

На правах рукописи



Гревцева Ирина Геннадьевна

**ФОТОПРОЦЕССЫ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ Ag_2S И ИХ
ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ С МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж-2018

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

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

Официальные оппоненты: **Витухновский Алексей Григорьевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук (ФИАН)», отдел
люминесценции им. С.И. Вавилова, заведующий

Минаков Дмитрий Анатольевич,
кандидат физико-математических наук, доцент,
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им.
профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
кафедра физики и химии, доцент

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский педагогический
государственный университет», г. Москва

Защита диссертации состоится «20» декабря 2018 г. в 15 час. 10 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Воронежского государственного университета <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3143>.

Автореферат разослан «5» ноября 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Дрождин
Сергей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Интерес к оптике полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) и гибридных структур на их основе вызван в значительной степени перспективой решения ряда фундаментальных и научно-прикладных проблем в биологии, медицине, химии и химических технологиях, оптоэлектронике, фотовольтаике, фотокатализе и т.д. [1,2]. Сопряжение коллоидных КТ с органическими молекулами, включая красители, представляет собой эффективный способ создания функциональных материалов с уникальными энергетическими, оптическими и спектральными свойствами, достигаемыми как за счет суммирования свойств органических и неорганических компонентов, так и в результате их взаимодействия [1,2]. Взаимодействие компонентов гибридных ассоциатов обеспечивает ряд процессов обмена электронными возбуждениями между КТ и молекулами органических красителей: безызлучательный (Förster) резонансный перенос энергии (FRET), фотоиндуцированный перенос зарядов (PET). Проблема обоснования механизма обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциата требует подробного анализа спектральных и кинетических закономерностей люминесценции исходных составляющих и приготовленных смесей. В литературе пока наибольшее внимание уделено люминесцентным свойствам гибридных ассоциатов коллоидных КТ соединений группы $A_{II}B_{VI}$ (CdSe/ZnS, CdTe, ZnSe, CdS и др.) с молекулами красителей, преимущественно из числа фотосенсибилизаторов синглетного кислорода (порфиринов, фталоцианинов, тиазинов и т.д.), что имеет важное прикладное значение. Показано, что обмен электронными возбуждениями в гибридных ассоциатах реализуется в основном за счет резонансного безызлучательного переноса энергии экситона КТ в молекулы красителей [3]. В ряде случаев для КТ установлены признаки рекомбинационной люминесценции [4]. Однако детальное понимание последовательности фотопроцессов, определяющей обмен электронными возбуждениями в случае рекомбинационной люминесценции, пока отсутствует. Необходимы существенные уточнения условий для резонанса, особенно в части энергетики и свойств локализованных уровней структурно-примесных дефектов. Некоторая часть таких дефектов выступает в роли центров примесного поглощения и люминесценции.

Анализ литературы свидетельствует о том, что к настоящему времени не сложились глубокие систематические представления о механизмах фотопроцессов с участием структурно-примесных дефектов в коллоидных КТ и их ассоциатах, несмотря на то, что имеются работы, демонстрирующие существование локализованных состояний. Исследован лишь резонансный безызлучательный перенос энергии от центров донорно-акцепторной излучательной рекомбинации в КТ CdS к молекулам тиазиновых,

карбоцианиновых и порфириновых красителей [5]. Ситуации, для которых излучательная рекомбинация происходит по другим механизмам, пока не рассмотрены, равно как и условия изменения направления безызлучательного переноса в пределах гибридного ассоциата одинакового состава. Вместе с тем, подобные закономерности важны для понимания деталей безызлучательного переноса энергии в органо-неорганических наноструктурах. Следует отметить также, что имеется несколько десятков публикаций, отмечающих наличие процессов деградации люминесцентных свойств под действием фотовозбуждения [6]. Однако подробное исследование механизмов фотодеградации люминесценции пока не выполнено, несмотря на то, что работы этого направления могут играть существенную роль при решении проблемы мерцания люминесценции одиночных КТ [7]. Таким образом, сказанное свидетельствует об **актуальности** исследований фотофизических и фотохимических процессов, определяющих люминесцентные характеристики квантовых точек и наноструктур, построенных на их основе.

Данная работа имеет своей **целью** установление закономерностей фотофизических и фотохимических процессов, обеспечивающих управление люминесценцией в коллоидных КТ Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей различных классов.

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

1. Разработка экспериментальных приемов управления люминесцентными свойствами коллоидных КТ Ag_2S за счет:
 - а) замены пассиватора с желатины на тиогликолевую кислоту;
 - б) сопряжения КТ с органическими молекулами красителей, обладающими различными спектральными и энергетическими свойствами;
 - в) фотохимических реакций под действием возбуждающего излучения.
2. Исследование спектрально-люминесцентных свойств ансамблей КТ Ag_2S , синтезированных в различных условиях и окружении, включая гибридную ассоциацию с молекулами органических красителей.
3. Анализ спектральных и кинетических проявлений процессов передачи электронных возбуждений, а также сенсibilизации/десенсibilизации люминесценции в ассоциатах КТ Ag_2S с органическими молекулами красителей.
4. Установление закономерностей процесса фотодеградации люминесценции коллоидных КТ Ag_2S и гибридных ассоциатов на их основе.

Объектами исследования служили коллоидные КТ Ag_2S , диспергированные в желатине (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$), пассивированные тиогликолевой кислотой (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$) средними размерами 1.5 – 3.0 нм, а также их гибридные ассоциаты с молекулами органических красителей различных классов: пиридиниевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-дibenзо-тиакарбоцианинбетаина (DEC), тионина (TH^+), метиленового голубого (MB^+) и эритрозина

(Ery). Выбор состава коллоидных КТ базировался на имеющихся в литературе данных относительно размерно-зависимых абсорбционных и люминесцентных свойств КТ Ag_2S . Подбор молекул красителей обусловлен различным взаимным расположением их электронных состояний и КТ Ag_2S , а также высокоселективными полосами поглощения и люминесценции в области 500-700 нм и принципиально разной способностью к образованию супрамолекулярных агрегатов (J- и H-агрегатов).

Научная новизна работы

1. Впервые установлена возможность усиления ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ за счет гибридной ассоциации с молекулами TH^+ и *cis*-J-агрегатами *DEC*.
2. Впервые на основании формы кривой затухания люминесценции мономерных форм TH^+ , сопряженных с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, установлен Ферстеровский резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, происходящий от красителя непосредственно к центру рекомбинационной люминесценции КТ с эффективностью 0.41 ± 0.04 .
3. Впервые обнаружен эффект тушения люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, вплоть до ее полной блокировки при ассоциации КТ с молекулами MB^+ и *Ery*, возникающий за счет фотопереноса зарядов между компонентами гибридного ассоциата и их разделения.
4. Спектрально установлено, что в гибридных ассоциатах коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих экситонной люминесценцией с молекулами MB^+ , при сборке гибридного ассоциата происходит перенос заряда, приводящий к восстановлению катионной формы красителя до MB^{\cdot} .
5. Впервые установлена возможность одновременной фотосенсибилизации синглетного кислорода и детектирования ИК люминесценции коллоидных КТ Ag_2S в условиях гибридной ассоциации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ с молекулами MB^+ и пространственного разделения компонентов ассоциата, предотвращающего перенос зарядов между компонентами ассоциата.
6. Впервые продемонстрировано существование обратимого фотохимического процесса формирования центров безызлучательной рекомбинации, приводящего к деградации ИК люминесценции КТ Ag_2S и их ассоциатов с молекулами органических красителей MB^+ и *Ery*, возникающего при воздействии излучения из области возбуждения люминесценции квантовых точек и молекул красителей.
7. Установлено, что ассоциация КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами *DEC* и TH^+ уменьшает степень деградации ИК люминесценции КТ Ag_2S при фотовозбуждении излучением 532 нм, а также способствует ее восстановлению при воздействии излучения с длинами волн 635 нм, 660 нм в случае красителя *DEC* за счет фотодеградации *trans*-J-агрегатов в желатиновой матрице.

Практическая ценность работы

Установление фундаментальных механизмов фотопроцессов в коллоидных КТ Ag_2S и их гибридных ассоциатах с органическими молекулами красителей различных классов обеспечит новые возможности в области разработки низкотоксичных, фотостабильных и высоколюминесцентных материалов с управляемыми люминесцентными свойствами для биомедицинских приложений.

Основные научные положения выносимые на защиту:

1. Фотосенсибилизация ИК люминесценции коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, сопряженных с мономерными формами TH^+ , а также с *cis*-J-агрегатами *DEC*, возникает при возбуждении в полосах поглощения красителей (600-700 нм) за счет резонансного безызлучательного переноса энергии к центрам рекомбинационного свечения.
2. Тушение ИК люминесценции коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, сопряженных с молекулами MB^+ и *Ery*, происходит за счет фотоиндуцированного переноса неравновесных носителей заряда между компонентами ассоциата.
3. Фотосенсибилизация синглетного кислорода в гибридных ассоциатах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ с молекулами MB^+ возникает в условиях пространственного разделения компонентов ассоциата, предотвращающего перенос носителей заряда, конкурирующий с процессом обменно-резонансного переноса возбуждений от триплетного состояния красителя к триплетной молекуле кислорода.
4. Обратимая фотодеградация ИК люминесценции КТ Ag_2S , свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами красителей, обусловлена формированием и преобразованием центров безызлучательной рекомбинации за счет начальной стадии фотолиза интерфейсов, которые термонеустойчивы и распадаются с энергией активации 0.9-1.0 эВ.

Степень надежности и достоверности результатов диссертации

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением комплексного подхода к исследованию закономерностей фотопроцессов в коллоидных КТ Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей современными спектральными методами, а также систематической воспроизводимостью заданных спектрально-люминесцентных свойств исследуемых объектов 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 WoS и Scopus, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы.

Личный вклад автора

В диссертацию включены результаты исследований, выполненных лично автором или в соавторстве при его непосредственном участии. Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета в соответствии с планом ее НИР (Госзадание Минобрнауки РФ ВУЗам и научным организациям в сфере научной деятельности (проект № 3.6655.2017/8.9), а также поддержана грантами РФФИ (№ 15-02-04280-а, №16-32-00503-мол_а, №18-32-00497-мол_а)). Определение цели и задач исследования, постановка эксперимента и анализ экспериментальных данных осуществлялись под руководством заведующего кафедрой оптики и спектроскопии, доктора физико-математических наук, профессора О.В. Овчинникова. Автором самостоятельно получена серия экспериментальных образцов, обоснован выбор методов их исследования, проведены экспериментальные исследования. Проведен анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и положения, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях: The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices – «ICOM 2015» (Budva, Montenegro, 2015); «Оптика – 2015»: IX Международная конференция молодых ученых и специалистов (г. Санкт-Петербург, Россия, 2015); Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2015» (Москва, Россия, 2015); XXVII Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе, Россия, 2015); 5-я международная научно-техническая конференция «Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике» (г. Зеленоград, Россия, 2016); Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики» (г. Минск, Республика Беларусь, 2016, 2018); XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (с. Аршан, Республика Бурятия, Россия, 2016); XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе, Россия, 2016); IX Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2016» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2016); V Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина : НАНО–2016» (г. Минск, Республика Беларусь, 2016); 4th International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2017» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2017); XXIX Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе, Россия, 2017); XXIII Международная научная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (г. Краснодар, Россия, 2017); X Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2017» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2017); 12-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИГТ-2017)» (г. Минск, Республика Беларусь, 2017).

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 32 научных работах, в том числе в 10 научных статьях в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, из которых 9 индексируются базами данных WoS и Scopus. В опубликованных работах полностью отражено основное содержание, результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 58 рисунков, 6 таблиц. Список литературы содержит 220 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, определены объекты исследования, указаны положения, выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Даны сведения о публикациях и апробации работы.

В первой главе выполнен анализ современных литературных данных, который свидетельствует об актуальности исследования закономерностей фотопроцессов, обеспечивающих управление люминесценцией в коллоидных КТ и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей. Обнаружено отсутствие в литературе однозначных данных касающихся закономерностей: 1) процессов управления люминесцентными свойствами коллоидных КТ и их гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей; 2) процессов обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциата с участием локальных уровней структурно-примесных дефектов КТ, в том числе выступающих в роли центров люминесценции; 3) фотопроцессов в коллоидных КТ и гибридных структурах на их основе, инициируемых возбуждающим излучением, приводящим к трансформации люминесцентных свойств КТ.

Во второй главе изложены методики водного синтеза коллоидных КТ Ag_2S , стабилизированных инертной фотографической желатиной (далее КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$) и КТ Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой (далее КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$). Получение коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ основано на покапельном сливании водных растворов солей AgNO_3 и Na_2S в 2% водный раствор желатины при постоянной температуре и интенсивном перемешивании. Управление средними размерами КТ осуществляли путем изменения температуры в пределах от 25 до 70°C, концентрации вводимых реагентов, а также за счет дополнительного созреванию золя при температуре 95°C. Коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ получали из водных растворов AgNO_3 и TGA при pH=10 и введении водного раствора Na_2S . Далее

смесь выдерживали при температуре 25 °С в течение 1 часа. В другом случае реализовали однокомпонентный синтез коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, в котором молекулы TGA одновременно играли роль пассиваторов интерфейса КТ и источника серы при кристаллизации (далее КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$). В этом случае смешивали водные растворы AgNO_3 и TGA с доведением уровня pH до 10, а затем смесь выдерживали в темноте при комнатной температуре в течение 24 часов.

Структуру синтезированных образцов КТ Ag_2S исследовали методиками просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ микроскопы Libra 120 (Carl Zeiss, Germany, ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУ») и JEOL JEM-2100 (Carl Zeiss, Germany, ЦКП МФТИ)). Из анализа ПЭМ изображений установлено формирование ансамблей коллоидных КТ. Гистограммы распределений по размерам свидетельствуют о формировании КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$ средними размерами в ансамбле 2.7 ± 0.7 нм, 3.0 ± 0.5 нм и 2.0 ± 0.5 нм соответственно (рис. 1). Сопоставление светлопольных и темнопольных ПЭМ изображений для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ указывает на образование структур типа core/shell из кристаллических ядер размером 1.5-2.2 нм и оболочек толщиной 1.0-1.5 нм, предположительно состоящих из желатинатов серебра (рис.1, а). По данным ПЭМ изображений высокого разрешения обнаружена дифракция от (031) кристаллографической плоскости моноклинной решетки Ag_2S (пространственная группа $\text{P}2_1/\text{c}$).

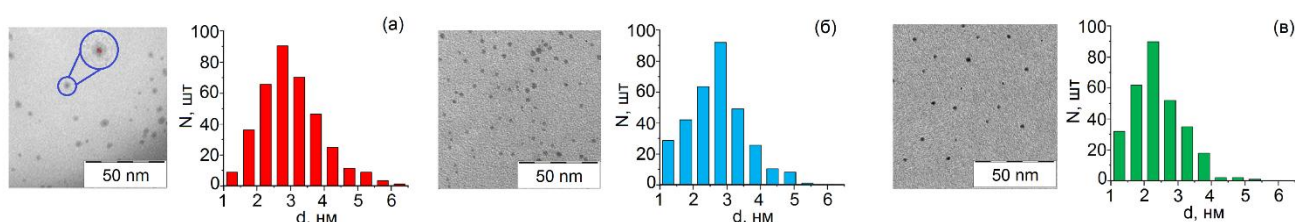


Рисунок 1 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размеру КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (а); $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (б); $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$ (в).

Гибридные ассоциаты коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$ с молекулами красителей получали путем их смешивания после завершения стадии кристаллизации КТ. Концентрация красителей в смеси с КТ составляла 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} моль Кр/моль КТ Ag_2S (далее м. д.).

Во второй части второй главы представлено описание используемых в работе методов УФ и видимой абсорбционной спектроскопии, люминесцентной спектроскопии, время-разрешенной люминесценции, и аппаратуры.

В третьей главе представлены результаты исследования фотофизических процессов, определяющих управление люминесценцией КТ Ag_2S при ассоциации с молекулами органических красителей DEC , TH^+ , MB^+ и Ery , а также данные об условиях фотосенсибилизации синглетного кислорода в присутствии гибридных ассоциатов КТ Ag_2S с молекулами красителя MB^+ .

В разделе 3.1 рассмотрены спектры оптического поглощения и люминесценции исходных компонентов ассоциатов: коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$, а также растворов и желатиновых пленок, содержащих молекулы красителей DEC , TH^+ , MB^+ и Ery . Для коллоидных КТ Ag_2S установлен размерный эффект, заключающийся в существенном коротковолновом смещении спектров оптического поглощения относительно края фундаментального поглощения в моно- и поликристаллах Ag_2S с моноклинной решеткой (1.09 эВ [8]) (рис. 2, а). Средние размеры для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$, вычисленные из спектров оптического поглощения по формуле Кауанима Y . [9] составили 2.1 нм, 3.4 нм и 2.5 нм соответственно.

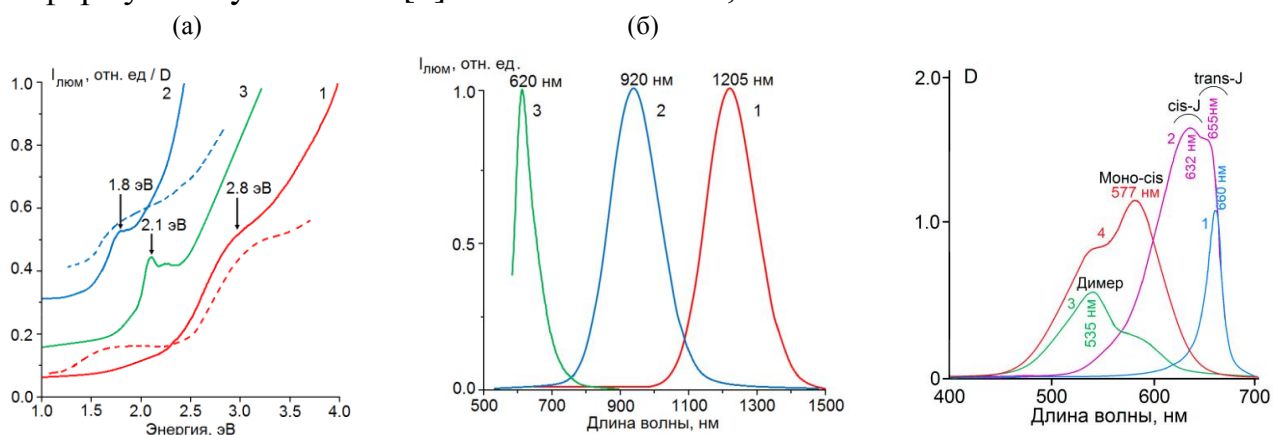


Рисунок 2 – Спектры оптического поглощения (а) и фотолюминесценции (б) ансамблей коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel} - 1$; КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA} - 2$; КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1} - 3$.

Пунктиром даны спектры возбуждения люминесценции соответствующих образцов.

Рисунок 3 – Спектры оптического поглощения молекул красителя DEC в желатине – 1; и разностные спектры оптического поглощения смесей КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{DEC} - 2$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-\text{DEC} - 3$; $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}-\text{DEC} - 4$.

Смена поверхностного окружения (с желатины на TGA) приводит к изменению положения максимума полосы люминесценции КТ Ag_2S от 1205 нм до 920 нм, что указывает на интерфейсную природу соответствующих центров. В свою очередь, изменение условий кристаллизации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, когда источником серы для формирования нанокристаллов Ag_2S выступает TGA вместо Na_2S , приводит к изменению стока сдвига, полуширины, положения максимума и механизма люминесценции КТ от излучательной рекомбинации ($\lambda_{\text{люм}}=920$ нм) к экситонной люминесценции ($\lambda_{\text{люм}}=620$ нм) (рис. 2, б).

В спектрах возбуждения люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ обнаружены две области, одна из которых приходится на экситонное поглощение КТ, а другая - оптическим переходам с участием состояний размерного квантования и уровней центров люминесценции в КТ (рис.2, а). Эта спектральная особенность люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ играет ключевую роль при ее сенсбилизации из области поглощения молекул красителей, сопряженных с КТ.

В разделе 3.2 представлены оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag_2S с молекулами органических красителей. Наибольшие изменения в спектрах поглощения наблюдали для смесей КТ Ag_2S и *DEC* (рис.3). При гибридной ассоциации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и молекул *DEC* наблюдали узкий пик поглощения при 635 нм, обусловленный формированием *cis*-J-агрегатов *DEC* при гибридной ассоциации. В случае смесей КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$ с *DEC* J-агрегация отсутствует и отмечено формирование нелюминесцирующих димеров (535 нм) и мономеров *DEC* (577 нм) соответственно.

Незначительное смещение на 2-5 нм основной полосы поглощения молекул TH^+ и MB^+ наблюдали при гибридной ассоциации с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Взаимодействие КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$ с молекулами MB^+ приводит к исчезновению полосы поглощения при 660 нм и ее формированию при 553 нм. Эти изменения вызваны восстановлением катиона красителя MB^+ на этапе формирования ассоциатов до нейтральной формы MB^\bullet в результате переноса заряда между КТ и MB^+ . В случае гибридной ассоциации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel-Ery}$ также наблюдали незначительный батохромный сдвиг и уширение спектрального контура основной полосы поглощения молекул *Ery*.

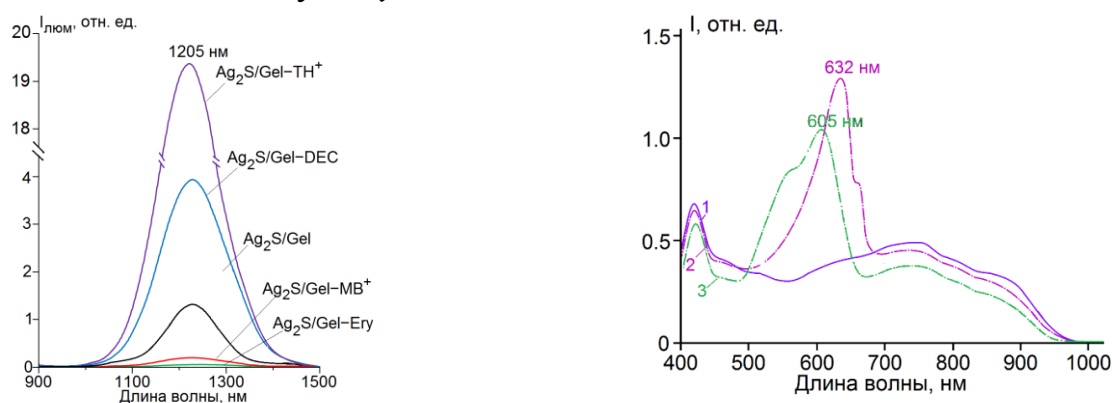


Рисунок 4 – Спектры фотолюминесценции ансамблей коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, сопряженных с красителями *DEC*, TH^+ , MB^+ и *Ery*.

Рисунок 5 – Спектры возбуждения фотолюминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ - 1 и их ассоциатов с красителями *DEC* – 2 и TH^+ – 3.

Наиболее существенные проявления взаимодействия КТ Ag_2S и молекул красителей наблюдали в спектрах фотолюминесценции. Обнаружена фотосенсибилизация ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1205 нм и 920 нм) при возбуждении в полосах поглощения сопряженных с КТ молекул TH^+ и J-агрегатов *DEC* (600-700 нм).

Возбуждение ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и *cis*-J-агрегатов *DEC* в полосе поглощения последних (635 нм) приводит к увеличению интенсивности свечения в полосе КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с максимумом 1205 нм в 2-3 раза. Эффект усиливался с ростом концентрации красителя в смеси с КТ. Для гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$) с молекулами TH^+ наблюдали усиление интенсивности люминесценции КТ в области 1205 нм более чем в 10 раз (рис. 4). Одновременно

происходило тушение собственной люминесценции красителей при возбуждении излучением 532 нм, приходящимся на область поглощения TH^+ . Этот эффект также усиливался с ростом концентрации красителя в смеси.

В спектрах возбуждения ИК люминесценции коллоидных КТ Ag_2S установлены дополнительные области возбуждения ИК люминесценции КТ Ag_2S , совпадающие с полосами поглощения красителей DEC и TH^+ (рис.5). Так, в спектрах возбуждения люминесценции ассоциатов КТ $Ag_2S/Gel-DEC$ наблюдали полосу, приходящуюся на спектр поглощения *cis*-J-агрегатов DEC . Спектры возбуждения люминесценции ассоциатов КТ $Ag_2S/Gel-TH^+$ показывают, что в фотосенсибилизации ИК люминесценции КТ Ag_2S/Gel участвуют мономеры TH^+ .

Для смесей КТ Ag_2S/Gel с молекулами красителей MB^+ и Ery наблюдали тушение интенсивности ИК рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S/Gel . Повышение концентрации красителя в смеси КТ $Ag_2S/Gel-MB^+$ и КТ $Ag_2S/Gel-Ery$ приводит к практически полной потере свечения в полосе КТ Ag_2S/Gel (рис. 4). При этом собственная фотолюминесценция красителей MB^+ и Ery в присутствии КТ Ag_2S/Gel значительно снижается. В спектрах фотолюминесценции смесей молекул MB^+ с КТ Ag_2S/TGA и КТ $Ag_2S/TGA-1$ также наблюдали тушение интенсивности люминесценции обоих компонентов ассоциата.

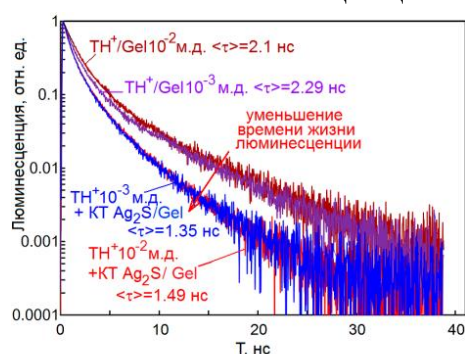


Рисунок 6 – Кинетика затухания люминесценции молекул: TH^+ в желатине и ассоциатах с КТ Ag_2S/Gel на длине волны 620 нм.

Экспериментально установлено сокращение среднего времени жизни флуоресценции TH^+ в случае гибридной ассоциации с КТ Ag_2S/Gel и КТ Ag_2S/TGA с 2.29 нс до 1.35 нс, подтверждающее предположение о резонансном безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения от красителя непосредственно к центру рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S . Кривые затухания фитировали суммой двух экспонент с достоверностью аппроксимации $R^2 > 0.98$ (см. табл. 1):

$$I(t) = \sum_{i=1}^2 a_i \exp\left[-\frac{t}{\tau_i}\right], \quad \langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^2 a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^2 a_i} \quad (1)$$

Таблица 1. Параметры кинетики затухания люминесценции для молекул TH^+ и гибридных ассоциатов КТ $Ag_2S/Gel-TH^+$.

Образцы	τ_1 , нс	a_1	τ_2 , нс	a_1	$\langle \tau \rangle$, нс	ϕ_{ET}^{kin}
TH^+ (10^{-2} м.д)	5.26	539	1.209	1489	2.29	0.41
TH^+ (10^{-2} м.д)+КТ Ag_2S	3.22	547	0.81	1906	1.35	

Эффективность безызлучательного резонансного переноса энергии, оцененная в предположении об одном типе тушителей с помощью выражения:

$$\phi = 1 - \frac{\langle \tau_{TH^+ + KTA_{g_2S}} \rangle}{\langle \tau_{TH^+} \rangle}, \quad (2)$$

составила 0.41 ± 0.04 .

Аппроксимация кинетики затухания люминесценции выполнена также модифицированной функцией R. Kohlrausch [10]:

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau} - A \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad \langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right), \quad (3)$$

где A – константа, зависящая от концентрации тушащих молекул; β – некоторый параметр, значение которого указывает на механизм переноса энергии электронного возбуждения, Γ – гамма-функция [10]. Значение показателя β для молекул TH^+ в желатине составило 0.49, а для ассоциатов КТ $Ag_2S/Gel-TH^+$ – 0.53, что указывает на индуктивно-резонансный диполь-дипольный механизм безызлучательной передачи энергии (FRET) в рассматриваемых гибридных ассоциатах [10].

Для молекул MB^+ и Ery , находящихся во взаимодействии с КТ Ag_2S , найдено отсутствие заметных изменений времен жизни люминесценции при значительном тушении их люминесценции. Сделано заключение о фотопереносе носителей заряда между компонентами ассоциатов и их разделении.

Установлено также согласие наблюдаемых закономерностей и сделанных предварительных заключений с имеющимися в литературе данными об энергетических свойствах молекул красителей и КТ Ag_2S (рис. 7).

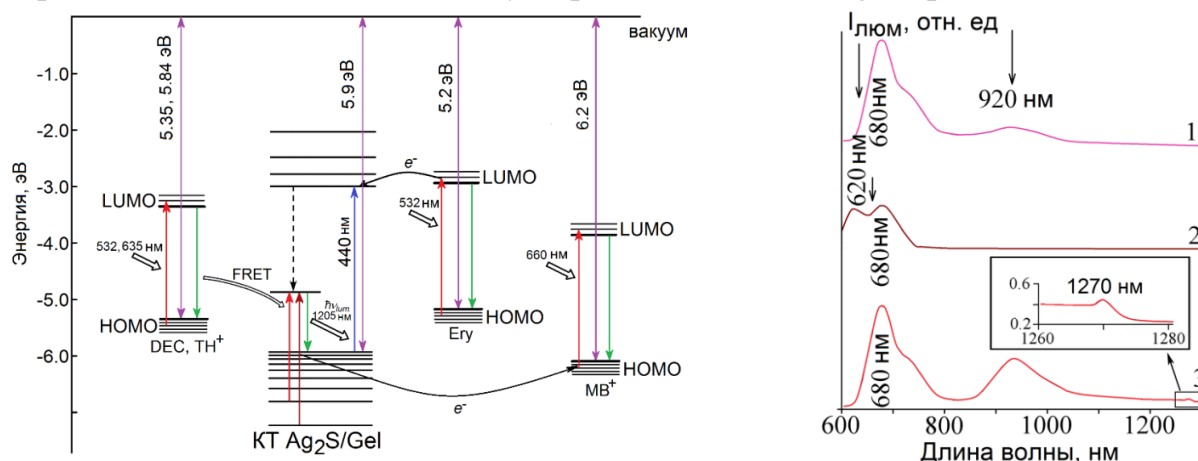


Рисунок 7. Эмпирические схемы обмена электронным возбуждением между компонентами ассоциатов КТ Ag_2S/Gel с молекулами DEC , TH^+ , MB^+ и Ery .

Рисунок 8. Спектры люминесценции водно-этанольных растворов смесей КТ $Ag_2S/TGA-MB^+$ – 1, КТ $Ag_2S/TGA-1-MB^+$ – 2, КТ $Ag_2S/TGA-MB^+$ в присутствии желатины – 3.

При формировании ассоциатов КТ $Ag_2S/Gel-DEC$ и КТ $Ag_2S/Gel-TH^+$ (КТ $Ag_2S/TGA-TH^+$) энергетические уровни HOMO-LUMO красителей расположены в

пределах эффективной запрещенной зоны КТ Ag_2S (рис. 7). В этом случае вероятен резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от красителей к центрам рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S . В случае гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel-MB}^+$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel-Ery}$ взаимное расположение их энергетических уровней допускает фотоперенос заряда (рис. 7).

В разделе 3.4 установлены условия для фотосенсибилизации синглетного кислорода, детектируемого по его фосфоресценции (1270 нм), гибридными ассоциатами КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ с молекулами MB^+ . Показано, что фотосенсибилизация синглетного кислорода происходит при пространственном разделении компонентов ассоциатов, предотвращающем перенос заряда между ними (рис. 8).

В четвертой главе представлены результаты исследований обратимой фотодеградации ИК люминесценции коллоидных квантовых точек КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и их ассоциатов с красителями.

Экспериментально обнаружена деградация ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, возникающая под действием возбуждающего люминесценцию излучения длинами волн 445, 660 и 808 нм, начиная со значений падающей на образец мощности 10 мВт при температуре 300 К, за время 20-100 с (рис.9). При уменьшении температуры образцов КТ Ag_2S от 300 К до 77 К наблюдали замедление процесса деградации интенсивности ИК люминесценции от 90% к 25% за 1000 с, что свидетельствует в пользу фотохимической реакции, вызывающей падение интенсивности, протекание которой при 77 К затруднено (рис. 9, б).

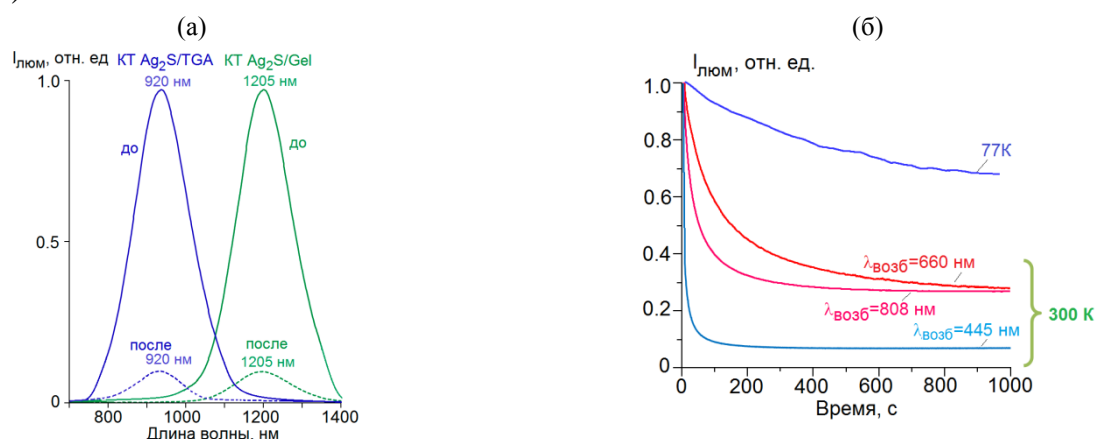


Рисунок 9 – Спектры фотолюминесценции КТ Ag_2S до и после воздействия излучения с длиной волны 445 нм (100 мВт) при $T=300$ К в течении 1000 с (а) и зависимости интенсивности фотолюминесценции КТ Ag_2S от времени воздействия возбуждающего излучения (б).

Установлено отсутствие заметного эффекта фототравления КТ Ag_2S в характерных для процесса фотодеградации ИК люминесценции условиях.

Обнаружено темновое температурное восстановление ИК люминесценции КТ Ag_2S на 65-75%, происходящее с характерными энергиями активации 0.9 эВ.

Сокращение среднего времени жизни ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ ($\lambda_{\text{люм}}=1205$ нм) от 1260 ± 75 нс до 802 ± 70 нс в результате фотозасветки образца в течении 90 с излучением длиной волны 445 нм (100 мВт), приводящей к падению интенсивности люминесценции на 70%, свидетельствует об образовании в результате фотохимической реакции новых каналов тушения люминесценции КТ. Сделан вывод о том, что в основе обратимой фотодеградации люминесценции свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами красителей КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ лежит фотохимический процесс формирования центров безызлучательной рекомбинации за счет начальной стадии фотолиза интерфейсов КТ, предположительно связанного с преобразованием малоатомных кластеров серебра, которые термонестабильны. Смена окружения интерфейса КТ Ag_2S с желатины на TGA качественно не изменяет ситуации, несмотря на то, что центр ИК люминесценции КТ Ag_2S имеют интерфейсную природу. Этот экспериментальный факт указывает на то, что наблюдаемый процесс фотодеградации ИК люминесценции развивается преимущественно в нанокристаллах Ag_2S .

Гибридная ассоциация КТ Ag_2S с молекулами красителя TH^+ приводит к уменьшению степени деградации ИК люминесценции КТ Ag_2S при фотовозбуждении излучением с длинами волн 445 и 532 нм, а также к ее восстановлению в случае ассоциации с J-агрегатами DEC при воздействии излучения с длинами волн 635 и 660 нм, что, вероятно, вызвано фильтр-эффектом и фотодеградацией trans-J-агрегатов в желатиновой матрице.

В заключении приведены основные результаты диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Экспериментально установлен ряд приемов управления параметрами люминесценции ансамблей коллоидных КТ Ag_2S , включая:

- а) изменение положения максимума полосы рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S (от 1205 нм до 920 нм) за счет замены поверхностного окружения с желатины на тиогликолевую кислоту;
- б) изменение положения максимума и механизма люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ от рекомбинации ($\lambda_{\text{люм}}=920$ нм) к экситонной люминесценции ($\lambda_{\text{люм}}=620$ нм), достигаемое изменением условий кристаллизации, в которых TGA выступает одновременно источником серы для формирования нанокристаллов Ag_2S и пассиватором их интерфейсов;
- в) фотосенсибилизацию ИК люминесценции КТ Ag_2S при ее возбуждении в полосах поглощения сопряженных с ними красителей TH^+ и cis-J-агрегатами DEC (600-700 нм), возникающую за счет резонансного безызлучательного переноса энергии от возбужденных молекул красителей к центрам рекомбинационного свечения в КТ;

г) тушение ИК люминесценции КТ Ag_2S вплоть до ее полной блокировки при ассоциации с молекулами красителей MB^+ и *Ery*, вызванное фотопереносом электронов и дырок между компонентами гибридных ассоциатов и их разделением;

д) фотодеградацию ИК люминесценции КТ Ag_2S , свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами органических красителей, за счет обратимого фотохимического процесса, инициируемого вблизи интерфейсов КТ излучением мощностью 10 мВт и более из области возбуждения люминесценции КТ и взаимодействующих с ними молекул красителей.

2. Выполнено исследование наносекундной кинетики затухания люминесценции в молекулах органических красителей, свободных и находящихся во взаимодействии КТ Ag_2S и установлено:

а) сокращение среднего времени жизни флуоресценции молекул TH^+ , сопряженных с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ ($\lambda_{\text{люм}}=1205$ нм) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ($\lambda_{\text{люм}}=920$ нм), обусловленное Ферстеровским резонансным безызлучательным переносом энергии возбуждения от красителя к центру рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S , происходящим с эффективностью 0.4;

б) отсутствие заметных изменений времени жизни люминесценции для молекул MB^+ и *Ery* в ассоциатах с КТ Ag_2S при их значительном тушении люминесценции, свидетельствующее в пользу фотопереноса носителей заряда между компонентами ассоциатов и их разделения;

3. Показано, что гибридная ассоциация КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ($\lambda_{\text{люм}}=620$ нм) с молекулами MB^+ ($\lambda_{\text{погл}}=660$ нм) приводит к восстановлению катиона красителя MB^+ до нейтральной формы MB^\bullet ($\lambda_{\text{погл}}=553$ нм) в результате переноса заряда вблизи гетерограницы на этапе формирования гибридного ассоциата.

4. Установлена возможность фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ($\lambda_{\text{люм}}=920$ нм) с молекулами MB^+ в условиях пространственного разделения компонентов ассоциата слоем желатины, предотвращающим перенос носителей заряда от триплетного состояния MB^+ к триплетным молекулам кислорода.

5. Получены экспериментальные доказательства того, что в основе механизма обратимой фотодеградации ИК люминесценции КТ Ag_2S , свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами красителей, лежит обратимый фотохимический процесс формирования центров тушения, за счет начальной стадии фотолиза интерфейсов КТ Ag_2S , предположительно связанного с преобразованием атомов серебра в малоатомные кластеры, которые термонеустойчивы и распадаются с энергией активации 0.9-1.0 эВ.

Список цитированной литературы

1. Hu, M.Z. [et. al] // *Nanoscale Res Lett.* – 2015. – V.10. – P. 469.
2. Harris, R.D. [et. al] // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – P. 12865.
3. Gromova, Y.A. [et. al] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – V. 8. – P. 452.
4. Ovchinnikov, O.V. [et. al] // *J. Luminescence.* – 2016. – V. 179. – P. 413.
5. Sadhu, S. [et. al] // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – V. 113. – P. 19488.
6. Uematsu, T. [et. al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V.109. – P. 8613.
7. Osad'ko, I.S. [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119, N.39. – P. 22646.
8. Lin, S. [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119, №1. – P. 867.

9. Kayanuma, Y. // Phys. Rev. B Condens Matter. - 1988. - V. 38, №14. – P. 9797.
 10. Bodunov, E.N. [et. al] // Ann. Phys. – 2016. – V. 528. – P. 272.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек Ag_2S с молекулами тиазиновых красителей / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, №5. – С. 640-647.
2. Фотоиндуцированная деградация оптических свойств коллоидных квантовых точек Ag_2S и CdS , пассивированных тиогликолевой кислотой / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, №5. – С. 648-653.
3. Фотосенсибилизация синглетного кислорода ассоциатами метиленового голубого и коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, И.Г. Гревцева, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, №1. – С. 105-110.
4. Усиление люминесценции коллоидных квантовых точек Ag_2S с молекулами тионина // О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] / Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. - Т. 83. № 3. - С. 450-456
5. Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области // Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] / Письма в ЖТФ. – 2016. – Т.42, вып. 7. – С. 59-64.
6. Формирование и люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с J-агрегатами триметинцианинового красителя // Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] / Российские нанотехнологии. -2016. - Т.11, №1–2. – С. 61-66.
7. Sensitization of photoprocesses in colloidal Ag_2S quantum dots by dye molecules // O. V. Ovchinnikov, T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, [et. al] / J. Nanophotonics. – 2016. – V. 10 (3). – P. 033505-1 - 033505-12.
8. Förster resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal Ag_2S quantum dots with thionine molecules // O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, S.A. Ambrosevich, M.T. Metlin, I.G. Grevtseva, [et. al] / J. Nanoparticle Research. – 2017. – V. 19, №12. – P. 403(1-9).
9. Singlet oxygen luminescence detecting in presence of hybrid associates of colloidal Ag_2S quantum dots with methylene blue molecules // O.V. Ovchinnikov, T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa, I.G. Grevtseva, [et. al] / EPJ Web of Conferences. – 2017. – V. 132. – P. 03038 1-2.
10. Люминесценция гибридных наноструктур на основе квантовых точек Ag_2S и молекул органических красителей // О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, [и др.] / Наноматериалы и наноструктуры - XXI век. – 2016. – Т. 7 №2. – С. 14-19.
11. Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с молекулами органического красителя тионина / И.Г. Гревцева, [и др.] // XXVII Симпозиум «Современная химическая физика – 2015»: сб. тезисов, 20 сентября – 1 октября 2015г. – Туапсе, 2015. – С. 282.
12. Исследование фотохимической стабильности гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с молекулами метиленового голубого / Т.С. Шатских, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // XXVII Симпозиум «Современная химическая физика – 2015»: сб. тезисов, 20 сентября – 1 октября 2015г. – Туапсе, 2015. – С. 355.
13. Спектральные проявления гибридной ассоциации молекул метиленового

- голубого с коллоидными квантовыми точками Ag_2S / Т.С. Шатских, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // Оптика – 2015: сб. тр. IX Междунар. конф. мол. уч. и спец., 12-16 октября 2015г. - Санкт-Петербург, 2015. – С. 13-15.
14. Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с J-агрегатами органического красителя DEC // О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] / Оптика – 2015: сб. тр. IX Междунар. конф. мол. уч. и спец., 12-16 октября 2015г. - Санкт-Петербург, 2015. – С. 82-83.
 15. Спектральные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с J-агрегатами органического красителя DEC / О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы 2015: тр. 18 Междунар. конф., 24-26 июня 2015г. – Ульяновск, 2015. – С. 147-148.
 16. Optical properties of hybrid associates colloidal Ag_2S quantum dots with J-aggregates of DEC organic dye / T. Shatskikh, O. Ovchinnikov, I. Grevtseva, [et. al.] // The 4th Internat. Conference on the Physics of Optical Materials and Devices - ICOM 2015: abstract book, August 31st - September 4th 2015. - Budva, Montenegro, 2015 – P. 223.
 17. Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области и фотосенсибилизации синглетного кислорода / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения «INTERMATIC – 2015»: мат. Междунар. научно-техн. конф., 1–5 декабря 2015 г. – Москва, 2015 – С. 157-162.
 18. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с молекулами тионина // И.Г. Гревцева, [и др.] / Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике: сб. тр. 5-ой междунар. научно-техн. конф., 13-15 апреля 2016 г. – Зеленоград, 2016 – С. 209-211.
 19. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с J-агрегатами триметинцианинового красителя / И.Г. Гревцева, [и др.] // «Современные проблемы физики»: сб. науч. тр. междунар. школа-конф. молодых уч. и спец., 8-10 июня 2016 г. – Минск, 2016 – С. 271-277.
 20. Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с молекулами метиленового голубого / И.Г. Гревцева, [и др.] // XV Междунар. молодежная конф. по Люминесценции и лазерной физике: сб. тр., 18–24 июля, 2016 г. - Село Аршан, Республика Бурятия, 2016 – С. 61.
 21. Спектральные проявления взаимодействия молекул тионина с квантовыми точками Ag_2S / И.Г. Гревцева, [и др.] // XV Междунар. молодежная конф. по Люминесценции и лазерной физике: сб. тр., 18–24 июля, 2016 г. - Село Аршан, Республика Бурятия, 2016 – С. 62.
 22. Резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в гибридных ассоциатах квантовых точек Ag_2S с молекулами тионина / О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика – 2016»: сб. тезисов, 19–30 сентября 2016г. – Туапсе, 2016 –С. 98.
 23. Влияние гибридной ассоциации на оптические свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S и J-агрегатов триметинцианинового красителя / И.Г. Гревцева, [и др.] // «Фундаментальные проблемы оптики – 2016»: сб. тр. IX Междунар. конф., 17-21 октября 2016. Санкт-Петербург, 2016 – С. 162-164.
 24. Спектральное проявление взаимодействия молекул тионина с коллоидными растворами квантовых точек Ag_2S / И.Г. Гревцева, [и др.] // «Фундаментальные проблемы оптики – 2016»: сб. тр. IX Междунар. конф., 17-21 октября 2016. Санкт-Петербург, 2016 – С. 197-198.
 25. Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек

- Ag₂S с J-агрегатами триметинцианинового красителя / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, [и др.] / Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина: НАНО–2016: мат. V Междунар. науч. конф., 22–25 ноября 2016 г. – Минск : Беларуская навука, 2016 – С. 147-150.
26. Optical properties of hybrid associates of colloidal Ag₂S quantum dots with J-aggregates of trimetincyanine dye / I.G. Grevtseva, [et. al.] // “Saint Petersburg OPEN 2017” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures: Book of Abstracts 4th International School and Conf., 19-24 September. - Saint Petersburg, 2016 – P. 390-391.
 27. Фотофизические и фотохимические процессы гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек Ag₂S с молекулами органических красителей / И.Г. Гревцева, [и др.] // XXIX Симпозиум «Современная химическая физика – 2017»: сб. тр., 17–28 сентября 2017г. – Туапсе, 2017 – С. 147.
 28. Особенности обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов квантовых точек Ag₂S с молекулами тиазиновых красителей / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, [и др.] // «Оптика – 2017»: сб. тр. X Междунар. конф. молодых уч. и спец., 16-20 октября 2017. – Санкт-Петербург, 2017 – С. 102-104.
 29. Управление интенсивностью ИК люминесценции в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек Ag₂S с молекулами тиазиновых красителей / Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // Взаимодействие излучения с твердым телом (ВИТТ - 2017): мат. 12-й Междунар. конф., 19-22 сентября 2017 г. – Минск, 2017 – С. 58-59.
 30. Фотодеградация люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек Ag₂S / И.Г. Гревцева, [и др.] // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: мат. XXIII Междунар. науч. конф., 17-23 сентября 2017 г. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т., 2017 - С. 52-56.
 31. Фотоиндуцированная нестабильность люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек Ag₂S / И.Г. Гревцева, [и др.] // «Оптика – 2017»: сб. тр. X Междунар. конф. молодых уч. и спец., 16-20 октября 2017. – Санкт-Петербург, 2016 – С. 336-338.
 32. Обратимая фотодеградация ИК люминесценции коллоидных квантовых точек Ag₂S / И.Г. Гревцева, [и др.] // «Современные проблемы физики»: сб. науч. тр. междунар. школа-конф. молодых уч. и спец., 13-15 июня 2018 г. – Минск, 2018 – С. 196-201.

Работы [1-10] из списка опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.