

На правах рукописи

**Асланов Сергей Владимирович**

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК  
СУЛЬФИДА СЕРЕБРА**

Специальность 1.3.6 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Воронеж – 2021**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель            доктор физико-математических наук, профессор  
**Овчинников Олег Владимирович**

Официальные оппоненты:        **Орлова Анна Олеговна**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
университет ИТМО», факультет фотоники,  
профессор  
**Амброзевич Сергей Александрович**  
кандидат физико-математических наук, ФГБУН  
«Физический Институт им. П.Н. Лебедева  
Российской Академии Наук», отдел  
люминесценции им. С.И. Вавилова, старший  
научный сотрудник

Ведущая организация:            Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки            «Федеральный  
исследовательский центр «Казанский научный  
центр Российской академии наук», г. Казань

Защита состоится **23** декабря 2021 г. в **15 ч. 10** мин. на заседании диссертационного совета при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1 ауд. **428**.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте Воронежского государственного университета <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3374>

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2021 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.2.288.03

Голощاپов Дмитрий Леонидович

## АКТУАЛЬНОСТЬ

В настоящее время широко исследуются люминесцентные свойства полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) [1-3]. Люминесценция КТ и массивных (моно- и поли-) кристаллов того же состава различаются по механизму возникновения, интенсивности, положению максимума, полуширине полосы, времени жизни и др. В случае КТ большинство из перечисленных параметров зависит от их размеров. Интерес к таким объектам вызван перспективой решения с их помощью разнообразных прикладных и фундаментальных проблем в биологии, химии, медицине и технике в биомедицине (маркирование, сенсорика, тераностика), фотокатализе и фотовольтаике, квантовой криптографии, лазерной технике и т.п. [4,5].

Для развития указанных приложений важную роль играют приемы формирования наноструктур на основе КТ с заданными размерно-зависимыми оптическими свойствами. Высокий квантовый выход люминесценции КТ – один из параметров, характеризующих, как сами люминесцентные свойства, так и предшествующие им фотопроцессы.

Ключевое значение для понимания механизмов формирования люминесценции в коллоидных КТ и управления ее параметрами играет их взаимосвязь с условиями синтеза, строением используемых лигандов, механизмами их адсорбции на интерфейсах, степенью пассивации ими оборванных связей интерфейсов нанокристаллов, стабильностью пассиваторов во времени и в условиях действия возбуждающего излучения.

К настоящему времени установлено, что избранный подход к синтезу КТ в большой степени определяет их фотофизические и фотохимические свойства, в том числе люминесцентные, которые зависят, от размера, природы поверхностного окружения, лигандов, стабилизирующей матрицы, состояния интерфейсов КТ, наличия оболочек [2,3]. Подобные закономерности установлены преимущественно для экситонной люминесценции КТ.

В последние годы интерес к механизмам возникновения люминесценции на уровнях структурно-примесных дефектов в КТ (так называемой, “trap state luminescence” [6]) заметно возрастает, ввиду возможности достижения ее заметного квантового выхода [6]. К тому же, имеется возможность использования отдельных переходов с участием уровней дефектов КТ в фотопроцессах, играющих большую роль в каталитических реакциях [3] и т.п. Однако проблема установления механизмов возникновения рекомбинационной люминесценции, а также способы управления параметрами люминесценции, возникающей благодаря излучательной рекомбинации на уровнях структурных дефектов в КТ, остается малоизученной. Например, при формировании на КТ CdSe оболочки из более широкозонного ZnS (структура core/shell) отмечено разгорание экситонной и тушение рекомбинационной полос люминесценции [7]. В случае создания core/shell структур на основе КТ CdS, наоборот, отмечают разгорание полосы рекомбинационной люминесценции [8]. По-видимому, концентрация и тип структурных дефектов КТ определяется не только оптимальными параметрами их синтеза, но и степенью стехиометрии самого соединения.

Коллоидные КТ сульфида серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) являются типичным представителем нестехиометрических КТ, обладающих размерно-зависимой люминесценцией в ближней ИК области (от 600 до 1300 нм [1-3]). Сульфид серебра нетоксичен и почти не растворим в воде, что важно для многих указанных выше приложений. Однако к настоящему времени ИК люминесценция КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  практически не исследована. Остается нерешенной проблема управления положением максимума и интенсивностью полосы люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , в том числе за счет размерного эффекта. Заметная фотохимическая активность сульфида серебра сказывается на стабильности оптических свойств коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ввиду изменения их под действием возбуждающего излучения [9].

Одним из наиболее перспективных приемов повышения квантового выхода люминесценции КТ является создание core/shell коллоидных КТ. В литературе известны отдельные работы, посвященные формированию core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SnS}_2$ . Формирование оболочек в перечисленных случаях реализовано за счет внесения прекурсора материала оболочки в коллоидный раствор. При этом поведение люминесцентных параметров рассмотрено только в отдельных случаях. В частности, для core/shell коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  этот вопрос до сих пор не рассмотрен. В настоящее время также отсутствуют исследования, посвященные активации фотопроцессов, таких как фоторастворение или “залечивание” интерфейсных дефектов, влияющих на концентрацию каналов безызлучательной рекомбинации и росту квантового выхода люминесценции КТ. Таким образом, разработка методик управления люминесценцией коллоидных квантовых точек сульфида серебра и установление механизмов фотопроцессов, определяющих ее основные параметры, представляется **актуальной** задачей.

**Целью** данной работы является установление закономерностей люминесценции наноструктур, построенных на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных органическими лигандами тиолового ряда, покрытых оболочками  $\text{ZnS}$  и  $\text{SiO}_2$ , а также адсорбированных на поверхности нанокристаллов  $\text{TiO}_2$ .

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих основных **задач**:

1. Разработку приемов формирования коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиолового ряда (тиогликолевой кислотой, 2-меркаптопропионовой кислотой, L-цистеином), а также создание на их основе core/shell систем  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , обладающих размерно-зависимой ИК люминесценцией с различным квантовым выходом.

2. ИК спектроскопическое обоснование пассивации синтезированных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  тиолсодержащими молекулами и формирования  $\text{SiO}_2$  оболочек.

3. Исследование размерной зависимости в спектрах люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и анализ механизма ИК излучательной рекомбинации.

4. Разработку приемов управления спектральными и кинетическими параметрами люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  за счет формирования структур core/shell ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ ).

5. Установление влияния структуры интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на параметры размерно-зависимой ИК люминесценции.

6. Анализ фотопроецессов в наноструктурах на основе ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с нанокристаллами диоксида титана, определяющих фотосенсибилизацию продуцирования активных форм кислорода.

**Объектами исследований** служили коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  размером 1.7-3.7 нм, приготовленные методами водного синтеза с применением поверхностных лигандов тиолового ряда (тиогликолевой кислоты (TGA), 2-меркаптопропионовой кислоты (2-MPA), L-цистеина (L-cys)), КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , полученные методом фотоиндуцированного синтеза в этиленгликоле. Кроме того, исследованы наноструктуры на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , представляющие собой core/shell системы  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , а также гетеросистемы с наночастицами диоксида титана. Выбранные КТ являются типичными представителями нестехиометрических соединений с развитой системой дефектов, а также обладающих люминесценцией в ближней ИК области, что важно для различного рода технических приложений.

### **Научная новизна работы**

1. Экспериментально установлен размерный эффект в спектрах рекомбинационной ИК люминесценции для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных с использованием поверхностных лигандов тиолового ряда и показано, что:

а) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  наблюдается сдвиг максимума полосы люминесценции от 1000 нм к 660 нм при уменьшении размера нанокристаллов от 3.1 нм до 1.7 нм.

б) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (в воде) максимумы люминесценции расположены при 850 нм и 1050 нм для ансамблей КТ средними размерами 2.0 и 2.5 нм соответственно;

в) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (в этиленгликоле) максимумы люминесценции расположены при 690 нм и 800 нм для ансамблей КТ средними размерами 1.5 нм и 3.0 нм;

д) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$  максимумы люминесценции расположены при 750 нм и 940 нм для ансамблей КТ средними размерами 2.5 нм, 3.7 нм, соответственно.

2. Впервые реализовано фотоиндуцированное управление квантовым выходом люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (в этиленгликоле).

3. Разработаны новые оригинальные методики синтеза core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  с управляемой толщиной оболочки  $\text{SiO}_2$  в пределах 0.7 - 4.5 нм.

4. Впервые обнаружена возможность контроля толщины оболочки  $\text{SiO}_2$  методом ИК спектров поглощения по соотношению интенсивностей в полосах валентных колебаний силановых групп (между  $1103\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ ) и  $1023\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ ), изменение которого указывает на удлинение Si-O-Si цепей.

5. Показано, что формирование core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  различной толщины (0.7-4.5 нм) обеспечивает управление квантовым выходом люминесценции для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  (вода) в диапазоне от 0.1-3.5 %, для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$  (этиленгликоль) – от 1.6 до 8.0 %, для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$  (вода)-от 0.2 до 0.5 %.

6. С помощью ИК спектров поглощения показано, что использование молекулы (3-меркаптопропил) триметоксисилана (MPTMS) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$  обеспечивает процедуру замены лиганда, поскольку MPTMS также имеет тиоловую функциональную группу. При этом формируется исключительно монослойная оболочка из  $\text{SiO}_2$ .

7. Увеличение квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$  в этиленгликоле (805-860 нм) до 8.0 % достигается в условиях процедуры замены лиганда молекул пассиваторов для  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  на  $\text{MPTMS}$  с последующим увеличением толщины оболочки до 2.0 нм в присутствии тетраэтоксисилана.

#### **Практическая ценность работы**

Результаты фундаментальных исследований в области механизмов и параметров люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  открывают новые возможности для создания на их основе ИК люминофоров для различных технических приложений, в том числе для биомедицинских применений (люминесцентные сенсоры, маркеры, агенты фотодинамической терапии и т.п.). Установление фундаментальных механизмов фотопроцессов в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обеспечит новые возможности в области разработки низкотоксичных, фотостабильных и высоколюминесцентных материалов с управляемыми люминесцентными свойствами. Установленные закономерности фотопроцессов в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и наноструктурах на их основе важны также в задачах фотокатализа, включая фотосенсибилизацию диоксида титана в видимой и ближней ИК области.

#### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Положение максимумов полос ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиолового ряда, возникающей в результате излучательной рекомбинации дырок с локализованными на центрах свечения электронами, зависит от размера нанокристаллов и типа используемого пассиватора, а центры локализованы вблизи интерфейсов нанокристаллов.

2. Рост квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (этиленгликоль) до 7.9% при воздействии на коллоидный раствор излучения с длиной волны 405 нм, сопровождающийся увеличением среднего времени жизни люминесценции от 60 нс до 190 нс, обусловлен фотоиндуцированной докристаллизацией и снижением концентрации интерфейсных дефектов.

3. Увеличение среднего времени жизни люминесценции в 3 – 4 раза, наблюдаемое при формировании core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{-MPA}$ , сопровождающееся одновременным ростом квантового выхода ИК рекомбинационной люминесценции в 1.3 - 2.6 раз, обусловлено снижением концентрации интерфейсных дефектов.

4. Формирование core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$  приводит к увеличению константы излучательной рекомбинации в 3.3 - 6.5 раз и уменьшению константы безызлучательной рекомбинации в 1.6 - 5.4 раза, что вызвано пассивацией поверхностных дефектов.

5. Фотосенсибилизация активных форм кислорода при декорировании наночастиц  $\text{TiO}_2$  квантовыми точками  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  происходит вследствие переноса заряда.

#### **Степень надежности и достоверности результатов диссертации**

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается: а) применением стандартных подходов к синтезу исследуемых образцов; б) использованием современных аналитических методов для их аттестации; в) применением современных методик спектрально-абсорбционного и люминесцентного анализа для исследований фотопроцессов в образцах коллоидных

КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и наноструктур на их основе; г) систематической воспроизводимостью результатов и многократной экспериментальной проверкой результатов измерений.

Достоверность научных положений, выносимых на защиту, подтверждается независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы.

### **Личный вклад автора**

Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора методов исследования и проведены экспериментальные исследования, анализ и интерпретация полученных результатов, сформулированы основные выводы, и научные положения, выносимые на защиту.

Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета в соответствии с планом её НИР, а также поддержана грантами РФФИ №19-12-00266, РФФИ №19-42-363007 p\_мол\_a, РФФИ №18-32-00497 мол\_a, РФФИ № 20-32-90167.асп, а так же грантом Президента РФ для Ведущих научных школ РФ (проект №НШ-2613.2020.2). Определение задач исследования и постановка экспериментов осуществлялась под руководством заведующего кафедрой оптики и спектроскопии, доктора физико-математических наук, профессора Овчинникова О.В.

### **Апробация работы**

Основные результаты докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях различного уровня: XXIV международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2018), Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики» (Минск, Беларусь, 2018), XXV международная научная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2019), Всероссийская конференция «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах» (Уфа, Россия, 2019), 13-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 2019), XXVI международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2020), XI международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Россия, 2019), XII международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Россия, 2020), XXI всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-21 (Екатеринбург, Россия, 2021), XVIII молодежная конференция с международным участием по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, Россия, 2021).

### **Публикации**

Основные результаты по теме диссертации изложены в 21 научной работе, в том числе в 7 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка трудов по теме диссертации, списка литературы. Работа изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 59 рисунков, 14 таблиц. Список литературы содержит 225 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** выполнено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цели, задачи и объекты исследования, указаны положения, выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения о публикациях и апробации работы.

**В первой главе** проанализированы современные литературные данные, свидетельствующие об актуальности исследования механизмов возникновения рекомбинационной люминесценции полупроводниковых КТ и разработке новых методов управления размерно-зависимыми оптическими свойствами и квантовым выходом люминесценции КТ. Анализ литературы свидетельствует о том, что в настоящий момент подробно исследован размерный эффект в оптическом поглощении и в экситонной люминесценции КТ CdTe, CdSe, ZnSe, InP, GaAs и т.п. Для КТ, синтезированных из полупроводниковых соединений, обладающих заметной степенью нестехиометрии, рассмотрение размерных зависимостей в оптическом поглощении и люминесценции однозначно и полно пока не выполнено. Размерный эффект в рекомбинационной люминесценции практически не исследован. Для коллоидных КТ сульфида серебра, обладающих заметной степенью нестехиометрии, характерны сложные размерные зависимости в оптическом поглощении, обусловленные вкладом от примесных переходов, с участием уровней структурных дефектов. Практически не исследован размерный эффект в люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S. Отсутствует однозначное понимание связи условий синтеза КТ, их поверхностного окружения, типа лиганда с их оптическими свойствами. Физические механизмы влияния диэлектрических оболочек на люминесценцию КТ Ag<sub>2</sub>S не рассмотрены.

**Во второй главе** описаны подходы к синтезу образцов КТ Ag<sub>2</sub>S обеспечивающие разные условия пассивации интерфейсов КТ. В рамках единого подхода разработаны оригинальные приемы формирования коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S, пассивированных молекулами тиолового ряда (тиогликолевой кислотой, 2-меркаптопропионовой кислотой, L-цистеином), средним диаметром 1.7-3.7 нм, обладающих размерно-зависимой ИК люминесценцией с различным квантовым выходом. В одном случае в синтезе КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA и КТ Ag<sub>2</sub>S/L-cys прекурсором серы служил сам пассиватор, а управление размером осуществляли изменением соотношения концентраций AgNO<sub>3</sub> и молекул пассиватора. В другом случае в синтезе КТ Ag<sub>2</sub>S/2MPA и Ag<sub>2</sub>S/TGA источником серы служил водный раствор Na<sub>2</sub>S, а управление размером КТ осуществляли, изменяя концентрацию Na<sub>2</sub>S. Кроме того, представлено описание новой методики формирования КТ Ag<sub>2</sub>S/2MPA в этиленгликоле, предполагающей использование экспонирования излучением с длиной волны 405 нм смеси растворов AgNO<sub>3</sub> и 2MPA в этиленгликоле для активации люминесценции и изменения размера КТ.



В следующем разделе приведено описание приемов формирования на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним диаметром 2.2-2.9 нм core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  с толщиной оболочки от 0.5 до 4 нм. Формирование оболочек  $\text{ZnS}$  достигали внесением ацетата цинка в коллоид КТ с использованием в качестве источника серы избытка молекул пассиватора. Формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  осуществляли в две стадии, на первой стадии производили замену пассиватора КТ на  $\text{MPTMS}$  и формирование монослойной оболочки  $\text{SiO}_2$ . На второй стадии вносили прекурсор  $\text{SiO}_2$  – метасиликат натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (в случае КТ в этиленгликоле также использовали тетраэтоксисилан (TEOS)).

Методиками XRD, а также ПЭМ высокого разрешения установлено, что разработанные подходы к синтезу обеспечивают формирование КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в моноклинной фазе размером 1.7-3.7 нм. Подтверждено формирование оболочек  $\text{ZnS}$  кубической модификации и аморфного  $\text{SiO}_2$  толщиной 0.5-4.0 нм.

Полученные КТ осаждали на наночастицы  $\text{TiO}_2$  размером 10-15 нм. В случае КТ в этиленгликоле смесь перемешивали в течении 2 недель в темноте. Методом ПЭМ подтверждено осаждение КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  из водного раствора непосредственно на поверхность НЧ анатаза  $\text{TiO}_2$ . В случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  наблюдали скопление КТ у поверхности НЧ  $\text{TiO}_2$  на расстоянии 1-2 нм.

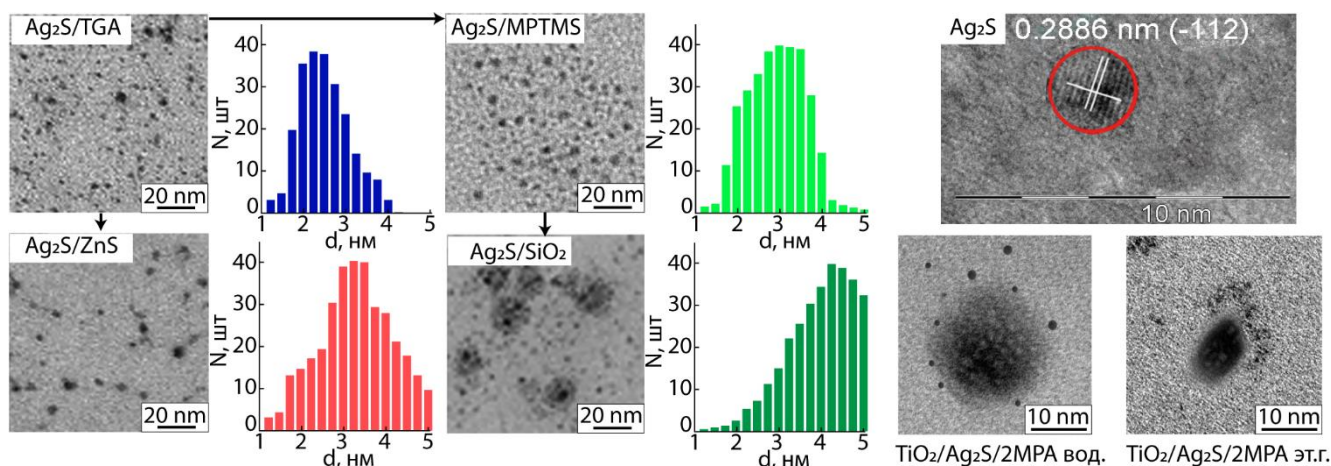


Рисунок 1 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  средним размером 2.5 нм, core/shell  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , ПЭМ высокого разрешения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и ПЭМ изображения наноконпозитов НЧ  $\text{TiO}_2/\text{КТ } \text{Ag}_2\text{S}$  в воде и этиленгликоле

Во второй части второй главы описаны использованные методики абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и оборудование.

**В третьей главе** исследованы спектрально-люминесцентные свойства КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиолового ряда (тиогликолевой кислотой, 2-меркаптопропионовой кислотой, L-цистеином), средним диаметром 1.7-3.7 нм. Экспериментально установлен размерный эффект в спектрах рекомбинационной ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

В параграфе 3.1 установлен размерный эффект в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ . Показано, что разработанные методики синтеза обеспечивают формирование КТ, обладающих как экситонной,

так и рекомбинационной размерно-зависимой люминесценцией, максимум которой сдвигается от 1000 нм к 660 нм при уменьшении размера нанокристаллов от 3.2 нм к 1.7 нм (рис. 2 слева). Методом ИК абсорбционной спектроскопии

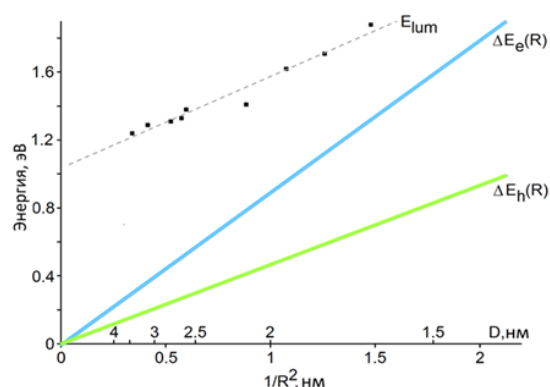
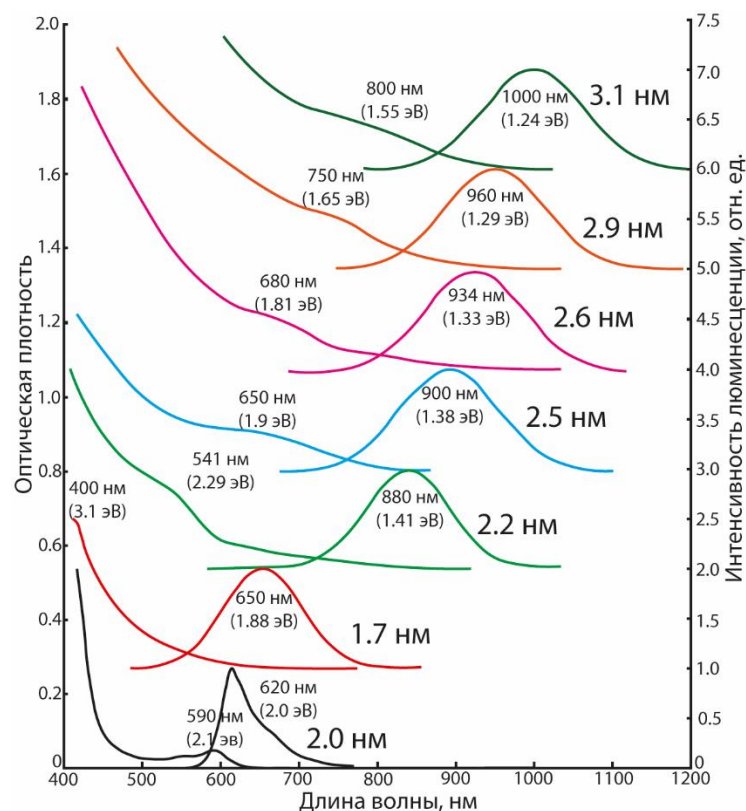


Рисунок 2 – Спектры поглощения и люминесценции КТ  $Ag_2S/TGA$  различных размеров (слева). Размерные зависимости (вверху) пика рекомбинационной люминесценции (экспериментальные) и энергетических состояний электронов проводимости (оценка) и заполненных электронами состояний “валентной зоны” для КТ  $Ag_2S/TGA$

показано, что КТ с разным механизмом люминесценции отличаются способом адсорбции молекул пассиватора на их интерфейсах. В случае рекомбинационной люминесценции молекулы TGA взаимодействуют с поверхностью нанокристаллов преимущественно тиольной группой, а в случае экситонной одновременно и тиольной, и карбоксильной группами TGA.

В приближении сильного конфайнмента выполнены оценки отдельно размерного эффекта для состояний электронов и дырок в исследуемых образцах КТ с использованием выражения:

$$\Delta E_{1,0}^{e(\square)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e(\square)} R^2} \cdot (1)$$

Затем произведено сравнение соответствующих зависимостей с размерным эффектом максимума полосы люминесценции КТ  $Ag_2S/TGA$ . Размерная зависимость положения максимума рекомбинационной люминесценции оказалась близка по наклону к кривой, демонстрирующей размерный эффект для энергетических состояний дырок (рис. 2). Сделан вывод о том, что наиболее вероятным механизмом люминесценции является рекомбинация электрона, локализованного на уровне центра свечения с дыркой.

В параграфах 3.2 и 3.3 установлено, что для КТ  $Ag_2S/2-MPA$  (в воде) максимумы люминесценции расположены при 850 нм и 1050 нм для ансамблей КТ средними размерами 2.2 и 2.6 нм соответственно, а для КТ  $Ag_2S/L-Cys$  максимумы люминесценции расположены при 750 нм и 940 нм для ансамблей КТ средним размером 2.5 нм, 3.7 нм, соответственно. Таким образом, положение максимумов

полос ИК рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  зависит от размера нанокристаллов и типа используемого пассиватора, а центры локализованы вблизи интерфейсов нанокристаллов.

В параграфе 3.4 обсуждаются результаты, демонстрирующие фотоиндуцированное управление квантовым выходом люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле (рис. 3). В процессе воздействия на коллоидный раствор излучения с длиной волны 405 нм обнаружено появление полосы рекомбинационной люминесценции с максимумом при 800 нм КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ . Квантовый выход люминесценции (QY) в оптимуме экспозиции (50 часов) составлял 7.9%. Увеличение времени экспозиции до 80 часов приводило к снижению QY до 1.6%. Для сравнения, для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде значение QY не выше 0.2%.

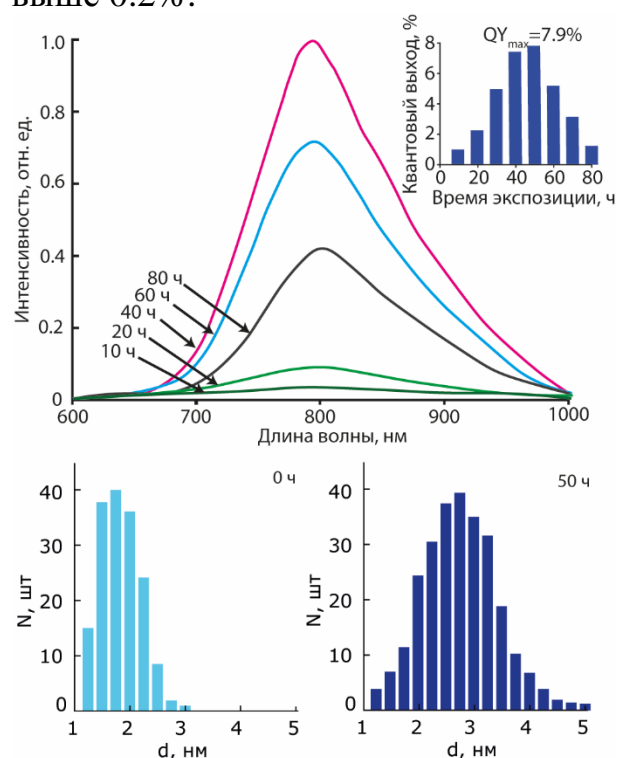


Рисунок 3 – Спектры люминесценции и гистограмма квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле в зависимости от времени экспонирования, гистограммы распределения по размерам (из данных ПЭМ)

Наблюдаемые изменения в люминесценции сопровождались сначала увеличением среднего времени жизни люминесценции до 190 нс в оптимуме, а затем дальнейшим его снижением до 58 нс. Отмечено также увеличение среднего размера КТ с 1.7 до 2.8 нм по мере экспонирования.

В рамках двухуровневой модели установлены константы скоростей излучательной ( $k_r$ ) и безызлучательной ( $k_{nr}$ ) рекомбинации при помощи выражений:

$$QY = k_r \cdot \langle \tau \rangle, \quad (2)$$

$$k_{nr} = k_r(1 - QY)/QY, \quad (3)$$

Обнаружено, что в процессе начальной стадии фотостимулированного роста QY наблюдается увеличение константы излучательной рекомбинации и уменьшение константы безызлучательной рекомбинации, что является проявлением пассивации интерфейсных дефектов. Последующее увеличение времени экспонирования образца до 60 и 80 часов приводит к росту константы безызлучательной рекомбинации, что вероятно вызвано фотодеструкцией кристалла и формированием центров тушения рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле.

Таблица 1 – Среднее время жизни люминесценции, квантовый выход люминесценции и константы рекомбинации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле в зависимости от времени экспонирования

Образец	QY, %	$\langle\tau\rangle$ , нс	$k_r, \text{c}^{-1}$	$k_{nr}, \text{c}^{-1}$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPA}$ (EG) 20 часов экспозиции	1.9	60	$3.1 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPA}$ (EG) 40 часов	7.9	190	$4.1 \cdot 10^5$	$4.9 \cdot 10^6$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPA}$ (EG) 60 часов	5.5	102	$5.4 \cdot 10^5$	$9.1 \cdot 10^6$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPA}$ (EG) 80 часов	1.6	58	$2.8 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^7$

**В четвертой главе** представлены результаты исследования люминесцентных свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ . Показано, что формирование оболочек позволяет увеличить квантовый выход люминесценции КТ до 35 раз. Максимального значения QY=8% достигали для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (EG).

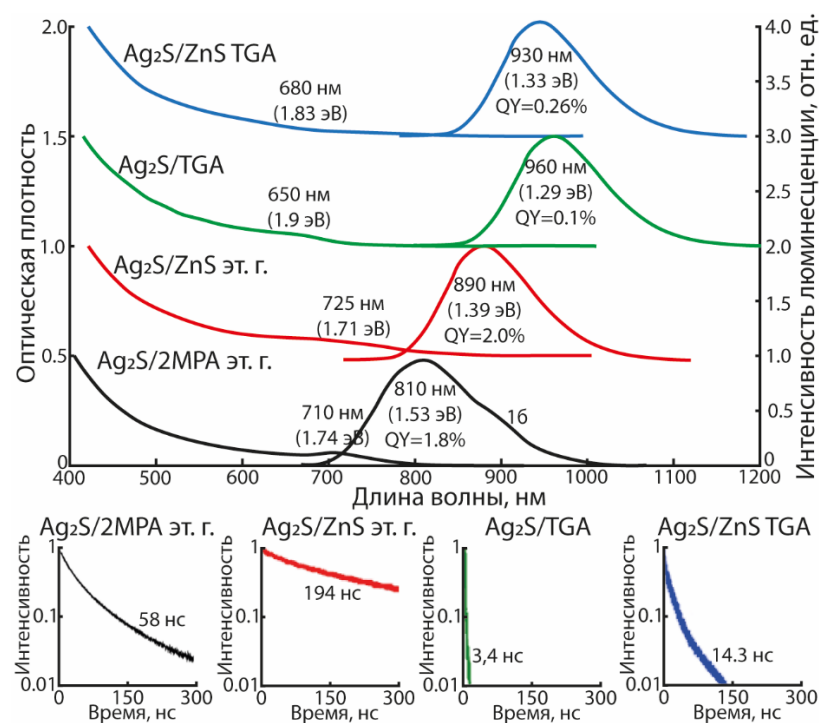


Рисунок 4 – Спектры поглощения, люминесценции и кривые затухания люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и core/shell  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$

В параграфе 4.1 представлены результаты исследований спектральных свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ . Наблюдали рост среднего времени жизни и квантового выхода люминесценции при формировании оболочки ZnS.

Анализ констант рекомбинации показал, что наблюдаемый рост QY при формировании оболочки ZnS обусловлен с пассивацией поверхностных дефектов и снижением эффективности безызлучательной рекомбинации (табл.2).

Таблица 2 – Квантовый выход и среднее время жизни люминесценции, а также константы рекомбинации для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$

Наименование	QY, %	$\langle\tau\rangle$ , нс	$k_r, \text{c}^{-1}$	$k_{nr}, \text{c}^{-1}$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.5 нм, вода)	0.1	3.4	$2.97 \cdot 10^5$	$2.96 \cdot 10^8$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ (вода)	0.26	14.3	$1.82 \cdot 10^5$	$6.97 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ (EG)	1.6	58	$2.76 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$ (EG)	2.0	194	$1.03 \cdot 10^5$	$5.05 \cdot 10^6$



В параграфе 4.2 представлены результаты исследований люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ . Обнаружено, что формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  приводит к росту QY для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  от 0.1% до 3.5%, КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде от 0.17 до 0.47%, и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле от 1.6 до 8%. Предположено, что наблюдаемое увеличение QY связано, как с локализацией носителей заряда в ядре за счет большой ширины запрещенной зоны  $\text{SiO}_2$ , так и с пассивацией центров безызлучательной рекомбинации.

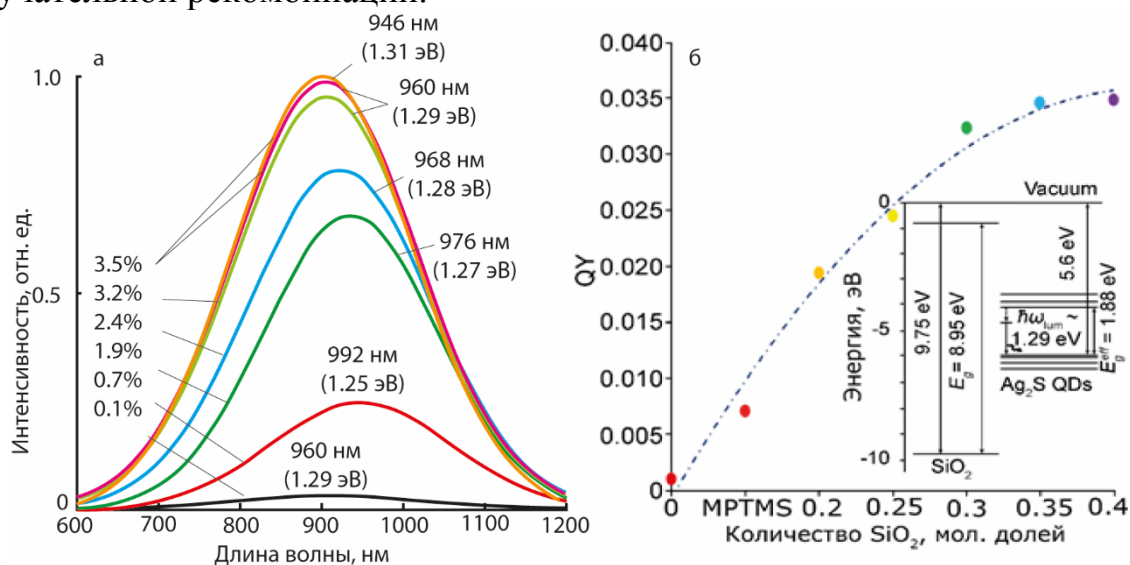


Рисунок 5 – Зависимость спектра люминесценции (а) и квантового выхода люминесценции (б) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  от толщины оболочки  $\text{SiO}_2$ . На врезке – энергетическая диаграмма core/shell системы

Методом ИК спектров поглощения показано, что при замене органического лиганда на МРТМС (первая стадия) формируется монослойная оболочка  $\text{SiO}_2$ . Ее толщина увеличивается при добавлении  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (вторая стадия). Использование на второй стадии дополнительного количества МРТМС не приводит к росту оболочки, но обеспечивает доразращивание ядер КТ и снижение QY (табл.3).

Таблица 3 – Квантовые выходы люминесценции, средние времена жизни люминесценции и константы рекомбинации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , в воде

Образец	QY, %	$\langle\tau\rangle$ , нс	$k_r$ , $\text{c}^{-1}$	$k_{nr}$ , $\text{c}^{-1}$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ 2.5 нм	0.1	3.4	$2.94 \cdot 10^5$	$2.94 \cdot 10^8$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MTPMS}/\text{TGA}$	0.7	7.7	$9.09 \cdot 10^5$	$1.29 \cdot 10^8$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.2 м.д.	1.9	8.3	$2.29 \cdot 10^6$	$1.18 \cdot 10^8$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.25 м.д.	0.24	13.3	$1.8 \cdot 10^6$	$7.34 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.3 м.д.	0.32	15.1	$2.12 \cdot 10^6$	$6.41 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.35 м.д.	0.35	15.5	$2.26 \cdot 10^6$	$6.23 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.4 м.д.	0.35	17.7	$1.98 \cdot 10^6$	$5.45 \cdot 10^7$

Методом термостимулированной люминесценции подтверждено предположение о том, что формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  уменьшает концентрацию

мелких ловушек с энергией активации 0.135 эВ, предположительно расположенных на интерфейсе КТ.

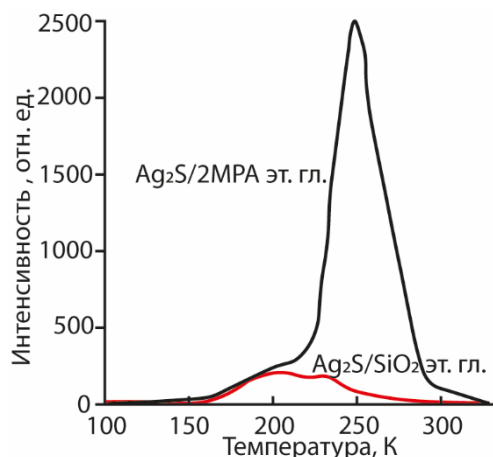


Рисунок 6 – Кривые термовысвечивания КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  и core/shell  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в этиленгликоле

**В пятой главе** установлены спектральные признаки формирования наногетроструктур на основе ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с наночастицами диоксида титана и фотопереноса заряда. В области 700-900 нм возникают дополнительные длинноволновые полосы. В гибридных системах типа НЧ  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде наблюдается снижение интенсивности люминесценции КТ, обусловленное фотопереносом заряда. При адсорбции мицеллярных структур из КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и этиленгликоля, а также core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  люминесцентные свойства сохраняются, а признаки фотопереноса заряда отсутствуют.

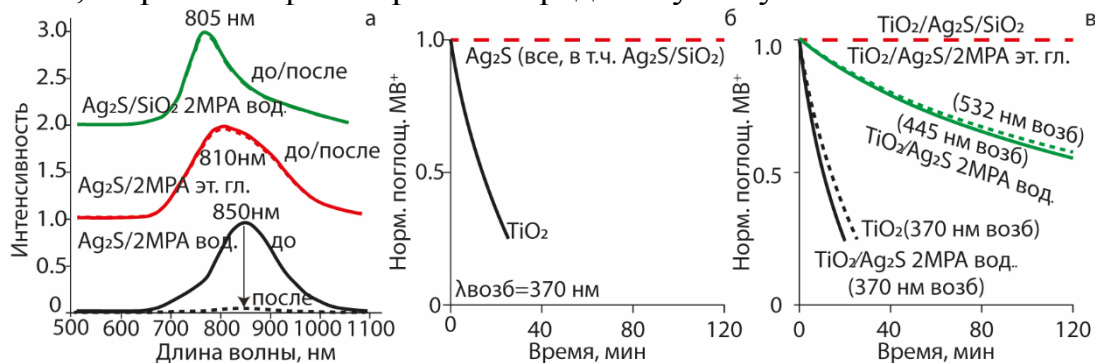


Рисунок 7 – Спектры люминесценции (а) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде и этиленгликоле и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  2MPA в воде до и после декорирования НЧ  $\text{TiO}_2$ . Деградация  $\text{MB}^+$  в присутствии отдельных компонентов (б) и их ассоциатов (в).

Полученные гибридные наноструктуры НЧ  $\text{TiO}_2/\text{КТ } \text{Ag}_2\text{S}$  проявляют фотокаталитическую активность при возбуждении видимым излучением, что подтверждено фотообесцвечиванием метиленового голубого.

Разработана методика детектирования активных форм кислорода. Установлена фотосенсибилизация наноструктур НЧ  $\text{TiO}_2/\text{КТ } \text{Ag}_2\text{S}$  к продуцированию супероксид радикала, гидроксильного радикала, перекиси водорода, синглетного кислорода. При этом сенсибилизация синглетного кислорода и гидроксильного радикала имеет низкую эффективность.

**В заключении** представлены основные результаты диссертации

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Установлены новые закономерности люминесценции наноструктур, построенных на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных органическими лигандами тиолового ряда, покрытых оболочками  $\text{ZnS}$  и  $\text{SiO}_2$ , а также адсорбированных на поверхности нанокристаллов  $\text{TiO}_2$  и получены следующие наиболее важные результаты.

1. Разработаны приемы формирования коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиолового ряда (тиогликолевой кислотой, 2-меркаптопропионовой кислотой, L-цистеином), а также созданы на их основе core/shell системы  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , обладающие размерно-зависимой ИК экситонной и рекомбинационной люминесценцией с квантовым выходом до 8 % и временем жизни люминесценции в пределах от 1 нс до 77 нс.

2. Экспериментально установлен размерный эффект в спектрах рекомбинационной ИК люминесценции для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных с использованием поверхностных лигандов тиолового ряда

Показано, что положение максимумов полос ИК рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  зависит от размера нанокристаллов и типа используемого пассиватора, а центры локализованы вблизи интерфейсов нанокристаллов. Получены доказательства механизма ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , возникающей в результате излучательной рекомбинации электронов, локализованных на уровнях центров люминесценции с дырками.

3. Впервые реализовано фотоиндуцированное управление квантовым выходом люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  в этиленгликоле. Рост квантового выхода люминесценции в области 800 нм до 7.9% возникал при воздействии на коллоидный раствор излучения с длиной волны 405 нм и сопровождался увеличением среднего времени жизни люминесценции от 60 нс до 190 нс, что вызвано фотоиндуцированной докристаллизацией и снижением концентрации интерфейсных дефектов.

4. Методом ИК спектров поглощения выполнено обоснование пассивации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  тиолсодержащими молекулами и формирования  $\text{SiO}_2$  оболочки. Показано, что использование (3-меркаптопропил)триметоксисилана позволяет сформировать субмонослойную оболочку  $\text{SiO}_2$  на интерфейсах  $\text{Ag}_2\text{S}$  в результате процедуры замены лиганда. По соотношению интенсивностей валентных колебаний силансированных групп ( $1103 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ ) и  $1023 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ )) возможен контроль длины  $\text{Si-O-Si}$  цепей и толщины оболочки  $\text{SiO}_2$ .

5. Обнаружено изменение констант рекомбинации в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в процессе формирования оболочек. Наблюдаемое для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  снижение константы излучательной рекомбинации в 1.7-2.6 раза происходит за счет разделения зарядов на интерфейсе и снижение константы безызлучательной рекомбинации в 3.4-4.7 раз - за счет пассивации интерфейсных дефектов. Напротив, формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению константы излучательной рекомбинации в 3.3-6.5 раз и снижению константы безызлучательной рекомбинации в 1.6-5.4 раза вследствие уменьшения концентрации мелких ловушек, обнаруженного методом термостимулированной люминесценции.

6. Показана возможность создания гибридных наноструктур на основе наночастиц  $\text{TiO}_2$ , декорированных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обеспечивающих генерацию активных форм кислорода при возбуждении излучением в видимой области спектра. В гетеросистеме  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  фотосенсибилизация активных форм кислорода наблюдается при непосредственном контакте компонентов, обеспечивающих фотоперенос заряда..

#### **Список цитированной литературы:**

1. B. Purushothaman, J. M. Song // *Biomater. Sci.* - 2021. - V. 9. - P. 51-69
2. I. Носаоглу, F. Demir, O. Birer, [et. al] // *Nanoscale.* - 2014. - V. 6. - P. 11921-11931.
3. W. J. Mir, A. Swamkar, R. Sharma, [et. al] // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2015. V.6, N.19. - P.3915-3922.
4. D. Loss, D.P. Vincenzo. // *Phys. Rev. A.* - 1998. - V. 57, Art. N. 120.
5. R. Karimzadeh, H. Aleali, N. Mansour // *Optics Communications.* – 2011. – V. 284. – P. 2370-2375.
6. O. E. Semonin, J. C. Johnson, J.M. Luther, [et. al] // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2010. - V.1, N.16. - P.2445–2450.
7. M. Dargahzadeh, M. Molaei, M. Karimipour // *Journal of Luminescence.* - 2018. - V.203. - P. 723–729.
8. L. Liu, S. Hu, Y. Pan, [et. al] // *Beilstein Journal of Nanotechnology.* - 2014. - V.5. - P.919–926.
9. O.V. Ovchinnikov, I. G. Grevtseva, M.S. Smirnov, [et. al] // *Journal of Luminescence.* - 2019. - V.207. - P. 626-632

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Ovchinnikov, O.V. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // *RSC Adv.* - 2019. - V.9. - Art. N. 37312224.
2. Гревцева И.Г. Спектрально-люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  пассивированных молекулами L-цистеина. / И.Г. Гревцева, С.В. Асланов // *Известия РАН. Серия Физическая.* - 2020. - Т. 84, N.5. - С. 628-630.
3. Ovchinnikov, O.V. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, M.S. Smirnov, [et. al] // *Optical and Quantum Electronics* - 2020. - V.52. - Art. N.198.
4. Овчинников, О.В. QY и константы рекомбинации в коллоидных core/shell квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, С. В. Асланов // *Оптика и спектроскопия.* - 2020. - Т.128. В.12. - С. 1926-1932.
5. Ovchinnikov, O.V. Structural and optical properties of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  core/shell quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // *Journal of Luminescence.* - 2021. - V.231. - Art. N.117805.
6. Ovchinnikov, O.V. Colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  core/shell quantum dots with IR luminescence. / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // *Optical Materials Express* - 2021. - V.11, N. 1. - P. 89-104.
7. Овчинников, О.В.. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  для фотокаталитических приложений. / О.В. Овчинников, С.В. Асланов, А.С.



Перепелица, М.С. Смирнов // Физика твёрдого тела. - 2021. - Т. 63, В. 11. - С. 1766-1773.

8. Гревцева, И.Г. Влияние поверхностного окружения на фотостабильность люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, Л. Ю. Леонова, С. В. Асланов // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Материалы 24-й Международной конференции .— Краснодар, 2018 .— С. 303-307

9. Гревцева, И.Г. Обратимая фотодеградация ИК люминесценции коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, С. В. Асланов // Современные проблемы физики : сборник научных трудов : Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов, 13-15 июня 2018 г. — Минск, 2018 .— С. 196-201

10. О. В. Овчинников. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$ , пассивированных тиогликолевой кислотой / О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, И. Г. Гревцева, А. С. Перепелица, С. В. Асланов, В. Ю. Хохлов // Сборник трудов XI Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2019» .— Санкт-Петербург, 2019 .— С. 83-85 .

11. Гревцева, И.Г. Влияние поверхностного окружения на люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, Л. Ю. Леонова, С. В. Асланов // Взаимодействие излучений с твердым телом : 13-я Международная конференция, 30 сент. - 3 окт. 2019 г., г. Минск, Беларусь .— Минск, 2019 .— С. 239-241

12. Овчинников, О.В, С.В. Фотостабильность ИК люминесценции квантовых точек  $Ag_2S$  / О. В. Овчинников, И. Г. Гревцева, М. С. Смирнов, С. В. Асланов, А. С. Перепелица, Т. С. Кондратенко // Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах : сборник тезисов докладов и сообщений Всероссийской конференции-школы с международным участием .— Уфа, 2019 .— С. 16

13. Овчинников, О.В. Влияние молекул тиогликолевой кислоты на люминесцентные свойства квантовых точек  $Ag_2S$  / О. В. Овчинников, И. Г. Гревцева, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, А. С. Перепелица, С. В. Асланов, Л. Ю. Леонова // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы 25-й Международной научной конференции .— Краснодар, 2019 .— С. 304-308

14. Гревцева, И.Г. ИК люминесценция коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$ , пассивированных молекулами L-цистеина / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, С. В. Асланов, Л. Ю. Леонова // Сборник трудов XI Международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики - 2019" .— Санкт-Петербург, 2019 .— С. 146-148

15. Гревцева, И.Г. Спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек  $Ag_2S$  пассивированных L-цистеином / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, С. В. Асланов, Л. Ю. Леонова, Е. П. Татьяна // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы 25-й Международной научной конференции .— Краснодар, 2019 .— С. 314-317

16. Овчинников, О.В. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$ , пассивированных тиогликолевой кислотой / О. В. Овчинников, М. С.

Смирнов, М.А. Гревцева, А. С. Перепелица, С. В. Асланов, В. Ю. Хохлов // Сборник трудов XI Международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики - 2019" .— Санкт-Петербург, 2019 .— С. 83-85

17. Чевычелова Т.А. Квантовый выход и константы рекомбинации люминесценции в коллоидных core/shell квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  / Т. А. Чевычелова, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников, И. Г. Гревцева ; С. В. Асланов, // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы 26-й Международной научной конференции .— Краснодар, 2020 .— С. 143-147

18. Перепелица А.С. Оптические свойства core/shell квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , пассивированных тиогликолевой кислотой / А. С. Перепелица, И. Г. Гревцева, С. В. Асланов, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов // Сборник трудов XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2020» .— Санкт-Петербург, 2020 .— С. 235-237

19. Овчинников, О.В. Люминесцентные свойства квантовых точек CORE/SHELL  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , синтезированных в этиленгликоле / О. В. Овчинников, С. В. Асланов, М. С. Смирнов, А. С. Перепелица // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС--21), Екатеринбург, 18-25 марта 2021 г. — Екатеринбург , 2021 .— С. 276 .

20. Перепелица, А.С. ИК спектроскопические исследования формирования core/shell квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  / А. С. Перепелица, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, И. Г. Гревцева, С. В. Асланов, В. Ю. Хохлов // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), Екатеринбург, 18-25 марта 2021 г. — Екатеринбург , 2021 .— С. 277

21. Перепелица А.С. Преобразование локализованных состояний при формировании люминесцирующих core/shell  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  квантовых точек / А. С. Перепелица, О. И. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, И. Г. Гревцева, С. В. Асланов // Материал VIII молодежной конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике, Иркутск, 5-10 июля 2021 г. - Иркутск, 2021. - С.163

Работы [1-7] из списка опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ