

# Анализ светового поля в флуоресцирующих оптических слоях с квантовыми точками на основе $CdSe/CdS/ZnS$

С.А. ПАВЛОВ\*, А.С. ПАВЛОВ, Е.Ю. МАКСИМОВА\*\*, А.В. АЛЕКСЕЕНКО, А.В. ПАВЛОВ, Е.М. АНТИПОВ

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: chemlab.info@yandex.ru\*, maksimovalkm@yandex.ru\*\*

## Аннотация

На основе трёхпоточкового приближения рассмотрена структура светового поля в флуоресцирующем слое, содержащем квантовые точки на основе  $CdSe/CdS/ZnS$  и служащие трансдьюсером<sup>1</sup> в оптическом люминесцентном сенсоре. Система дифференциальных уравнений трёхпоточкового приближения решена численными методами. Установлено, что общий коэффициент диффузного отражения<sup>2</sup> слоя экстремально зависит от концентрации квантовых точек в нём и его физической толщины. Определены оптимальные параметры слоя, необходимые для формирования максимального аналитического сигнала.

**Ключевые слова:** оптические сенсоры, фотолюминесценция, квантовые точки, оптика флуоресцирующего слоя

Одним из направлений развития современной аналитической химии является разработка сенсорных устройств, позволяющих оперативно проводить анализы с высокой чувствительностью в режиме реального времени и минимальной пробоподготовкой. Устройства такого типа находят всё более широкое применение в медицине, биологии, биохимии и экологии [1–3] как для анализа газовых, так и жидких сред. Особый интерес представляют оптические люминесцентные сенсоры, которые отличаются чрезвычайной простотой, универсальностью, высокой чувствительностью и точностью измерений.

Разработка современных методов синтеза новых типов полупроводниковых коллоидных люминофоров на основе халькогенидов кадмия и цинка типа  $CdSe/CdS/ZnS$  – т.н. «квантовые точки» (КТ) – открыла новые перспективы в создании поколения оптических сенсорных устройств подобного типа. Эти вещества обладают целым рядом уникальных оптических и физико-химических свойств, и в первую очередь таких, как высокая фотостабильность и энергоэффективная флуоресценция в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра.

Важной особенностью рассматриваемых КТ является сильная зависимость их флуоресцентных свойств от химического окружения. К примеру, опытным путём было установлено, что эти свойства весьма чувствительны к межфазным процессам, протекающим при адсорбции на поверхности КТ молекулярного кислорода, воды, аммиака, хлористого водорода, пероксида водорода, молекулярных брома и иода и многих др. веществ (см., напр., [4–7]). Несмотря на большую практическую важность, механизмы

<sup>1</sup> Трансдьюсер – устройство, преобразующее наблюдаемые изменения (физической или химической природы) в измеряемый сигнал [1].

<sup>2</sup> Подразумевается, что все светотехнические величины в статье – спектральные. – Прим. ред.

процессов тушения флуоресценции в большинстве систем подобного типа в настоящее время изучены слабо [8], но это не особенно мешает использованию КТ в интересующих нас целях. Кроме того, мы установили, что существенным изменениям в разных средах подвергается не только уровень флуоресцентного излучения, но и электрофизические свойства (в частности, диэлектрические потери, диэлектрическая проницаемость, проводимость) [9].

Наиболее интересны для применения в сенсорах – процессы тушения флуоресценции, которые снижают испускание излучения чувствительным слоем. К числу наиболее эффективных тушителей относятся ионы тяжёлых металлов, галогены в молекулярной форме, парамагнитные ионы и молекулы, а также акцепторы электронного возбуждения [10]. Эффект тушения флуоресценции молекулярным йодом  $I_2$  был использован нами для разработки люминесцентного сенсора на этом соединении [11]. Эффекты тушения были использованы и в конструкциях сенсоров для анализа целого ряда химических соединений: пероксида водорода, ионов тяжёлых металлов, молекул галогенидов, красителей, полярных растворителей и многих других.

При создании чувствительного элемента сенсора КТ вводятся в подходящие матрицы (как полимерные, так и пористые неорганические). Подготовленные чувстви-

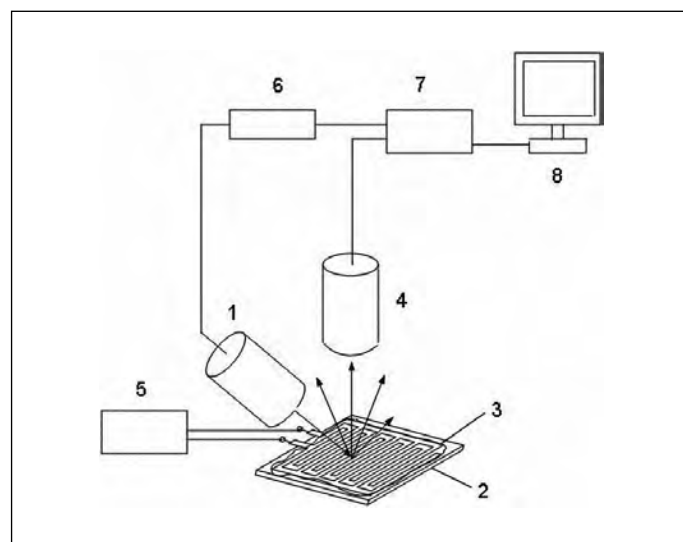


Рис. 1. Схема люминесцентного сенсора для одновременных измерений яркости излучения и ряда электрофизических параметров флуоресцирующего чувствительного слоя: 1 – источник возбуждающего излучения; 2 – компланарная ячейка встречной структуры на нейтральной подложке; 3 – нанесённый чувствительный слой; 4 – приёмник рассеянного излучения; 5 – измеритель диэлектрических характеристик; 6 – блок управления источником возбуждающего излучения (светодиодом или лазером); 7 – спектрометр; 8 – компьютер

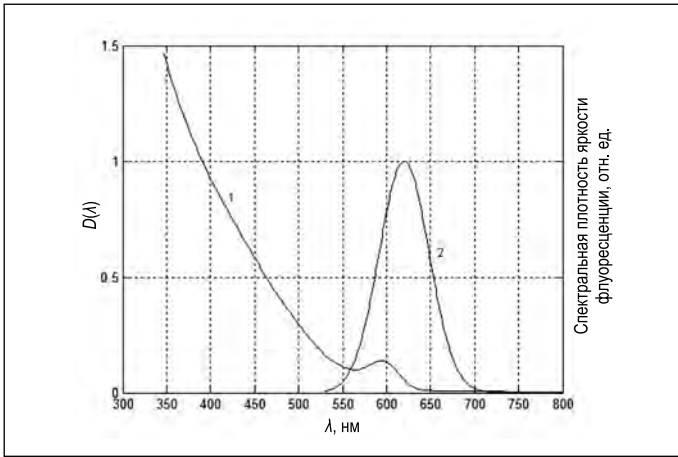


Рис. 2. Спектральная оптическая плотность (1) и спектральная плотность яркости флуоресцентного излучения (2) чувствительного слоя на основе плёнки фторсодержащего полимера, содержащего квантовые точки CdSe/CdS/ZnS

тельные слои должны помещаться в измерительную ячейку, позволяющую проводить возбуждение и регистрацию фотолюминесценции, а также, возможно, изучать некоторые другие их свойства, такие как электрические и диэлектрические: диэлектрическую проницаемость, проводимость, диэлектрические потери. Принципиально здесь то, что чувствительный слой должен быть доступен для целевых внешних воздействий, таких как контактирование с анализируемой газовой или жидкой средой и облучение возбуждающим излучением, а также для корректной регистрации испускаемого излучения. В качестве источника возбуждающего излучения может использоваться лазер или светодиод с необходимой длиной волны излучения. Типичная конструктивная схема сенсора приведена на рис. 1.

Настоящая работа посвящена расчёту световых полей в чувствительном слое трансдьюсера с целью определения оптических характеристик, необходимых для получения оптимального аналитического сигнала, таких как концентрация фотоактивного компонента, оптическая толщина слоя, яркость возбуждающего излучения, способность к светорассеянию и условия отражения от границ слоя. Целевым параметром здесь является яркость испускаемого (восходящего) излучения в направлении приёмника излучения.

Далее, для получения яркости излучения, отражённого от плоскопараллельного оптического слоя, используем некоторые представления «многопоточкового приближения». Так, для нелюминесцирующего бесконечного плоскопараллельного слоя можно использовать «двухпоточковое приближение», предложенное М.М. Гуревичем [12] и затем развитое П. Кубелкой и Ф. Мунком [13], в котором поле может быть описано системой дифференциальных уравнений вида

$$\begin{aligned} \frac{dI_1(x)}{dx} &= -(k+s)I_1 + sI_2(x), \\ \frac{dI_2(x)}{dx} &= sI_1(x) - (k+s)I_2(x). \end{aligned} \quad (1)$$

где  $k$  и  $s$  – показатели поглощения и рассеяния,  $I_1(x)$  и  $I_2(x)$  – яркости нисходящего (падающего) и восходящего излучений внутри слоя, в плоскости с координатой  $x$ .

При этом система (1) имеет аналитическое решение [14], которое даёт, в частности, общий коэффициент отражения плоского слоя  $\mu$  с физической толщиной  $d$ :

$$\ln \frac{(\mu - a - \sqrt{a^2 - 1})(\mu' - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(\mu' - a - \sqrt{a^2 - 1})(\mu - a + \sqrt{a^2 - 1})} = 2kd\sqrt{a^2 - 1},$$

где  $\mu'$  – коэффициент отражения верхней поверхности слоя и  $a = 1 + s/k$ .

Далее обратимся к трёхпоточковой модели Кубелки–Мунка, в которой распределение излучения в среде (слое) представлено в виде дифференциально-разностных уравнений для трёх слагаемых этого излучения, согласно [15, 16]:

$$\begin{aligned} \frac{dF_1(x)}{dx} &= -(k+s)F_1(x); \\ \frac{dF_2(x)}{dx} &= -\left\{2k + \frac{3}{4}[k+s(1-g)]\right\}F_2(x) + \\ &+ \frac{3}{4}[k+s(1-g)]F_3(x) + \frac{s}{4}(2+3g)F_1(x); \\ \frac{dF_3(x)}{dx} &= \left\{2k + \frac{3}{4}[k+s(1-g)]\right\}F_3(x) - \\ &- \frac{3}{4}[k+s(1-g)]F_2(x) - \frac{s}{4}(2-3g)F_1(x), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $F_1(x)$  – яркость коллимированного возбуждающего нисходящего излучения,  $F_2(x)$  – яркость рассеянного нисходящего излучения,  $F_3(x)$  – яркость рассеянного восходящего излучения,  $g$  – фактор анизотропии рассеяния.

Граничные условия для этой системы имеют следующий вид:

$$F_1(0) = (1 - r_{1,\text{фр}})F_{10};$$

$$F_2(0) = (1 - r_{1,\text{фр}})F_{10} + r_{\text{вн}}F_3(d);$$

$$F_3(d) = r_{\text{вн}}F_2(d),$$

где  $F_{10}$  – яркость коллимированного возбуждающего нисходящего излучения на верхней границе слоя,  $F_3(0)$  – яркость рассеянного восходящего излучения у верхней границы слоя,  $F_2(d)$  – яркость рассеянного нисходящего излучения у нижней границы слоя,  $r_{1,\text{фр}}$  – коэффициент френелевского отражения,  $r_{\text{вн}}$  – коэффициент внутреннего отражения от обеих границ слоя.

Важно отметить, что в отличие от системы (1) система (2) не имеет аналитического решения, и входящие в неё коэффициенты отражения могут быть рассчитаны по соответствующим формулам Френеля [17].

Введение люминофора в слой существенно усложняет распределение излучения в нём. При этом систему уравнений (2) следует дополнить слагаемым  $f(x)$ :

$$f(x) = \frac{1}{2} k_1 f \cdot [F_1(x) + F_2(x) + F_3(x)],$$

где  $k_1$  – коэффициент поглощения на длине волны возбуждения флуоресценции,  $f$  – квантовый выход флуоресценции.

Можно отметить, что введение в качестве фотоактивного компонента КТ приводит к возникновению интенсивного поглощения в синей области спектра. При этом пик испускания излучения в использованной фторполимерной матрице находится вблизи полосы экситонного поглощения (рис. 2). Добавление флуоресцентной составляющей к системе уравнений (2) приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned} \frac{dF_1(x)}{dx} &= -(k+s)F_1(x), \\ \frac{dF_2(x)}{dx} &= -\{2k + \frac{3}{4}[k+s(1-g)]\}F_2(x) + \\ &+ \frac{3}{4}[k+s(1-g)]F_3(x) + \frac{s}{4}(2+3g)F_1(x) + \\ &+ \frac{1}{2}fk_1[F_1(x) + F_2(x) + F_3(x)], \\ \frac{dF_3(x)}{dx} &= \{2k + \frac{3}{4}[k+s(1-g)]\}F_3(x) - \\ &- \frac{3}{4}[k+s(1-g)]F_2(x) - \frac{s}{4}(2-3g)F_1(x) + \\ &+ \frac{1}{2}f \cdot k_1[F_1(x) + F_2(x) + F_3(x)]. \end{aligned} \quad (3)$$

Аналитическое решение системы уравнений (3) невозможно, и его численное решение проводилось в среде программирования «MATLAB» с использованием процедуры «ode45» с заложенной по умолчанию относительной точностью 0,1 %. (Процедуры решения систем дифференциальных уравнений в этой среде хорошо известны [18].)

Анализ распределения излучения в люминесцирующем слое, в частности, позволил нам оптимизировать свето-конверсионные слои, используемые в качестве укрытых материалов [19], и получить основные закономерности формирования цветности излучения оптических материалов, содержащих КТ на основе CdSe/CdS/ZnS с разной длиной волны испускаемого излучения [20]. Результаты вычислений, выполненных в данной работе, в частности, показывают, что «аналитическая» (полезная) функция  $F_3(x)$  имеет экстремальный характер (рис. 3). В примере, приведённом на рис. 4, уровень соответствующего аналитического сигнала, характеризуемого значением  $F_3(0)$ ,

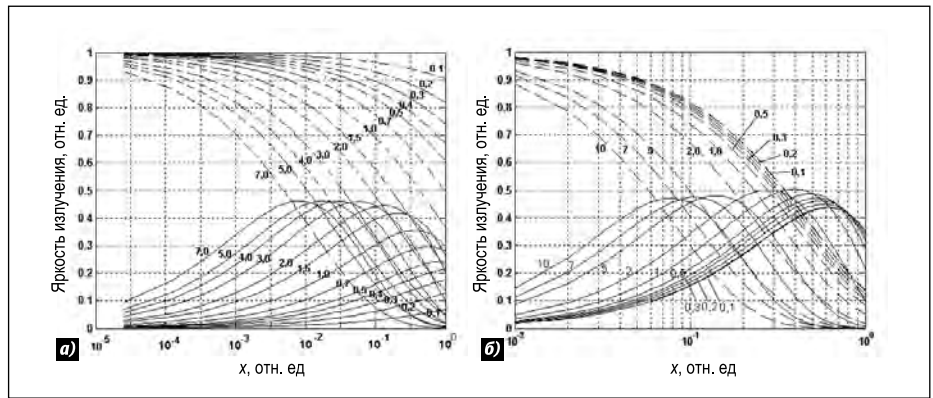


Рис. 3. Световое поле в нерассеивающем,  $s = 0 \text{ мм}^{-1}$ , (а) и рассеивающем,  $s = 2 \text{ мм}^{-1}$ , (б) люминесцирующих слоях. Пунктирные линии – кривые яркости коллимированного возбуждающего нисходящего излучения  $F_1(x)$ , сплошные линии – кривые яркости рассеянного восходящего излучения  $F_3(x)$ , формирующего полезный аналитический сигнал трансдьюсера. Числа у кривых – соответствующие значения  $k$  (в  $\text{мм}^{-1}$ ).

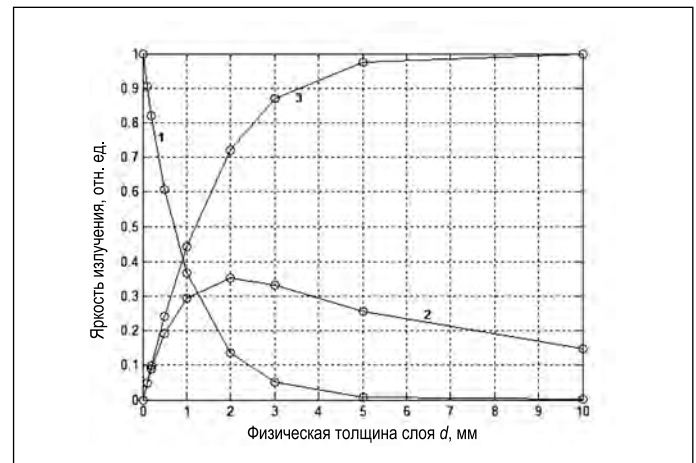


Рис. 4. Зависимости «граничных» яркостей излучения  $F_1(d)$  (1),  $F_3(0)$  (2) и  $F_2(d)$  (3) от физической толщины слоя  $d$

максимален при физической толщине слоя 2 мм. (Увеличение толщины больше этого значения приводит к падению амплитуды сигнала, что представляется важным для разработки люминесцентных сенсоров.)

Проведённые расчёты показывают, что для усиления сигнала необходимо оптимизировать значение  $s$ , что практически вполне достижимо, так как для эффективной работы трансдьюсера требуется, чтобы матрица была пористой. Учёт поглощения возбуждающего излучения фотоактивным компонентом, а также люминесцентного потока, показывает, что  $F_3(0)$  экстремальным образом зависит как от концентрации КТ в матрице, так и от  $d$ . Измерения с помощью сенсора с чувствительным слоем на основе пористого фторсодержащего сополимера показали оптимальность концентрации КТ в 1,5 мг/г при толщине чувствительного слоя 2 мм. Увеличение концентрации фотоактивного компонента и  $d$  по сравнению с этими значениями приводит к уменьшению  $F_3(0)$ , т.е. общей отражающей способности слоя.

## Заключение

1. Проведён анализ светового поля в чувствительном элементе люминесцентного сенсора на квантовых точках

*CdSe/CdS/ZnS*. Для анализа была использована расчётная схема на основе системы трёх дифференциальных уравнений, учитывающая яркости нисходящего возбуждающего, нисходящего рассеянного и общего восходящего излучения.

2. Разработаны численные методы решения системы уравнений и определена структура светового поля в слое. Установлены основные закономерности формирования яркости общего восходящего излучения, которое должно использоваться для формирования аналитического сигнала сенсора.

3. Установлено, что яркость общего восходящего излучения слоя экстремальным образом зависит как от концентрации КТ в материале, так и от физической толщины чувствительного слоя. Предложены оптимальные размеры чувствительного слоя, необходимые для его эффективно применения в качестве трансдьюсера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Соглашение о предоставлении субсидии 14.574.21.0185 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57417X0185).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эткинс Б.* Химические и биологические сенсоры. – М.: Техносфера, 2005.
2. Биосенсоры: Основы и приложения / Под ред. Э. Тёрнер, И. Карубе и Дж. Уилсон. – М.: Мир, 1992.
3. *Отто М.* Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). – М.: Техносфера, 2004, 416 с. (т. 1), 288 с. (т. 2).
4. *Cordero S.R., Carson P.J., Estabrook R.A., Strouse G.F., Buratto S.K.* Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 12137–12142.
5. *Uematsu T., Maenosono S., Yamaguchi Y.* Photoinduced fluorescence enhancement in CdSe/ZnS quantum dot submonolayers sandwiched between insulating layers: influence of dot proximity // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 8613–8618.
6. *Pechstedt K., Whittle T., Baumberg J., Melvin T.* Photoluminescence of colloidal CdSe/ZnS quantum dots: the critical effect of water molecules // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114, No. 28. – P. 12069–12077.

7. *Ito Y., Matsuda K., Kanemitsu D.* Photoluminescence intermittency in single CdSe nanoparticles: environment dependence // *J. Lumin.* – 2008. – Vol. 128, No. 5–6. – P. 868–870.

8. Неравновесные процессы в сенсорных структурах / Под ред. В.А. Смытныны. – Одесса: ОНУ, 2015.

9. *Павлов С.А., Павлов А.С., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.В., Антипов Е.М.* Использование квантовых точек на основе CdSe/CdS/ZnS в компланарных ёмкостных структурах для оптических датчиков жидких и газовых средах<sup>3</sup> // *Прикладная физика.* – 2018. – № 3. – С. 27–32.

10. *Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я.* Физико-химические основы фотобиологических процессов. – М.: Высш. школа, 1989. – 199 с.

11. *Павлов С.А., Павлов А.С., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.В., Антипов Е.М.* Люминесцентный сенсор на квантовых точках CdSe/CdS/ZnS для анализа I<sub>2</sub> в газовых и водно-спиртовых средах // *Прикладная физика.* – 2018. – № 5 (в печати).

12. *Gurevich M.* Ueber eine Rationelle Klassifikation der Lichtstreuenden Medien // *Physik. Zeitschr.* – 1930. – Bd. 31. – S. 753–763.

13. *Simonot L., Thoury M., Delaney J.* Extension of the Kubelka-Munk theory for fluorescent turbid media to a nonopaque layer on a background // *J. Opt. Soc. Am. A.* – 2011. – Vol. 28, No. 7. – P. 1349–1357.

14. *Kubelka P., Munk F.* Ein Beitrag zur optic der farbanstriche // *Z. Techn. Phys.* – 1931. – Bd. 12, Nr. 11a. – P. 593–601.

15. *Гираев К.М., Ашурбеков Н.А., Кобзев О.В.* Оптическое исследование биотканей: определение показателей поглощения и рассеяния // *Письма в ЖТФ.* – 2003. – Т. 29, № 21. – С. 48–52.

16. *Remisowsky A.M.V., McClendon J.H., Fuhkansky L.* Estimation of the optical parameters and light gradients in leaves: multi-flux versus two-flux treatment // *Photochemistry and Photobiology.* – 1992. – Vol. 55, No. 6. – P. 857–865.

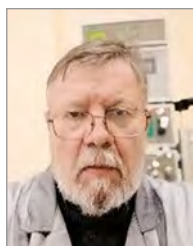
17. *Кизель В.А.* Отражение света. – М.: Наука, 1973. – 351 с.

18. *Шампайн Л.Ф., Гладвел И., Томпсон С.* Решение обыкновенных дифференциальных уравнений с использованием MATLAB. – СПб [и др.]: Лань, 2009. – 299 с.

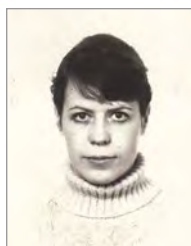
19. *Павлов С.А., Корякин С.Л., Шерстнева Е.Ю., Максимова Е.Ю., Антипов Е.М.* Высокоэффективные укрывные материалы с квантовыми точками для теплиц // *Светотехника.* – 2018. – № 1. – С. 62–68.

20. *Антипов Е.М., Корякин С.Л., Максимова Е.Ю., Павлов С.А., Шерстнева Н.Е.* Особенности формирования цветности излучения дисперсий квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в многокомпонентных системах // *Светотехника.* – 2017. – № 4. – С. 31–34.

<sup>3</sup> Название публикации сохранено. – Прим. ред.



**Павлов Сергей Алексеевич**, доктор хим. наук, профессор. Окончил в 1976 г. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Гл. специалист кафедры ЛКМ этого вуза



**Максимова Елена Юрьевна**, химик-технолог. Окончила в 1982 г. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Зав. лабораторией кафедры ЛКМ этого вуза



**Павлов Александр Валерьевич**, химик-технолог. Ассистент кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева



**Павлов Алексей Сергеевич**, кандидат хим. наук. Инженер первой категории кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева



**Алексеенко Антон Владимирович**, химик-технолог. Инженер первой категории кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева



**Антипов Евгений Михайлович**, доктор хим. наук, профессор. Окончил в 1972 г. МИФИ. Зав. кафедрой ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева