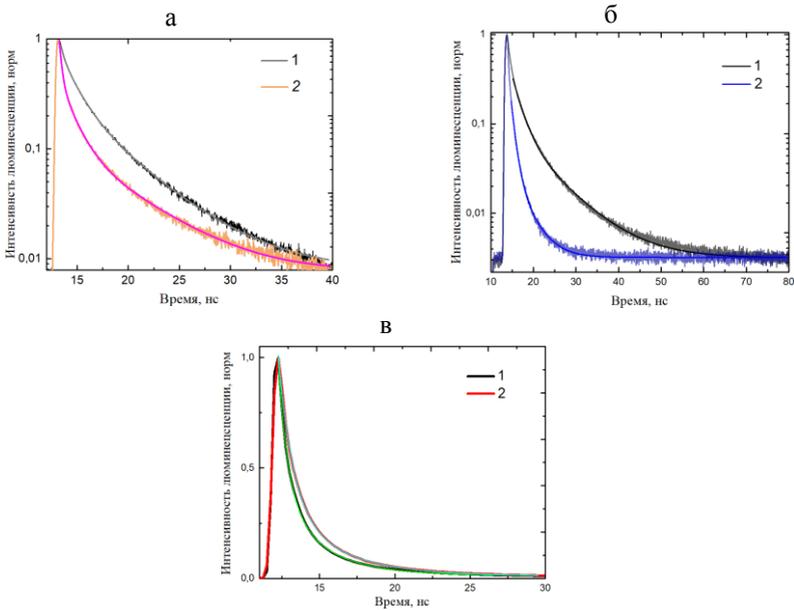


Рисунок 2 – Затухание люминесценции КТ<sub>I</sub> (а), КТ<sub>II</sub> (б) и КТ<sub>III</sub> (в) в сухом слое (1) и в составе гибридных структур TiO<sub>2</sub>/КТ (2). Аппроксимация экспоненциальной функцией

Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ<sub>I</sub> в сухом слое и структурах TiO<sub>2</sub>/КТ<sub>I</sub> приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ<sub>Г</sub> слое до и после формирования структур TiO<sub>2</sub>/КТ<sub>Г</sub>: время затухания люминесценции ( $\tau$ ) и амплитуда ( $A$ ).

	$\tau_1$ , нс	$A_1$ , отн. ед.	$\tau_2$ , нс	$A_2$ , отн. ед.	$\tau_3$ , нс	$A_3$ , отн. ед.
КТ <sub>Г</sub>	16,2±1	534±50	4,6±0,5	3730±200	1,5±0,1	4429±300
TiO <sub>2</sub> /КТ <sub>Г</sub>	11,4±1	224±20	2,9±0,3	2152±200	0,8±0,1	4635±300

\* результаты аппроксимации кривых затухания люминесценции экспоненциальной функцией  $y = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) + A_3 \cdot \exp(-t/\tau_3)$

Как видно из Таблицы 1 нанесение наночастиц TiO<sub>2</sub> на слой КТ приводит как к сокращению характерных времен затухания люминесценции КТ во всех фракциях, так и к уменьшению их амплитуд. Уменьшение амплитуд  $A_i$  свидетельствует об уменьшении концентрации КТ с характерным временем затухания люминесценции. Поэтому уменьшение амплитуд позволяет сделать вывод о том, что часть КТ в данных фракциях потушилась нацело. Анализ полученных указывает на неоднородность скорости переноса электрона ( $k_{ET}^i$ ). Причиной этого является разное расстояние между донором и акцептором электрона в гибридных структурах. Гибридные структуры TiO<sub>2</sub>/КТ представляют собой островковые пленки КТ и наночастиц TiO<sub>2</sub>, и расстояние между КТ и наночастицей TiO<sub>2</sub> в таких структурах является непостоянной величиной.

С учетом неоднородного тушения люминесценции КТ в составе гибридных структур и мультиэкспоненциального характера затухания люминесценции КТ, эффективность тушения люминесценции может быть выражена следующим образом:

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

где  $I$  и  $I_0$  - интенсивность люминесценции КТ в составе структур TiO<sub>2</sub>/КТ и в сухих слоях, соответственно;  $A^i$  - амплитуда  $i$ -ой фракции КТ в момент времени  $t=0$ , пропорциональна концентрации КТ в  $i$ -ой фракции,  $\varphi^i$  - квантовый выход люминесценции  $i$ -ой фракции КТ,  $\tau^i$  - характерное время затухания  $i$ -ой фракции КТ,  $\tau_r$  - излучательное время КТ.

Полученная формула справедлива при соблюдении условий:

1. Концентрация КТ в ансамбле не меняется при введении в систему тушителя;
2. Условия возбуждения и регистрации люминесценции от ансамбля КТ в отсутствии и присутствии наночастиц  $\text{TiO}_2$  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 наночастицами  $\text{TiO}_2$ .

Оценки, выполненные по формуле (1) продемонстрировали, что тушение люминесценции КТ при формировании гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  составляет 60%. В предположении, что: 1) излучательная константа одинакова для всех КТ в образцах и равна  $4 \cdot 10^7 \text{c}^{-1}$  [6]; 2) безызлучательная константа КТ не меняется при формировании гибридных структур; и 3) перенос электрона является единственным каналом тушения люминесценции КТ в составе гибридных структур, степень тушения люминесценции КТ отражает эффективность переноса электрона в структурах  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ .

В этом случае уменьшение квантового выхода люминесценции КТ при формировании гибридных структурах позволяет оценить константу скорости переноса электрона для  $i$ -ой фракции КТ:

$$k_{ET} = \frac{k_r}{\varphi_{QDs} \cdot \varphi_{\text{TiO}_2/QDs}} \cdot (\varphi_{QDs} - \varphi_{\text{TiO}_2/QDs}) \quad (2)$$

где  $\varphi_{QDs}$  и  $\varphi_{\text{TiO}_2/QDs}$  - квантовый выход люминесценции КТ в слое и в гибридных структурах, соответственно;  $k_r$  и  $k_{ET}$  - излучательная константа КТ и константа скорости переноса электрона от КТ к наночастице  $\text{TiO}_2$ , соответственно.

Средневзвешенную константу скорости переноса электрона для всего ансамбля КТ с учетом вклада каждой из фракций можно оценить следующим образом:

$$\langle k_{ET} \rangle = \frac{\sum_i k_{ET_i} \cdot A(\%)_i^2}{\sum_i k_{ET_i} \cdot A(\%)_i} \quad (3)$$

где  $k_{ET_i}$  - константа скорости переноса электрона от  $i$ -ой фракции КТ;  
 $A(\%)_i$  - процентный вклад  $i$ -ой фракций в скорость переноса  
электрона от ансамбля КТ  $A(\%) = A_i / \sum_i A_i$ .

Однако ввиду тушения части КТ нацело, данные формулы позволяют оценить только минимальное значение константы скорости переноса электрона, а реальная скорость этого процесса в сформированных структурах процесса заведомо выше, т.к. часть КТ потушена нацело и не вносит вклад в люминесцентный отклик структур. В этом случае константа скорости переноса электрона для потушенной нацело части КТ составляет  $k_{ET} \sim 4 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$ . При этом, средневзвешенная константа для КТ, потушенных частично составляет  $k_{ET} \sim 10^8 \text{ c}^{-1}$ . С учетом вклада всех фракций КТ оценка скорости переноса электрона для всего ансамбля КТ, выполненная по формуле (3), составила  $k_{ET} \geq 3,6 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$ . Как видно из приведённых оценок основной вклад в полученную величину вносят именно КТ, потушенные нацело, что подчеркивает необходимость учитывать их при выполнении оценок функциональности гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ .

В Таблице 2 приведены результаты оценок эффективности переноса электрона, выполненных по стандартной методике, используемой в большинстве работ [7].

Таблица 2. Результаты оценки эффективности переноса электрона, выполненной по стандартной и используемой в работе методике

Параметр	$\langle \tau_{QDs} \rangle$ , нс	$\langle \tau_{TiO_2/QDs} \rangle$ , нс	$Q$ , %	$k_{ET}$ , $\text{c}^{-1}$
Оценка по стандартной методике	$7,1 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$	$30 \pm 3$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^8$
Оценка по используемой в работе методике	-	-	$60 \pm 5$	$\geq (3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$

\*  $\langle \tau \rangle = \frac{\sum \tau_i \cdot A_i^2}{\sum \tau_i \cdot A_i}$  - средневзвешенное время затухания,  $Q = 1 - \frac{\langle \tau_{TiO_2/QDs} \rangle}{\langle \tau_{QDs} \rangle}$  - эффективность

тушения люминесценции КТ при формировании структур, константа скорости переноса электрона оценена по формуле (3) с учетом средневзвешенного времени затухания люминесценции КТ.

Как видно из Таблицы 2 использование стандартной методики приводит к занижению в 2 раза эффективности тушения люминесценции КТ и на 2 порядка константы скорости переноса электрона по сравнению с результатами оценок, полученных с использованием разработанной методики.

В Таблице 3 приведены основные результаты оценок, проведенных в **третьей главе** работы.

Таблица 3. Эффективность тушения люминесценции КТ в составе гибридных структур ( $Q$ ) и константы скорости переноса электрона ( $k_{ET}$ ) для всех типов сформированных структур.

Гибридные структуры	$Q$ , %	$k_{ET}$ , $c^{-1}$
TiO <sub>2</sub> /КТ <sub>I</sub>	60±6	$(3,6±0,4) \cdot 10^{10}$
TiO <sub>2</sub> /КТ <sub>II</sub>	85±8	$(3,95±0,4) \cdot 10^{10}$
TiO <sub>2</sub> /КТ <sub>III</sub>	7±1	$(3,2±0,3) \cdot 10^8$

\* оценки выполнены по формулам (2) и (3)

Как видно из Таблицы 3 наибольшая эффективность тушения люминесценции КТ при формировании структур наблюдается для КТ<sub>II</sub> (85%). Это связано с оптимальным взаимным расположением энергетических уровней КТ<sub>II</sub> и наночастицы TiO<sub>2</sub>, а также с отсутствием оболочки ZnS, которая является барьером для электрона. Самой низкой константой скорости переноса электрона ( $k_{ET} \sim 3,2 \cdot 10^8 c^{-1}$ ) характеризуются структуры TiO<sub>2</sub>/КТ<sub>III</sub> с самой большой толщиной оболочки ZnS (4,5 нм). Это свидетельствует о том, что в гибридных структурах TiO<sub>2</sub>/КТ оболочка ZnS КТ является эффективным барьером для переноса электрона от КТ к наночастице TiO<sub>2</sub>.

В **четвертой главе** проведена оценка эффективности переноса электрона на основании анализа генерации АФК. Известно, что при формировании гибридных структур на основе КТ появление новых безызлучательных каналов релаксации является достаточно распространенной ситуацией [8]. Поэтому представляется необходимым оценить эффективность переноса электрона со стороны второго компонента структур. Генерация АФК структурами TiO<sub>2</sub>/КТ под действием излучения, лежащего в области прозрачности TiO<sub>2</sub>, возможна только за счет реализации эффективного переноса электрона от КТ к наночастицам TiO<sub>2</sub>. Генерация АФК структурами исследовалась с помощью селективного химического сенсора *p*-нитрозодиметиланилина (RNO), который фотообесцвечивается при

взаимодействии с АФК [9]. Для этого гибридные наноструктуры были сформированы на стенках разборной кюветы. В качестве референтных образцов использовались слои наночастиц  $\text{TiO}_2$  и слои КТ.

Изменение оптической плотности сенсора в этом случае пропорционально концентрации сгенерированных АФК

$$C_{ROS} \sim \Delta D_{RNO} \quad (4)$$

Концентрация АФК в случае прямого поглощения внешнего излучения наночастицами  $\text{TiO}_2$  может быть выражена следующим образом:

$$N_{ROS} = N_e \cdot E_{ROS} \quad (5)$$

где  $N_e$  - количество электронов в зоне проводимости наночастиц  $\text{TiO}_2$  в результате поглощения УФ излучения;  $E_{ROS}$  - эффективность генерации АФК наночастицами  $\text{TiO}_2$ .

Число электронов, сгенерированных в наночастице  $\text{TiO}_2$  в единицу времени при прямом поглощении УФ излучения может быть оценена как:

$$N_e^{direct} = (1 - T_\lambda^{TiO_2}) \cdot W_\lambda^{direct} \quad (6)$$

где  $(1 - T_\lambda^{TiO_2})$  - часть внешнего излучения, поглощенная наночастицами  $\text{TiO}_2$ ;  $W_\lambda^{direct}$  - число фотонов с энергией  $hc/\lambda$ , падающих на слой наночастиц  $\text{TiO}_2$  в единицу времени.

Для оценки функциональности сформированных структур исследовалась генерация АФК под действием видимого излучения. В качестве референтных образцов использовались слои КТ и наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Предполагается, что эффективность генерации АФК наночастицами  $\text{TiO}_2$  в составе сухого слоя и гибридных структур одинакова. На Рисунке 3 представлены зависимости фотообесцвечивания сенсора от дозы внешнего излучения для наночастиц  $\text{TiO}_2$ , КТ<sub>1</sub> и гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}_1$ .

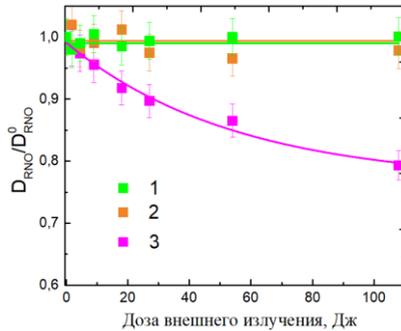


Рисунок 3 - Зависимость изменения оптической плотности в полосе поглощения RNO от дозы падающего излучения видимого диапазона (460 нм) для наночастиц  $TiO_2$  (1),  $KTi$  (2) и гибридных структур  $TiO_2/KTi$  (3). Линии приведены для удобства восприятия

Как видно из рисунка 3 при облучении наночастиц  $TiO_2$  (кривая 1) и  $KTi$  (кривая 2) не наблюдается эффективного фотообесцвечивания сенсора, что говорит об отсутствии генерации АФК при данных условиях. В присутствии гибридных структур  $TiO_2/KTi$  наблюдается заметное уменьшение оптической плотности в полосе поглощения сенсора (кривая 3). Это демонстрирует достижение синергетического эффекта при использовании гибридных структур  $TiO_2/KTi$  в качестве фотокатализатора под действием света видимого диапазона и свидетельствует об эффективном переносе электрона в данных структурах.

Концентрация АФК, генерируемых структурами  $TiO_2/KTi$  за счет переноса электрона от  $KTi$  к наночастицам  $TiO_2$  может быть выражена как:

$$N_e^{sens} = N_e^{QDs} \cdot E_{ET} = (1 - T_\lambda^{QDs}) \cdot W_\lambda^{sens} \cdot E_{ET} \quad (7)$$

где  $N_e^{QDs}$  - число электронов, сгенерированных в слое  $KTi$  под действием падающего излучения;  $E_{ET}$  - эффективность переноса электрона от  $KTi$  к наночастице  $TiO_2$ ;  $(1 - T_\lambda^{QDs})$  - доля падающего излучения, поглощенная слоем  $KTi$ ;  $W_\lambda^{sens}$  - число фотонов с энергией  $hc/\lambda$ , падающих на слой  $KTi$  в единицу времени.

Формулы (4-7) справедливы в рамках разработанной физической модели сенсibilизированной генерации АФК гибридными

структурами  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  за счет фотоиндуцированного переноса электрона от КТ к наночастице  $\text{TiO}_2$ . К модельным приближениям в данном случае относятся:

1. Одинаковая поверхностная концентрация наночастиц  $\text{TiO}_2$  в слое и в гибридных структурах;
2. Одинаковая концентрация сенсора RNO;
3. Одинаковая концентрация молекул воды и кислорода в ближайшем окружении образцов.

Из формул (6) и (7) может быть получено выражение, позволяющее оценить среднюю эффективность переноса электрона от КТ к наночастице  $\text{TiO}_2$  в гибридных структурах:

$$E_{ET} = \frac{\Delta D_{RNO}^{sens}}{\Delta D_{RNO}^{direct}} \cdot \frac{(1 - T_{\lambda}^{TiO_2}) \cdot W_{\lambda}^{direct}}{(1 - T_{\lambda}^{QDs}) \cdot W_{\lambda}^{sens}} \quad (8)$$

В формуле (8)  $(1 - T_{\lambda}) \sim C \cdot \varepsilon \cdot l$ , где  $C$  - поверхностная концентрация поглощающего компонента [M],  $\varepsilon$  - его коэффициент экстинкции на длине волны внешнего воздействия [ $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$ ],  $l$  - длина оптического пути падающего излучения [нм]. Таким образом, в формуле (8) следует учесть дозу падающего излучения и коэффициент экстинкции поглощающего компонента на длине волны излучения.

На Рисунке 4 приведены зависимости оптической плотности в полосе поглощения химического сенсора (440 нм) от произведения  $W^{rad} \cdot \varepsilon(\lambda_{rad})$  для гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  и наночастиц  $\text{TiO}_2$ .

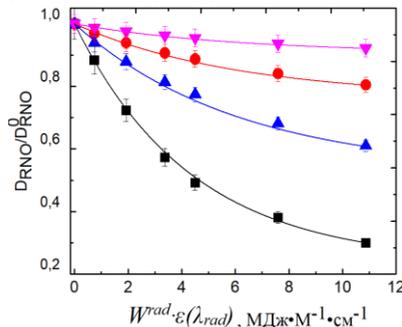


Рисунок 4 – Зависимость изменения оптической плотности сенсора от произведения дозы падающего излучения на коэффициент экстинкции для наночастиц  $\text{TiO}_2$  (1) и гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}_I$  (2),  $\text{TiO}_2/\text{КТ}_{II}$  (3) и  $\text{TiO}_2/\text{КТ}_{III}$  (4). Линии приведены для удобства восприятия

В Таблице 4 приведены данные, позволяющие сравнить оценки эффективности переноса электрона в структурах  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ , сделанные на основе тушения люминесценции КТ в составе структур и на основе эффективности генерации АФК структурами.

Таблица 4. Эффективность тушения люминесценции КТ ( $Q$ ) в составе гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  и эффективность переноса электрона в структурах, оценённая по эффективности генерации АФК структурами

Гибридные структуры	$Q$ , %	$E_{\text{eff}}$ , %
$\text{TiO}_2/\text{КТ}_I$	$60 \pm 6$	$25 \pm 2$
$\text{TiO}_2/\text{КТ}_{II}$	$85 \pm 8$	$54 \pm 5$
$\text{TiO}_2/\text{КТ}_{III}$	$7 \pm 1$	$9 \pm 1$

\* оценки выполнены по формулам (1) и (8)

Расхождения в результатах оценок вызваны наличием в ансамбле КТ нелюминесцирующей фракции [10], которая не может быть учтена в оценках, выполненных на основании люминесценции КТ.

В пятой главе рассмотрено влияние фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ на функциональность гибридных структур. Отличительным свойством коллоидных наночастиц является большое отношение площади их поверхности к объёму. Этот факт делает поверхность КТ и ее качество ключевым параметром функциональности гибридных структур на основе КТ. Поверхность КТ характеризуется наличием большого числа поверхностных дефектов (*trap states*), которые могут выступать в качестве ловушек дырок или электронов, и оказывать значительное влияние как на эффективность передачи энергии или заряда от КТ ко второму компоненту гибридной структуры [11]. Количество каналов релаксации электронного возбуждения в КТ, связанных с наличием дефектов на их поверхности, может быть изменено в результате облучения КТ излучением, эффективно поглощаемым КТ [12]. При определенных условиях это может приводить к увеличению квантового выхода люминесценции КТ и сопровождаться увеличением эффективности переноса электрона от КТ к наночастице  $\text{TiO}_2$ .

Слой КТ  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  со средним диаметром ядра 5,5 нм ( $\text{КТ}_I$ ) на диэлектрической подложке был подвергнут воздействию

внешнего излучения с длиной волны 460 нм, суммарная доза, падающая на образец, составила 35 Дж. На Рисунке 5 приведены кривые затухания люминесценции КТ в слое до и после облучения.

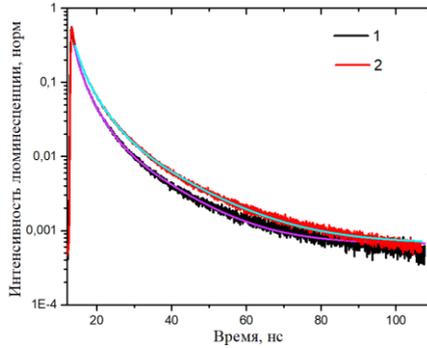


Рисунок 5 - Кривые затухания люминесценции КТ в сухом слое до (1) и после (2) воздействия внешним излучением с длиной волны 460 нм. Аппроксимация экспериментальных данных функцией  $y = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) + A_3 \cdot \exp(-t/\tau_3)$

Как видно из Рисунка 5 облучение слоя КТ приводит к увеличению времени затухания их люминесценции, параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции экспоненциальной функцией приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Параметры аппроксимации затухания люминесценции КТ в сухом слое до и после облучения: время затухания люминесценции ( $\tau$ ), амплитуда ( $A$ ).

	$\tau_1$ , нс	$A_1$ , отн.ед.	$\tau_2$ , нс	$A_2$ ,отн.ед.	$\tau_3$ , нс	$A_3$ ,отн.ед.
До облучения	15,6±1	1695±100	4,4±0,5	12055±500	1,4±0,1	14369±500
После облучения	18,6±1	3218±200	5,5±0,5	17978±500	1,7±0,1	18741±500

Согласно оценкам 71% ансамбля составляют нелюминесцирующие КТ, эффективность безызлучательных процессов в которых очень высока, что приводит к полному тушению их люминесценции и к снижению эффективности переноса электрона от КТ к наночастицам  $\text{TiO}_2$  до 10% (Глава 4). Очевидно, что уменьшение числа нелюминесцирующих КТ в ансамбле позволит увеличить среднюю эффективность переноса электрона в

гибридных структурах. Существенное увеличение амплитуд (Таблица 5), свидетельствует об увеличении числа люминесцирующих КТ и уменьшении доли «темной» фракции в ансамбле КТ. Таким образом количество люминесцирующих КТ в ансамбле КТ увеличилось в 1,4 раза. Анализ полученных данных показал что, облучение слоя КТ приводит как к увеличению квантового выхода люминесценции КТ, так и к увеличению числа люминесцирующих КТ в ансамбле.

Средний квантовый выход люминесценции КТ с учетом увеличения как времени затухания люминесценции КТ ( $\varphi = k_r \cdot \tau$ ) так и числа люминесцирующих КТ в результате фотоиндуцированных процессов увеличился с 28% до 52%, что соответствует уменьшению безызлучательной константы ансамбля КТ ( $k_{nr}$ ) с  $3,9 \cdot 10^{10}$  до  $7 \cdot 10^7 \text{c}^{-1}$ . Такое изменение безызлучательной константы должно сопровождаться увеличением эффективности тушения люминесценции КТ в составе гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  с 60% до 99%. На Рисунке 6 приведены кривые затухания люминесценции КТ в составе гибридных структур на основе предварительно облученных КТ и без дополнительного воздействия.

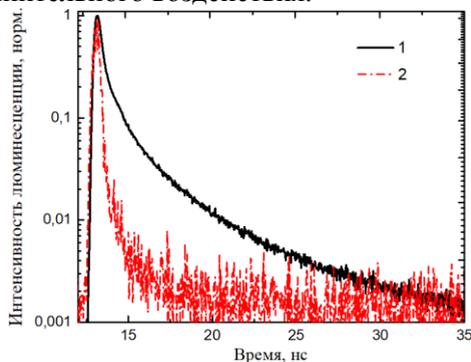


Рисунок 6 - Кривые затухания люминесценции КТ в составе гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ , без дополнительного воздействия (1) и с предварительным облучением КТ при формировании структур (2)

Предварительное облучение КТ (рис.6) приводит к их значительно более сильному тушению в составе гибридных структур. Проведенный анализ показал, что в результате

фотохимического изменения свойств поверхности КТ происходит сразу несколько процессов, играющих ключевую роль в увеличении числа люминесцирующих КТ и значительное увеличение доли КТ в ансамбле КТ, люминесценция которых в результате взаимодействия с наночастицами  $\text{TiO}_2$  оказалась потушена нацело. Средняя эффективность переноса электрона от ансамбля КТ к наночастицам  $\text{TiO}_2$  может быть оценена:

$$E_{ET} \sim \sum_i \frac{k_{ET}}{k_r + k_{nr}^i + k_{ET}} \cdot C_{QDs}^{lum\ i} + \frac{k_{ET}}{k_r + k_{nr}^{dark} + k_{ET}} \cdot C_{QDs}^{dark} \quad (9)$$

где  $\frac{k_{ET}}{k_r + k_{nr} + k_{ET}}$  - эффективность переноса электрона от 1 КТ к 1 наночастице  $\text{TiO}_2$ ,  $C_{QDs}^{lum\ i}$  - число люминесцирующих КТ в  $i$ -ой фракции,  $C_{QDs}^{dark}$  - число нелюминесцирующих КТ.

Согласно формуле (9) средняя эффективность переноса электрона в структурах  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  должна увеличиться в  $\sim 3$  раза. Это должно сопровождаться увеличением эффективности генерации АФК гибридными структурами. Согласно формуле (8) в случае одинаковых условий эксперимента по исследованию генерации АФК структурами и одинаковых параметров структур, фотоиндуцированное изменение эффективности переноса электрона может быть выражено следующим образом:

$$\frac{E'_{ET}}{E_{ET}} = \frac{\Delta D'_{RNO}}{\Delta D_{RNO}} \quad (10)$$

где  $E'_{ET}$  и  $E_{ET}$  - эффективность переноса электрона в гибридных структурах  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  с предварительным облучением слоя КТ и без соответственно, а  $\Delta D'_{RNO}$  и  $\Delta D_{RNO}$  - изменение оптической плотности сенсора в присутствии данных образцов.

На Рисунке 7 представлена зависимость изменения оптической плотности сенсора от дозы внешнего излучения для двух типов гибридных структур: с предварительным облучением КТ и без него.

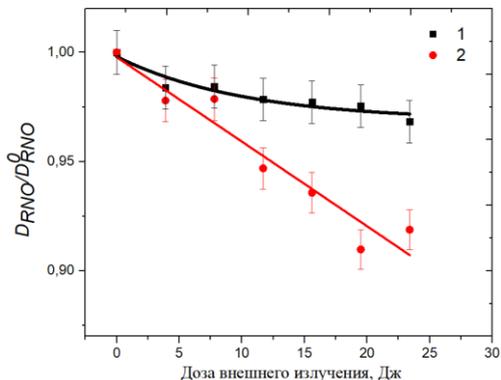


Рисунок 7 - Зависимость нормированной оптической плотности в полосе поглощения RNO ( $D_{RNO}/D^0_{RNO}$ , где  $D_{RNO}$  - текущая, а  $D^0_{RNO}$  - исходная оптическая плотность) от дозы падающего излучения видимого диапазона (460 нм) для гибридных структур  $TiO_2/КТ$  на основе КТ без предварительной подготовки (1) и предварительно облученных КТ (2)

Как видно из Рисунка 7 предварительное воздействие на КТ внешним излучением приводит к значительному увеличению эффективности сенсibilизированной генерации АФК гибридными структурами  $TiO_2/КТ$ . В Таблице 6 приведены результаты оценок эффективности тушения люминесценции КТ в составе гибридных структур  $TiO_2/КТ$  и эффективности переноса электрона по генерации АФК структурами сформированными с предварительным облучением КТ и без дополнительного воздействия.

Таблица 6. Эффективность тушения люминесценции КТ в составе гибридных структур  $TiO_2/КТ$  (Q) и эффективности переноса электрона по генерации АФК ( $E_{ET}$ ) структурами сформированными с предварительным облучением КТ (') и без дополнительного воздействия.

Параметр	Q, %	Q', %	$E_{ET}$ , %	$E_{ET}'$ , %
Значение	60±6	99±10	25±3	69±7

Как видно из Таблицы 6 в результате фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ увеличивается как эффективность тушения люминесценции КТ при формировании структур, так и эффективность переноса электрона. Наблюдается полное

соответствие оценок влияния фотоиндуцированных процессов на эффективность переноса электрона, выполненных по люминесцентным свойствам донора электрона (формула (9)) и по генерации АФК акцептором электрона (формула (10)).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Предложена формула для оценки тушения люминесценции КТ в составе гибридных структур  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ , позволяющая учесть мультиэкспоненциальный характера затухания люминесценции КТ и неоднородность тушения люминесценции КТ в составе структур.
2. Разработана методика, позволяющая оценить эффективность фотоиндуцированного переноса электрона в гибридных структурах  $\text{TiO}_2/\text{КТ}$  по генерации активных форм кислорода гибридными структурами за счет переноса электрона от КТ к наночастице  $\text{TiO}_2$ .
3. Установлено, что в результате фотоиндуцированных процессов на поверхности КТ происходит значительное сокращение доли «темной» нелюминесцирующей фракции в ансамбле КТ.
4. Показано, что предварительное облучение КТ в составе гибридных структур может использоваться в качестве эффективного подхода для улучшения функциональности структур.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Kolesova E.P.**, Maslov V. G., Safin F., Purcell-Milton F., Cleary O., Volkov Y., Gun'ko Y., Orlova A. Photoinduced Charge Transfer in Hybrid Structures Based on Titanium Dioxide NPs with Multicomponent QD Exciton Luminescence Decay //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Т. 123. – №. 23. – С. 14790-14796.
2. Safin F., **Kolesova E.**, Maslov V., Gun'ko Y., Baranov A., Fedorov A. Photochemically Induced Circular Dichroism of Semiconductor Quantum Dots //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Т. 123. – №. 32. – С. 19979-19983.
3. **Kolesova E.P.**, Maslov V. G., Gun'ko Y. K., Orlova A.O. Photoinduced increase of electron transfer efficiency of QDs based hybrid

structures//Fourth International Conference on Applications of Optics and Photonics. – International Society for Optics and Photonics. -2019.

4. **Колесова Е.П.,** Маслов В.Г., Гунько Ю.К., Орлова А.О. Методика оценки функциональности многослойных гибридных структур  $\text{TiO}_2$ /квантовая точка по генерации активных форм кислорода// Оптика и спектроскопия. -2019. Т. 127. – №. 8. – С. 325-328.

5. **Колесова Е.П.,** Сафин Ф.М., Маслов В.Г., Гунько Ю.К., Орлова А.О. Влияние фотоиндуцированных процессов на поверхности квантовых точек на эффективность переноса электрона в структурах «наночастицы  $\text{TiO}_2$ /квантовые точки» // Оптика и спектроскопия. -2019. Т. 127. – №. 9. – С. 490-497.

6. **Kolesova E.P.,** Cleary O., Gun'ko Y.K., Maslov V.G., Orlova A.O. Photoinduced electron transport in QDs-based hybrid structures with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1092. – №. 1. – С. 012057.

7. **Kolesova E. P.,** Orlova A.O., Maslov V.G., Gun'ko Y.K., Cleary O., Baranov A.V., Fedorov A.V. Photocatalytic Properties of Hybrid Nanostructures Based on Nanoparticles of  $\text{TiO}_2$  and Semiconductor Quantum Dots //Optics and Spectroscopy. – 2018. – Т. 125. – №. 1. – С. 99-103.

8. **Kolesova E. P.,** Orlova A.O., Maslov V.G., Gun'ko Y.K., Cleary O., Baranov A.V., Fedorov A.V. Photoinduced processes in hybrid structures on the basis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and CdSe/ZnS quantum dots //Optics and Spectroscopy. – 2017. – Т. 122. – №. 1. – С. 106-109.

9. **Kolesova E. P.,** Orlova A.O., Maslov V.G., Gun'ko Y.K., Cleary O., Baranov A.V., Fedorov A.V. Aggregation of quantum dots in hybrid structures based on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles //Nanophotonics VI. – International Society for Optics and Photonics, 2016. – Т. 9884. – С. 988431.

10. Parfenov P.S., Litvin A.P., Ushakova E.V., **Kolesova E.P.,** Fedorov A.V., & Baranov A.V. Simulation analysis of atomic-force images of nanocrystal structures //Journal of Optical Technology. – 2016. – Т. 83. – №. 3. – С. 143-149.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woggon U. Optical properties of semiconductor quantum dots. – Berlin : Springer, 1997. – Т. 136. – С. 103-157.

2. Li Y. et al. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles //ACS nano. – 2012. – T. 6. – №. 6. – C. 5164-5173.
3. Tvrđy K., Frantsuzov P. A., Kamat P. V. Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2011. – T. 108. – №. 1. – C. 29-34.
4. Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir--Blodgett to Self--Assembly. – Academic press, 2013.
5. Yuan G. et al. Two mechanisms determine quantum dot blinking //ACS nano. – 2018. – T. 12. – №. 4. – C. 3397-3405.
6. Brokmann X. et al. Measurement of the radiative and nonradiative decay rates of single CdSe nanocrystals through a controlled modification of their spontaneous emission //Physical Review Letters. – 2004. – T. 93. – №. 10. – C. 107403.
7. Tvrđy K., Kamat P. V. Substrate driven photochemistry of CdSe quantum dot films: charge injection and irreversible transformations on oxide surfaces //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113. – №. 16. – C. 3765-3772.
8. Zen'Kevich É. I. et al. Effects of electron tunneling and nonresonance quenching of photoluminescence in semiconducting CdSe/ZnS and CdSe nanocrystals by porphyrin molecules in joint complexes //Theoretical and Experimental Chemistry. – 2009. – T. 45. – №. 1. – C. 23-34.
9. Burns J. M. et al. Methods for reactive oxygen species (ROS) detection in aqueous environments //Aquatic Sciences. – 2012. – T. 74. – №. 4. – C. 683-734.
10. Durisic N. et al. A common mechanism underlies the dark fraction formation and fluorescence blinking of quantum dots //Acs Nano. – 2009. – T. 3. – №. 5. – C. 1167-1175.
11. Jones M., Lo S. S., Scholes G. D. Quantitative modeling of the role of surface traps in CdSe/CdS/ZnS nanocrystal photoluminescence decay dynamics //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2009. – T. 106. – №. 9. – C. 3011-3016.
12. Carrillo-Carrión C. et al. Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light //Chemical Communications. – 2009. – №. 35. – C. 5214-5226.