

## НАНОАНСАМБЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И МОЛЕКУЛ ПОРФИРИНОВ: СТРУКТУРА, ЭКСИТОН-ФОНОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Э. И. Зенькевич<sup>1\*</sup>, С. В. Гапоненко<sup>2</sup>, К. фон Борцисковски<sup>3</sup>

УДК 535.373+539.2+541.14

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-2-191-201>

<sup>1</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь; e-mail: zenkev@tut.by

<sup>2</sup> Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Институт физики Технического университета Хемнитца, Хемнитц, Германия

(Поступила 8 февраля 2023)

На основе современных моделей экситон-фононных взаимодействий выполнен анализ экспериментальных температурных зависимостей (77–293 K) спектров поглощения и фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS (KT). Обосновано, что формирование полосы поглощения первого экситонного перехода происходит с участием преимущественно оптических фононов ядра CdSe, тогда как свойства фотолюминесценции отражают взаимодействие с оптическими фононами слоя ZnS. В рамках квантово-механической модели проведен анализ тушения фотолюминесценции KT CdSe/ZnS различных диаметров при формировании наноансамблей с молекулами порфиринов. Показано, что вероятность тушения убывает с возрастанием диаметра KT, а сам процесс тушения в условиях квантового ограничения обусловлен туннелированием электрона возбужденной электронно-дырочной пары на поверхность KT с последующей локализацией на поверхностных ловушках.

**Ключевые слова:** полупроводниковые квантовые точки CdSe/ZnS, порфирин, температурные зависимости поглощения и фотолюминесценции, экситон-фононное взаимодействие, фазовая перестройка стабилизирующего слоя лигандов, тушение фотолюминесценции, перенос энергии, туннелирование электрона.

Based on modern models of the exciton-phonon coupling, the analysis of experimental temperature dependences (77–293 K) of absorption and photoluminescence spectra for semiconductor quantum dots (QD) CdSe/ZnS was carried out. It was proven that the formation of the first excitonic transition absorption band takes place with participation of optical phonons of the CdSe core presumably, while photoluminescence properties reflect the interaction with optical phonons of ZnS layer. In the frame of the quantum-mechanical model the photoluminescence quenching for CdSe/ZnS QDs of various sizes was analysed upon formation of nanoassemblies with porphyrin molecules. It was shown that the quenching rate constant decreases with the rise of QD size, and in conditions of quantum confinement the quenching process is due to the electron of excited electron-hole pair tunnelling to the QD surface with the subsequent localization on surface traps.

**Keywords:** semiconductor quantum dots CdSe/ZnS, porphyrin, temperature dependences of absorption and photoluminescence spectra, exciton-phonon coupling, phase transition of stabilizing ligand layer, photoluminescence quenching, energy transfer, electron tunneling.

## NANOASSEMBLIES BASED ON SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS AND PORPHYRIN MOLECULES: STRUCTURE, EXCITON-PHONON INTERACTIONS, AND RELAXATION PROCESSES

Е. И. Зенькевич<sup>1\*</sup>, С. В. Гапоненко<sup>2</sup>, С. вон Борцисковски<sup>3</sup> (<sup>1</sup> Belarussian National Technical University, Minsk, Belarus; e-mail: zenkev@tut.by; <sup>2</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; <sup>3</sup> Institute of Physics at University of Technology Chemnitz, Chemnitz, Germany)

**Введение.** Разработка принципов самосборки и исследование спектральных и энергетических свойств гетерогенных наноансамблей на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) и органических молекул различных классов представляют интерес как с научной точки зрения, так и с целью создания функциональных устройств и элементов, перспективных в нанотехнологиях (nanoэлектронике, наносенсорике, нанофотовольтаике) и нанобиомедицине (доставка лекарств, наномаркеры, фотодинамическая терапия рака и т. д.) [1—6]. Поверхностная пассивация КТ органическими лигандами, основанная на принципах самоорганизации “снизу-вверх” [7, 8], может быть реализована за счет различных взаимодействий [2, 4, 5]: координационной связи, электростатических взаимодействий, хемосорбции, ковалентной связи и др. При этом практическое использование функциональных наноструктур требует предварительного детального исследования ряда принципиальных моментов, определяющих природу и эффективность фотолюминесценции (ФЛ) как индивидуальных КТ, так и КТ в самособирающихся наноансамблях КТ–органический лиганд. Такая методология позволяет оптимизировать фотоиндуцированные процессы, определяющие потенциальные функциональные возможности органо-неорганических наноансамблей (например, экситон-фононные взаимодействия в условиях квантового ограничения [9, 10], фотоиндуцированный перенос заряда [11, 12], безызлучательный перенос энергии [13—15], туннелирование электрона в условиях квантового ограничения [16], интерфейсные явления при вариации температуры и полярности окружения [17, 18] и др.). Решение этих вопросов возможно при комбинированном использовании методов стационарной, время-разрешенной ФЛ, спектроскопии одиночных наноансамблей в сочетании с теоретическими расчетами методами квантовой механики и квантовой химии.

В этом отношении в историческом плане представляется уместным отметить важную роль академика Б. И. Степанова и его учеников в разработке фундаментальных вопросов взаимодействия оптического излучения с веществом, взаимосвязи люминесценции и поглощения света, а также трансформации энергии возбуждения в молекулах и кристаллах [19, 20]. Развитие идей Б. И. Степанова в этой области связано с организацией в Институте физики АН БССР лаборатории оптики полупроводников, в которой под руководством его ученика члена-корреспондента НАН Беларуси В. П. Грибковского были начаты систематические экспериментальные и теоретические исследования оптических свойств полупроводников различного типа и морфологии, а также лазерных систем на их основе [21, 22]. Совместно с В. П. Грибковским Б. И. Степанов развил представления об аналогии оптических свойств сложных молекул и полупроводниковых кристаллов, что позволило сформулировать универсальное соотношение между спектрами поглощения и люминесценции [23]. Впоследствии переход от объемных полупроводников к нанокристаллам усилил аналогию полупроводниковых и молекулярных светоизлучающих систем. В продолжение мировых тенденций развития этого направления логичен переход сотрудников лаборатории к изучению оптических свойств наноматериалов нового типа — полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек) различной морфологии и размера [24—29]. В этом плане продуктивным оказалось сотрудничество с представителями школы академика Г. П. Гуриновича (Институт физики НАН Беларуси), занимающимися исследованием строения, спектроструктурных корреляций, фотофизики и фотохимии органических соединений — тетрапиррольных молекул различных классов и наноансамблей на их основе [30]. В результате были проведены совместные исследования спектральных и энергетических свойств гетерогенных наноансамблей на основе полупроводниковых КТ и органических молекул-лигандов [31—33]. Следует также отметить постоянно развивающиеся тесные научные связи представителей белорусской оптической школы с другими учеными, работающими в этом направлении, в том числе из России, Украины, научных центров Германии, США, Турции и др. Особенно тесной и плодотворной следует признать многолетнюю совместную работу с представителями Института физики Технического университета г. Хемнитца в Германии (см. обзорные главы [34—37], монографии [4, 38], работу [39] и ссылки в них на оригинальные статьи). Несмотря на значительные успехи, достигнутые в этой области, основная проблема в разработке эффективных наноматериалов на основе полупроводниковых КТ и органических красителей связана с отсутствием детальной информации о свойствах поверхности КТ, специфике ее взаимодействий с функциональными лигандами в растворах, а также влиянии этих взаимодействий на структуру энергетических уровней и процессы экситонной релаксации.

В данной работе представлен краткий обзор результатов, полученных в ходе белорусско-немецкого сотрудничества за последние годы по направленной самосборке наноансамблей на основе полупроводниковых КТ CdSe/ZnS и молекул тетрапиридилпорфирина H<sub>2</sub>P (рис. 1).

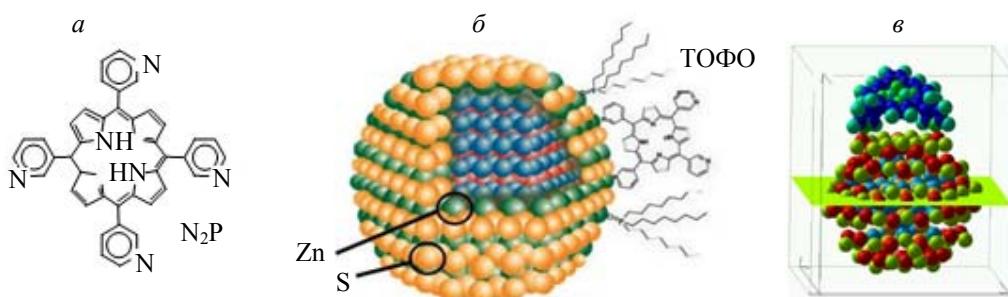


Рис. 1. Структурная формула (5,10,15,20)-*метра*-мета-пиридилилпорфирина (*а*), схематическое представление в относительном масштабе (*б*) и результаты квантово-химического моделирования (*ab initio* DFT [38]) (*в*) наноансамбля КТ CdSe/ZnS–порфирин; двухточечное взаимодействие обеспечивает преимущественно перпендикулярное расположение плоскости порфиринового макроцикла и поверхности КТ

Полученные результаты обсуждаются для КТ CdSe/ZnS различных диаметров ( $d_{\text{CdSe}} = 2.1\text{--}5.2 \text{ нм}$ ), содержащих два монослоя ZnS общей толщиной 1 нм, стабилизированных молекулами триоктилфосфин оксида (ТОФО). Выбор *метра*-пиридилилзамещенного порфирина для поверхностной пассивации КТ обусловлен тем, что поверхностная пассивация КТ органическим лигандом реализуется за счет эффектов двухточечного координационного взаимодействия [4, 33, 36, 37]. Синтез и спектрально-люминесцентные характеристики порфиринов, структурные и спектральные свойства КТ CdSe/ZnS (Evident Technologies, Inc, Troy, NY, США) и условия формирования наноансамблей КТ–порфирин в экспериментах по титрованию описаны нами в [14, 16, 17, 33].

В настоящей работе анализируются спектральные свойства и экситон-фононные взаимодействия в индивидуальных КТ CdSe/ZnS и наноансамблях КТ–порфирин, исследованных при 77—300 К методами стационарной и пикосекундной кинетической спектроскопии. Рассмотрены поверхностные интерфейсные явления, определяющие взаимодействие молекул порфирина и КТ, а также проведен экспериментальный и теоретический анализ различных механизмов тушения ФЛ КТ с учетом динамических и статических процессов взаимодействия КТ и органических лигандов. Отметим, что такой комплексный подход не проводился в большинстве работ, выполненных для наноансамблей на основе полупроводниковых КТ и органических красителей различной природы.

**Результаты и их обсуждение. Экситон-фононные взаимодействия в КТ и наноансамблях.** Известно, что для полупроводниковых КТ в условиях трехмерного квантового ограничения дискретными являются не только электронные энергетические уровни, но и колебательные моды решетки (прежде всего оптические LO-фононы) [9, 10]. Соответственно, исследование экситон-фононных взаимодействий в условиях квантового ограничения и роли интерфейсных явлений при вариации температуры окружения представляется важным в фундаментальном плане (структура электронных состояний, динамика экситонной релаксации и др.). Как видно из рис. 2, *а*, при постепенном замораживании жидких растворов, содержащих индивидуальные ТОФО-стабилизированные КТ CdSe/ZnS, наблюдается гипсохромный сдвиг спектров поглощения и ФЛ КТ, который обусловлен ослаблением экситон-фононных взаимодействий в КТ в условиях квантового ограничения. При этом на экспериментальных зависимостях проявляется излом в области температур  $T_\phi = 220\text{--}240 \text{ К}$  (рис. 2, *б*), более высоких, чем температура стеклования смеси метилциклогексан/толуол 6:1 ( $T_c = 151.6 \text{ К}$ ), т. е. этот эффект нельзя объяснить морфологическими изменениями матрицы растворителя при замораживании. Кроме того, на температурных зависимостях для КТ CdSe в твердых растворах и полимерных матрицах такие изломы отсутствуют [4]. Соответственно, гипсохромный сдвиг спектров поглощения и ФЛ КТ (рис. 2, *а*) и возрастание интенсивности ФЛ индивидуальных КТ CdSe/ZnS с понижением температуры (рис. 2, *б*, кривая 1) можно связать с возрастанием квантовой эффективности экситонной ФЛ, обусловленной уменьшением электрон-фононного взаимодействия с оптическим фононами [39—41] и ослаблением термически активированного захвата носителей [42]. В свою очередь нарушение монотонного хода температурной зависимости поглощения и ФЛ индивидуальных КТ в области  $T_\phi = 220\text{--}240 \text{ К}$  объясняется фазовой перестройкой слоя стабилизирующего лиганда ТОФО, ведущей к поверхностной реорганизации КТ, которая сильно зависит от типа связанного лиганда и вызывает пространственно-энергетическое перераспределение состояний поверхностных ловушек [40, 42].

Как видно из рис. 2, б, для наноансамблей КТ–порфирина (1:1) нарушение монотонного хода интегральной температурной зависимости ФЛ КТ более существенно, что можно объяснить влиянием нескольких факторов: низкотемпературной фазовой перестройкой слоя ТОФО в присутствии молекул порфирина, изменением термодинамических констант равновесия взаимодействующих компонент, уменьшением тушающей способности порфирина вследствие его конформационных перестроек. Существенно, что для КТ CdSe/ZnS на кварцевой подложке (с удалением части молекул ТОФО с поверхности КТ) температурная зависимость ФЛ носит монотонный характер (кривая 3) и отражает проявление только экситон-фононных взаимодействий.

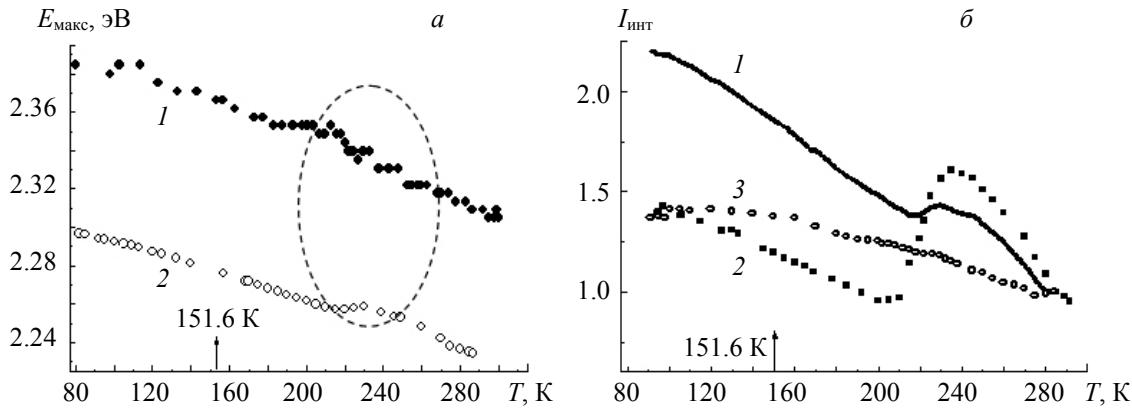


Рис. 2. Температурные зависимости положения в шкале энергий максимума полосы первого экситонного перехода в поглощении (1) и максимума полосы ФЛ (2) для индивидуальных ТОФО-стабилизированных КТ CdSe/ZnS ( $d_{\text{CdSe}} = 3.0$  нм, два монослоя ZnS) (а); температурные зависимости интенсивности максимума полосы ФЛ этих же КТ в составе наноансамблей КТ–порфирина при молярном отношении  $x = [C_{\text{порфирина}}]/[C_{\text{КТ}}] = 1$  в смеси метилциклогексан/толуол (6:1): 1 — индивидуальные КТ, 2 — КТ+H<sub>2</sub>P; 3 — КТ на кварцевой подложке (б); стрелками указаны температура стеклования смеси метилциклогексан/толуол 6:1 (151.6 К); штриховой линией выделена область конформационной перестройки поверхностного слоя стабилизатора ТОФО

Результаты показывают, что в растворах температурные зависимости характеристик спектров поглощения для КТ CdSe/ZnS могут быть объяснены проявлением преимущественно экситон-фононных взаимодействий, тогда как изменение свойств ФЛ при вариации температуры обусловлено несколькими причинами. Сравнительный анализ результатов для поглощения и ФЛ КТ позволяет сделать ряд выводов [38].

*Температурная зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$ .* В полупроводниковыхnanoструктурах температурная зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  носит такой же характер, как и в объемных кристаллических полупроводниках, за исключением температурно-независимого смещения энергетических уровней в КТ за счет эффектов квантового ограничения [9, 41, 43, 44]. Для широкозонных полупроводников типа CdSe/ZnS значения  $E_g$  могут быть аппроксимированы как энергия, соответствующая в оптическом поглощении максимуму полосы первого экситонного перехода при различных температурах. На основании такого подхода экспериментальные зависимости проанализированы в рамках эмпирической модели Дебая для экситон-фононных взаимодействий [45]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2/(T + \theta_D) \quad (1)$$

и модели Эйнштейна, базирующейся на уравнении [46]

$$E_g(T) = E_g(0) - k/[\exp(\theta_E/T) - 1], \quad (2)$$

где  $E_g(0)$  — ширина запрещенной при 0 К;  $\alpha$  и  $k$  — константы;  $\theta_D$  и  $\theta_E$  — температуры Дебая и Эйнштейна. Результаты фитирования с учетом фазовой перестройки стабилизирующего слоя ТОФО в области  $T_\phi = 220$ —240 К приведены на рис. 3.

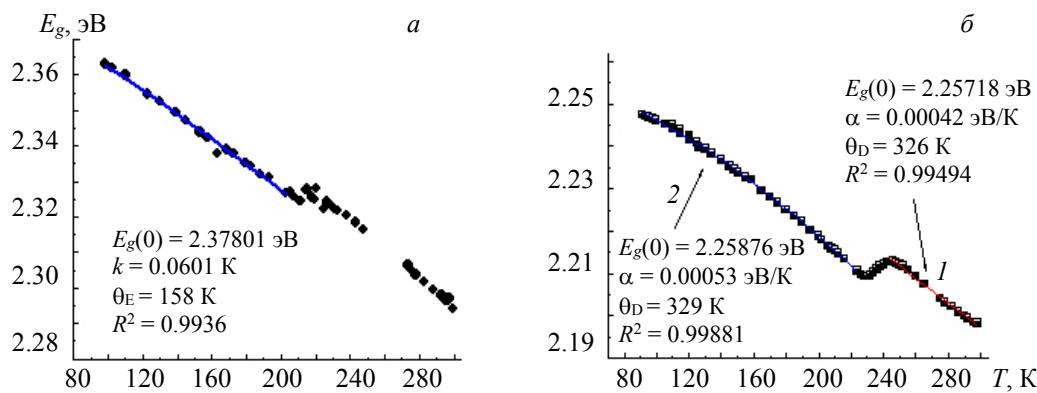


Рис. 3. Аппроксимация температурной зависимости энергии запрещенной зоны  $E_g$  для ТОФО-стабилизированных КТ CdSe/ZnS в смеси метилциклогексан/толуол 6:1: *a* — расчет по (2) на основании экспериментальных данных по полосе поглощения первого экситонного перехода для КТ CdSe/ZnS ниже температуры  $T_\phi$  фазовой перестройки слоя ТОФО; *б* — расчет по (1) на основании данных по полосе ФЛ КТ CdSe/ZnS, взятых выше (*1*) и ниже (*2*) температуры фазовой перестройки

В целом, изменение энергии запрещенной зоны при понижении температуры обусловлено температурно-зависимыми экситон-фононными взаимодействиями, индуцированными сжатием материала ядра CdSe КТ [47]. Во всех случаях фитирования с использованием уравнений (1) и (2) температуры  $\theta_E$  и  $\theta_D$ , определенные из данных по ФЛ, оказываются в 1.2—1.3 раза выше найденных из температурных зависимостей спектров поглощения. Это различие можно связать с тем, что состояния, формирующие полосу первого экситонного поглощения, с одной стороны, и полосу ФЛ, с другой, имеют различную природу [38]. Полученные результаты могут быть интерпретированы в рамках простой модели 3D-потенциальной ямы с конечными барьерами, в которой температурные зависимости энергии запрещенной зоны для ядра CdSe и слоев ZnS различаются.

*Температурная зависимость полуширины (FWHM) полосы ФЛ.* Оптические LO-фононы КТ дают доминирующий вклад в экситон-фононные взаимодействия, определяющие процессы дефазировки, что проявляется в однородном уширении линий. В случае, когда внутреннее (температурно-зависимое) неоднородное уширение сравнимо с однородным уширением, параметры экситон-фононных взаимодействий могут быть найдены из анализа экспериментальных данных по полуширине (FWHM) полосы ФЛ при вариации температуры. Аппроксимация уширения  $\Gamma(T)$ , обусловленного экситон-фононными взаимодействиями, может быть описана уравнением [48]

$$\text{FWHM}(T) = \Gamma(T) = \Gamma_{\text{inh}} + \sigma T + \Gamma_{\text{LO}} / [\exp(E_{\text{LO}}/k_B T) - 1], \quad (3)$$

где  $\Gamma_{\text{inh}}$  — неоднородное уширение, которое предполагается температурно-независимым и обусловлено распределением КТ по размерам, форме и составу. Параметр  $\Gamma_{\text{LO}}$  определяет силу экситон-фононной связи с участием оптических фононов с энергией  $E_{\text{LO}}$ . Линейная связь с температурой определяется константой связи  $\sigma$ , входящей в параметр  $\sigma T$ , отражающий процессы прямой дефазировки через акустические фононы. Третий член в уравнении (3) описывает процессы дефазировки Урбаха, вызванные оптическими фононами. Результаты фитирования с использованием (3) приведены на рис. 4.

Фитирование экспериментальных данных для ТОФО-стабилизированных КТ CdSe/ZnS во всем температурном интервале дает  $\Gamma_{\text{inh}} \approx 85$  мэВ для неоднородного уширения и  $E_{\text{LO}} \approx 37$  мэВ для энергии оптического фонона. Найденное значение  $E_{\text{LO}}$  достаточно близко к энергии оптического фонона оболочки ZnS (39 мэВ), тогда как энергия оптического фонона оболочки ядра CdSe составляет 25 мэВ.

Результаты теоретического анализа показывают, что частотные и энергетические параметры экситон-фононных взаимодействий, найденные из фитирования экспериментальных данных по поглощению, отличаются от определенных из экспериментальных данных по ФЛ. Это различие связано с тем, что спектры поглощения формируются за счет экситон-фононных взаимодействий с участием оптических LO-фононов ядра CdSe, тогда как формирование полосы ФЛ происходит также с участием оптических фононов слоя ZnS. Как видно из рис. 2, *a*, стоксов сдвиг  $\Delta_{\text{ST}} = E_{\text{max}}^{\text{ST}} - E_{\text{max}}^{\text{FL}}$  (разность по энергии между максимумами полос поглощения первого экситонного перехода и ФЛ) варьируется при изменении температуры, а также при переходе через температуру фазовой пере-

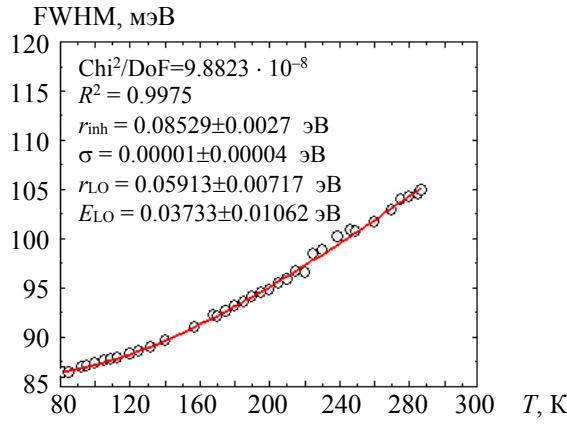


Рис. 4. Аппроксимация температурной зависимости полуширины полосы (FWHM) ФЛ ТОФО-стабилизированных КТ CdSe/ZnS ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм) в смеси метилциклогексан/толуол 6:1 с использованием уравнения (3)

стройки стабилизирующего слоя лиганда. Температурно-активируемые процессы экситон-фононной релаксации, дефазировки через акустические фононы, термической активации состояний поверхностных центров захвата электронно-дырочной пары детально рассмотрены нами ранее [38, 49]. Таким образом, прямое использование экспериментальных значений стоксова сдвига  $\Delta_{\text{ST}}$  для КТ CdSe/ZnS при разных температурах приводит, как правило, к завышенным значениям фактора Хуанга—Риса.

*Механизмы тушения ФЛ КТ вnanoансамблях.* Формирование nanoансамблей КТ-порфирина проявляется, как правило, в тушении ФЛ КТ (уменьшение интенсивности и рост короткоживущих компонент в неэкспоненциальной кинетике затухания), тогда как флуоресценция присоединяемых молекул порфиринов не испытывает тушения [4, 6, 13, 14, 16, 17] (рис. 5). На основании совокупности полученных результатов в ходе титрования растворов КТ порфирина возможно прямое сопоставление статического и динамического механизмов тушения ФЛ КТ в составе nanoансамблей [50].

Для анализа статического тушения ФЛ КТ молекулами H<sub>2</sub>P в nanoансамблях экспериментальные кривые тушения на каждом шаге титрования можно представить в модифицированном штерн-фольмеровском формализме [51]:

$$I_0/I = 1 + \int K(x)dx, K(x) = k_q \tau_0, \quad (4)$$

где  $I$  и  $I_0$  — интегральные значения ФЛ КТ в присутствии и в отсутствие поверхностно-связанных молекул порфирина;  $k_q$  — константа скорости тушения ФЛ КТ молекулами H<sub>2</sub>P;  $\tau_0$  — время жизни ФЛ КТ в отсутствие H<sub>2</sub>P. Функция  $K(x)$  зависит от молярного отношения  $x = [C_{\text{H}_2\text{P}}]/[C_{\text{КТ}}]$  и рассчитывается как первая производная  $K_{\text{SV}}^D$  от значений  $I/I_0$ , измеренных на каждом шаге титрования [16, 36].

В рамках штерн-фольмеровского формализма динамическое тушение ФЛ КТ молекулами H<sub>2</sub>P можно провести на основании данных по кинетике затухания ФЛ КТ в ходе титрования:

$$I_0 / I = 1 + K_{\text{SV}}^D x = 1 + k_q \langle \tau_0 \rangle x = \langle \tau_0 \rangle / \langle \tau \rangle. \quad (5)$$

Сопоставление полученных зависимостей для статического и динамического процессов тушения ФЛ КТ показывает (рис. 5, б), что  $K_{\text{SV}}^D(I) \approx 1.25 K_{\text{SV}}^D(\tau)$ , т. е. статическое и динамическое тушение ФЛ КТ обусловлено преимущественно одними и теми же процессами. Отметим, что такое тушение обнаруживается при сравнительном исследовании статистики мерцаний ФЛ одиночных индивидуальных КТ и одиночных nanoансамблей КТ-порфирина при молярном соотношении  $x = [C_{\text{H}_2\text{P}}]/[C_{\text{КТ}}] = 10$ , в которых тушение ФЛ КТ составляет 40 % [16, 32, 49]. Полученные результаты показывают, что в процессе мерцаний средние значения времен излучающих состояний, измеренные для одиночных КТ и одиночных nanoансамблей, совпадают и составляют  $\langle t_{\text{on}} \rangle = 0.18$  с. Однако средние значения времен “темных” состояний для nanoансамблей  $\langle t_{\text{off}} \rangle = 1.2$  с существенно выше, чем для одиночных КТ  $\langle t_{\text{off}} \rangle = 0.75$  с. Обнаруженное увеличение времен  $\langle t_{\text{off}} \rangle$  для одиночных nanoансамблей КТ-порфирина отражает реализацию дополнительных “темных” состояний, обусловленных тушением ФЛ КТ при связывании с молекулами порфиринов. Приведенные результаты, полученные методами спектроскопии одиночных центров, являются независимым доказательством как формирования nanoансамблей, так и тушения ФЛ КТ в них.

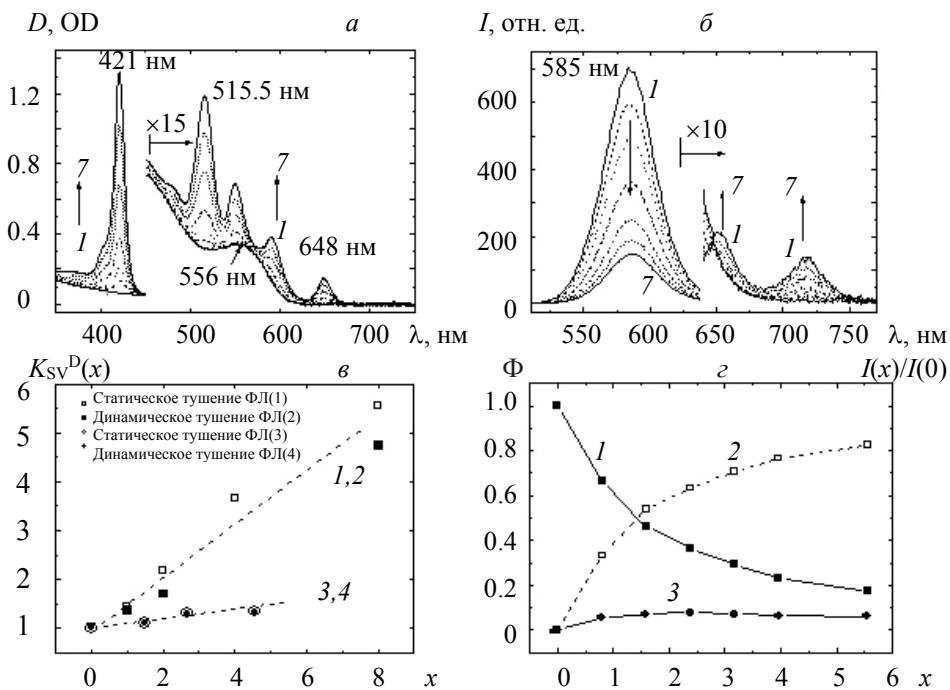


Рис. 5. Спектральные проявления ( $a, b$ ) и закономерности тушения ФЛ растворов ТОФО-стабилизированных КТ CdSe/ZnS ( $d_{CdSe} = 3.5$  нм, два монослоя ZnS) ( $c, d$ ) при возрастании молярного отношения  $x = [C_{H_2P}]/[C_{KT}]$  в толуоле при 295 К ( $\lambda_{возб} = 460$  нм) в ходе титрования [49];  $c$  — штерн-фольмеровские зависимости интенсивности ФЛ ( $1, 3$ ) и относительных средних времен жизни ФЛ  $\langle \tau(x) \rangle$  ( $2, 4$ ) КТ CdSe ( $1, 2$ ) и CdSe/ZnS ( $3, 4$ ) от молярного отношения  $x = [C_{H_2P}]/[C_{KT}]$ ;  $d$  — относительная интенсивность ФЛ КТ CdSe/ZnS  $I(x)/I(0)$  ( $1$ ), эффективность тушения ФЛ КТ  $\Phi_t = 1 - I(x)/I(0)$  ( $2$ ) и эффективность  $\Phi_c$  сенсибилизации флуоресценции акцептора  $H_2P$  за счет переноса энергии КТ  $\rightarrow H_2P$  ( $3$ ); экспериментальные значения  $\Phi_c$ , т. е. эффективности переноса энергии КТ  $\rightarrow$  порфирина  $\Phi_{ПЭ}$  рассчитывались по методике [13, 14]:  $\Phi_c = \Phi_{ПЭ} = [\varepsilon_A(\lambda_{возб})F_{AD} - F_A]/[\varepsilon_D(\lambda_{возб})F_A n]$ , где  $F_{AD}, F_A$  — измеренные интенсивности свечения акцептора (порфирина (A)) в присутствии и в отсутствие донора (D, КТ);  $\lambda_{возб}$  — длина волны возбуждения,  $n$  — число молекул порфирина на одной КТ,  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_D$  — молярные коэффициенты экстинкции D и A при  $\lambda_{возб}$

В общем случае тушение ФЛ КТ в составе наноансамблей может быть вызвано несколькими причинами [4]: фотоиндуцированным переносом электрона КТ  $\rightarrow$  органический хромофор [11, 12], безызлучательным переносом энергии КТ  $\rightarrow$  органический хромофор [6, 13, 15, 34—39] и другими конкурирующими релаксационными процессами, обусловленными формированием поверхностных состояний-ловушек [16—18, 49, 50, 52]. Как отмечено выше, в рассматриваемом случае формирование наноансамблей КТ-порфирина, проявляющееся в сильном тушении ФЛ КТ CdSe/ZnS, не сопровождается уменьшением интенсивности и сокращением длительности флуоресценции присоединенных молекул порфирина по сравнению с индивидуальными молекулами  $H_2P$ . Экспериментально установлено [53], что кривые тушения ФЛ КТ CdSe/ZnS молекулами  $H_2P$  и их производными с различными окислительно-восстановительными свойствами практически совпадают, а их флуоресценция также не тушится в составе наноансамблей. В соответствии с теорией [54] эти факты указывают на отсутствие фотоиндуцированного переноса заряда с участием молекулярных орбиталей порфиринового макроцикла в наноансамблях КТ-порфирина.

Как видно из рис. 5,  $c$ , при любых молярных отношениях  $x = [C_{H_2P}]/[C_{KT}]$  найденные значения эффективности тушения ФЛ КТ CdSe/ZnS  $\Phi_t$  существенно больше эффективности переноса энергии  $\Phi_{ПЭ}$ , прямо определенных по сенсибилизации флуоресценции порфирина. Для большинства наноансамблей КТ-порфирина в толуоле при комнатной температуре эффект сенсибилизации не превышает 10—15 % [4, 14, 16, 17, 33, 37, 50]. Это означает, что в рассматриваемых наноансамблях индуктивно-

резонансный перенос энергии КТ $\rightarrow$ порфирин не является доминирующим каналом безызлучательной дезактивации экситонного возбуждения КТ. Таким образом, координационная самосборка наноансамблей КТ–порфирин является сложным динамическим процессом, реализующимся на поверхности КТ, который определяет структуру возбужденных состояний и формирование новых каналов безызлучательной релаксации экситона.

Представляет интерес проанализировать закономерности тушения ФЛ КТ CdSe/ZnS в наноансамблях при вариации диаметра КТ [16, 36]. На рис. 6, а экспериментальные данные представлены в виде зависимостей Штерна–Фольмера [51], модифицированных для молярных отношений  $x = [C_{\text{H}_2\text{P}}]/[C_{\text{KT}}]$ :

$$I_0/I = 1 + \int K(x)dx, \quad (6)$$

где  $I$  и  $I_0$  — интегральные интенсивности ФЛ КТ в присутствии и в отсутствие молекул  $\text{H}_2\text{P}$ . В таком представлении константа тушения  $K(x)$  зависит только от молярного отношения  $x$  и находится как первая производная экспериментальных данных в каждой точке титрования. Соответственно, константа  $K(x)$  определяется выражением

$$K(x) = k_q(x)\langle\tau_0\rangle, \quad (7)$$

где  $k_q$  — константа скорости тушения ФЛ КТ молекулами порфирина;  $\langle\tau_0\rangle$  — среднее время жизни ФЛ КТ в отсутствие тушителя.

С ростом молярного отношения (рис. 6, а) наблюдается тушение интегральной интенсивности ФЛ для всех КТ. Кроме того, при одинаковом молярном соотношении  $x$  это тушение ослабевает с возрастанием диаметра КТ, а для КТ CdSe (без слоя ZnS) является наиболее эффективным (зависимость  $I$ ).

Как отмечалось выше, в наноансамблях КТ–порфирин тушение ФЛ КТ не зависит от электронной природы порфиринового макроцикла, а перенос энергии КТ $\rightarrow$ порфирин не является эффективным. Следовательно, это тушение можно связать с интерфейсными явлениями на поверхности КТ, которые определяются размерами ядра CdSe и толщиной оболочки ZnS. При этом частичное перекрытие верхних заполненных (ВЗМО) и нижних вакантных (НВМО) молекулярных орбиталей *тетра*-пиррольного макроцикла и *мезо*-пиридильных колец могут обеспечить захват и стабилизацию заряда возбужденной КТ в поверхностном интерфейсном слое. Кроме того, в условиях квантового ограничения для электрона  $e^-$  и дырки  $h^+$  волновые функции экситона (электронно-дырочной пары) для КТ, состоящей из сферического ядра CdSe и концентрической оболочки ZnS, описываются в рамках простой модели частицы в сферическом ящике [55]. Соответственно, как и в любой квантово-механической системе, значения волновой функции могут быть отличными от нуля за предполагаемой границей системы, т. е. рассматриваемые электрон и/или дырка могут туннелировать через барьер (рис. 6, б).

Таким образом, зависимость штерн–фольмеровских констант  $K(x)$  и вероятностей  $k_q$  тушения ФЛ КТ от диаметра КТ можно связать с квадратом волновой функции электрона на поверхности КТ. В теоретическом плане задача сводится к расчету зависимости квадрата радиальной волновой функции  $\psi^2(r)$  (нормированной на площадь поверхности КТ) от расстояния  $r$  до центра КТ для  $1s$ -электрона ( $1S_{3/2}-1S_e$ ) в сферическом потенциале для КТ с различными диаметрами ядра  $d_{\text{CdSe}}$  [4, 16, 35]. В итоге вероятность тушения ФЛ КТ молекулами  $\text{H}_2\text{P}$ :

$$k_q(r) = C\psi^2(r), \quad (8)$$

где константа  $C$  учитывает все специфические взаимодействия  $\text{H}_2\text{P}$  с поверхностью КТ.

Расчет зависимостей  $\psi^2(r)$  проведен на основании решения уравнения Шрёдингера в рамках модели невзаимодействующих частиц в сферическом потенциале для пяти КТ CdSe и CdSe/ZnS с параметрами, характерными для исследованных систем [4, 16, 36] (рис. 6, в):

$$\left( \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left( \frac{1}{m_e(r)} + V_a(r) \right) \right) \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (9)$$

Из рис. 6, г видно, что для КТ CdSe/ZnS с двумя монослоями ZnS и различными диаметрами ядра  $d_{\text{CdSe}}$  имеет место хорошая корреляция результатов: экспериментальные значения  $k_q$  вероятности тушения ФЛ хорошо соответствуют теоретически рассчитанной зависимости квадрата радиальной волновой функции  $\psi^2(r)$ . Совокупность полученных результатов показывает, что обнаруженная размерная зависимость тушения ФЛ КТ, индуцированного одной молекулой порфирина, отражает процесс туннелирования электрона сквозь барьер ZnS в условиях квантового ограничения на интерфейсный

слой КТ, граничащий с внешним окружением. В свою очередь туннелирование сопровождается локализацией электрона (как составляющей электронно-дырочной пары) в месте контакта “якорных” групп лиганда на поверхности КТ в наноансамбле КТ–порфирина, что создает новые безызлучательные каналы релаксации экситона за счет усиления электрон-фононной связи.

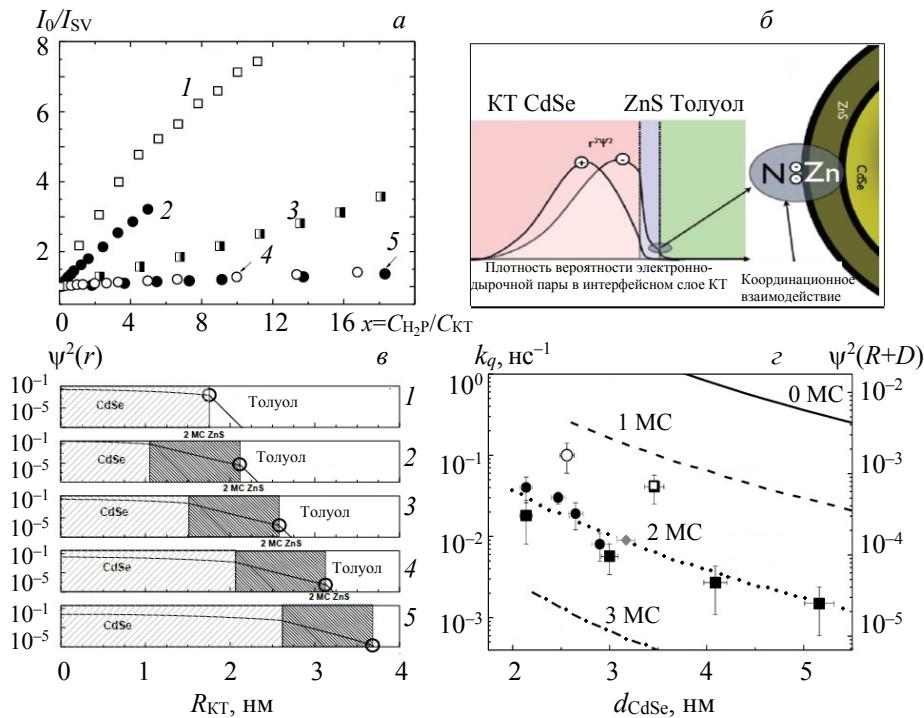


Рис. 6. Экспериментальные данные и результаты теоретического анализа тушения фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS в наноансамблях КТ–порфирина на основе молекул H<sub>2</sub>P и КТ различного диаметра; *a* — штерн-вольмеровские зависимости интенсивности ФЛ КТ CdSe и CdSe/ZnS при возрастании молярного отношения  $x = [C_{H_2P}]/[C_{KT}]$  (процедура титрования) в толуоле при 295 К ( $\lambda_{возб} = 460$  нм); параметры квантовых точек:  $d_{CdSe} = 3.5$  нм, число монослоев ZnS  $n = 0$  МС (1);  $d_{CdSe} = 2.1$  нм,  $n = 2$  (2);  $d_{CdSe} = 3.0$  нм,  $n = 2$  (3);  $d_{CdSe} = 4.1$  нм,  $n = 2$  (4);  $d_{CdSe} = 5.2$  нм,  $n = 2$  (5); *б* — схема модели тушения ФЛ КТ CdSe/ZnS в наноансамблях КТ–порфирина; *в* — зависимость (логарифмический масштаб) квадрата радиальной волновой функции  $\psi^2(r)$  для 1s-электрона от радиуса КТ ( $1S_{3/2} - 1S_e$ ) в сферическом потенциале для рассматриваемых КТ; *г* — масштабирование экспериментальных вероятностей  $k_q$  тушения ФЛ КТ присоединяющимися молекулами порфирина и зависимостей рассчитанных значений квадрата радиальной волновой функции  $\psi^2(r)$  от радиуса  $r = (d_{CdSe})/2 + 1$  для КТ различного диаметра  $d_{CdSe}$ .

**Заключение.** На основании экспериментальных данных стационарной и время-разрешенной спектроскопии в интервале температур 77—295 К, полученных для растворов наноансамблей квантовых точек с функциональными молекулами красителей (порфиринов и перилен-бисимидов), в сочетании со спектрально-кинетическими исследованиями свечения и мерцания интенсивности одиночных квантовых точек и наноансамблей КТ–краситель обосновано, что присоединение молекул красителей на поверхность квантовых точек приводит к формированию в запрещенной зоне новых поверхностных состояний квантовых точек, определяющих дополнительные эффективные каналы безызлучательной релаксации экситонного возбуждения квантовых точек [17, 36, 49]. Положение в шкале энергий и релаксация этих поверхностных состояний существенно зависят от температуры и являются чувствительными к температурной фазовой перестройке стабилизирующего слоя лиганда.

Органические молекулы с функциональными “якорными” группами могут рассматриваться как специфические зонды для исследования путей и механизмов релаксационных процессов и природы физико-химических интерфейсных явлений в квантовых точках и наноансамблях на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ “Фотоника и электроника для инноваций 2021—2025 гг.” (Беларусь), гранта Президента Республики Беларусь в науке на 2020 г. и Visiting Scholar Program (Технический университет г. Хемнитца, Германия, 2020—2021 гг.).

- [1] H. Zhong, M. Wang, M. Ghorbani-Asl, J. Zhang, K. H. Ly, Z. Liao, G. Chen, Y. Wei, B. P. Biswal, E. Zschech, I. M. Weidinger, A. V. Krasheninnikov, R. Dong, X. Feng. *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (2021) 19992—20000
- [2] K. Ohta. *Physics and Chemistry of Molecular Assemblies*, Singapore, World Scientific (2020)
- [3] M. F. Bertino. *Introduction to Nanotechnology*, Singapore, World Scientific (2021)
- [4] E. Zenkevich, C. von Borczyskowski. *Self-Assembled Organic-Inorganic Nanostructures: Optics and Dynamics*. Singapore, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2016)
- [5] K. Pal. *Hybrid Nanocomposites: Fundamentals, Synthesis, and Applications*, USA, Jenny Stanford Publishing (2019)
- [6] E. I. Zenkevich, T. Blaudeck, C. von Borczyskowski, D. R. T. Zahn. *Macroheterocycles*, **13**, N 4 (2020) 351—358
- [7] J.-M. Lehn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 1304—1319
- [8] G. M. Whitesides, B. Grzybowski. *Science*, **295** (2002) 2418—2421
- [9] V. I. Klimov. In: *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties*, ch. 5, New York, Marcel Dekker (2003) 159—214
- [10] O. P. Dimitriev. *Chem. Rev.*, **122**, N 9 (2022) 8487—8593
- [11] A. Issac, S. Jin, T. Lian. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 11280—11281
- [12] E. K. Raulerson, D. M. Cadena, M. A. Jabed, C. D. Wight, I. Lee, H. R. Wagner, J. T. Brewster, B. L. Iverson, S. Kilina, S. T. Padgaonkar. *J. Phys. Chem. Lett.*, **13** (2022) 1416—1423
- [13] R. Clapp, I. L Medintz., J. M. Mauro, B. R. Fisher, M. G. Bawendi, H. Matoussi. *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 301—310
- [14] E. Zenkevich, F. Cichos, A. Shulga, E. Petrov, T. Blaudeck, C. von Borczyskowski. *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 8679—8692
- [15] S. Padgaonkar, P. T. Brown, Y. Jeong, C. Cherqui, K. N. Avanaki, R. López-Arteaga, S. Irgen-Gioro, Y. Wu, V. K. Sangwan, G. C. Schatz, M. C. Hersam, E. A. Weiss. *J. Phys. Chem. C*, **125** (2021) 15458—15464
- [16] T. Blaudeck, E. Zenkevich, F. Cichos, C. von Borczyskowski. *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 20251—20257
- [17] Э. И. Зенькевич, А. П. Ступак, Д. Коверко, К. фон Борцисковски. *Журн. экспер. и теор. химии*, **48**, № 1 (2012) 18—28
- [18] C. M. Perez, D. Ghosh, O. Prezhdo, S. Tretiak, A. J. Neukirch. *J. Phys. Chem. Lett.*, **12** (2021) 1005—1011
- [19] Б. И. Степанов. Люминесценция сложных молекул, Минск, АН БССР (1955)
- [20] Б. И. Степанов, В. П. Грибковский. Введение в теорию люминесценции, Минск, АН БССР (1963); London, Ilisse Books (1968, 1970)
- [21] В. П. Грибковский. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках, Минск, Наука и техника (1975)
- [22] В. П. Грибковский. Полупроводниковые лазеры, Минск, изд-во Университетское (1988)
- [23] В. П. Грибковский, Б. И. Степанов. Докл. АН СССР, **183**, № 1 (1968) 67—70
- [24] С. В. Гапоненко. ФТП, **30** (1996) 577—619
- [25] S. V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press (1998)
- [26] S. V. Gaponenko, H. Kalt, U. Woggon. *Semiconductor Quantum Structures. Optical Properties*, Pt 2, Springer (2004), doi: 10.1007/b98078
- [27] S. V. Gaponenko. *Introduction to Nanophotonics*, Cambridge University Press (2010), doi: 10.1017/CBO9780511750502
- [28] S. V. Gaponenko. In: *Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications*, Dordrecht, Springer (2017) 173—189
- [29] S. V. Gaponenko, H. V. Demir. *Applied Nanophotonics*, Cambridge University Press (2018)
- [30] Э. И. Зенькевич, А. М. Шульга, С. М. Бачило, У. Ремпель, А. Виллерт, К. фон Борцисковски. В кн. “Фотобиология и мембранные биофизика”, под ред. И. Д. Волотовского, Минск, Технопринт (1999) 221—243

- [31] E. Petrov, C. von Borczyskowski, E. Zenkevich, A. Shulga, F. Cichos, S. Gaponenko, A. Rogach, D. Talapin, H. Weller. Book of Abstr. of Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Spring Meeting of the Division of Condensed Matter Physics, 24.03 — 28.03.2003, Dresden (2003) CPP 13.4
- [32] F. Cichos, C. von Borczyskowski, E. Petrov, E. Zenkevich, A. Shulga, S. Gaponenko, A. Rogach, D. Talapin, H. Weller. Book of Abstr. of Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Spring Meeting of the Division of Condensed Matter Physics, 24.03—28.03.2003, Dresden (2003) CPP 22.29
- [33] E. I. Zenkevich, S. V. Gaponenko, E. I. Sagun, C. von Borczyskowski. In: Reviews in Nanoscience and Nanotechnology, Eds. W. Chen, Y. Zhao, P. Juzenas, USA, Am. Sci. Publ., **2**, N 3 (2013) 184—207
- [34] E. I. Zenkevich, C. von Borczyskowski. In: Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications, Ed. D. Kim, Singapore, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Ch. 5 (2012) 217—288
- [35] E. I. Zenkevich, C. von Borczyskowski. In: Handbook of Porphyrin Science with Application to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, vol. 22. Biophysical and Physicochemical Studies of Tetrapyrroles, Eds. K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pt. Ltd., Ch. 104 (2012) 68—159
- [36] C. von Borczyskowski, E. Zenkevich. In: Quantum Dot Molecules, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology 14, Springer Series in Materials Science, Eds. J. Wu, Z. M. Wang, New York, Springer Science+Business Media, **14** (2014) 77—148
- [37] E. Zenkevich, C. von Borczyskowski. In: Photoinduced Processes at Surfaces and in Nanomaterials, ACS Symposium Series, Ed. D. Kilin, Washington, Am. Chem. Soc., **1196**, Ch. 12 (2015) 235—272
- [38] C. Borczyskowski, E. Zenkevich. Tuning Semiconducting and Metallic Quantum Dots: Spectroscopy and Dynamics, Singapore, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2017)
- [39] D. S. Kilin, K. Tsemekhman, O. V. Prezhdo, E. I. Zenkevich, C. von Borczyskowski. J. Photochem. and Photobiol. A: Chem., **190** (2007) 342—354
- [40] C. De Mello Donega, M. Bode, A. Meijerink. Phys. Rev. B, **74** (2006) 085320
- [41] V. I. Klimov. Annu. Rev. Phys. Chem., **58** (2007) 635—673
- [42] S. F. Wuister, C. De Mello Donega, M. Bode, A. Meijerink. J. Am. Chem. Soc., **126** (2004) 10397—10402
- [43] D. M. Sagar, R. R. Cooney, S. L. Sewall, E. A. Dias, M. M. Barsan, J. S. Butler, P. Kambhampati. Phys. Rev. B, **77** (2008) 235321
- [44] T. J. Liptay, L. F. Marshall, P. S. Rao, R. J. Ram, M. G. Bawendi. Phys. Rev. B, **76** (2007) 155314
- [45] Y. P. Varshni. Physica, **34** (1967) 149—154
- [46] G. D. Cody. In: Hydrogenated Amorphous Silicon, Semiconductors and Semimetals, Ed. J. I. Pankove, **21**, New York, Academic (1984) 11—79
- [47] D. Valerini, A. Creti, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, M. Anni. Phys. Rev. B, **71** (2005) 235409
- [48] J. Lee, E. S. Koteles, M. O. Vassell. Phys. Rev. B, **33** (1986) 5512
- [49] E. I. Zenkevich, A. Stupak, C. Goehler, C. Krasselt, C. von Borczyskowski. ACS Nano, **9** (2015) 2886—2907
- [50] Э. И. Зенькович, К. фон Борцисковски. Изв. РАН. Сер. хим., № 7 (2018) 1220—1230
- [51] B. Valeur. Molecular Fluorescence. Principles and Applications, Weinheim, Wiley-VCH (2002)
- [52] H. Sun, P. Cavanaugh, I. Jen-La Plante, M. J. Bautista, R. Ma, D. F. Kelley. J. Phys. Chem. C, **126** (2022) 20065—20073
- [53] Э. И. Зенькович, Е. И. Сагун, А. А. Яровой, А. М. Шульга, В. Н. Кнюкшто, А. П. Ступак, К. фон Борцисковски. Опт. и спектр., **103**, № 6 (2007) 998—1009
- [54] R. A. Marcus. Rev. Modern Phys., **65** (1993) 599—610
- [55] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattossi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi. J. Phys. Chem. B, **101** (1997) 9463—9475