

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный университет»

На правах рукописи

Смирнов Михаил Сергеевич

**Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых
точек сульфидов металлов с участием локальных уровней
дефектов**

1.3.6 – оптика

Диссертация

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант

Овчинников Олег Владимирович,

доктор физико-математических наук, профессор

Воронеж 2021

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 МЕХАНИЗМЫ РАЗМЕРНО-ЗАВИСИМОЙ	
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ	
СУЛЬФИДОВ СЕРЕБРА, КАДМИЯ И ЦИНКА.....	18
1.1 Краткий обзор проблемы управления параметрами	
люминесценции полупроводниковых коллоидных квантовых точек.....	18
1.2 Методики синтеза люминесцирующих коллоидных квантовых	39
точек CdS, Zn_xCd_{1-x}S и Ag₂S и их структурные свойства.....	
1.2.1 Методика получения коллоидных квантовых точек CdS,	40
Zn_xCd_{1-x}S с размерно-зависимой люминесценцией.....	
1.2.2 Методика формирования систем ядро-оболочка CdS/ZnS	49
1.2.3 Методика получения коллоидных квантовых точек Ag₂S с	
размерно-зависимой люминесценцией.....	51
1.3 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения	
коллоидных КТ сульфидов металлов.....	58
1.3.1 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения	
коллоидных КТ CdS, Zn_{0.5}Cd_{0.5}S.....	58
1.3.2 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения	
коллоидных КТ Ag₂S.....	64
1.4 Механизмы размерно-зависимой люминесценции коллоидных	
КТ CdS и Ag₂S.....	71
1.4.1 Механизм размерно-зависимой люминесценции коллоидных	
КТ CdS.....	71
1.4.2 Механизм размерно-зависимой люминесценции коллоидных	
КТ Ag₂S.....	81
ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ.....	88
ГЛАВА 2 ДИНАМИКА РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ	
ВОЗБУЖДЕНИЙ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ	
СУЛЬФИДОВ СЕРЕБРА, КАДМИЯ И ЦИНКА.....	90
2.1 Проблема релаксации возбуждений в полупроводниковых	
коллоидных квантовых точках с локализованными состояниями.....	90

2.2 Свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфида серебра и кадмия.....	97
2.2.1 Анализ спектров глубоких локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфида кадмия методом фотостимулированной люминесценции.....	97
2.2.2 Термостимулированная люминесценция в коллоидных квантовых точках CdS и Ag₂S.....	101
2.3 Механизмы фотопроцессов, определяющих люминесценцию в КТ CdS.....	110
2.3.1 Динамика экситонов в коллоидных КТ CdS с участием локализованных состояний.....	111
2.3.2 Динамика экситонов в коллоидных КТ CdS/ZnS с участием локализованных состояний.....	119
2.3.3 Наносекундная кинетика люминесценции коллоидных КТ CdS.....	127
2.3.4 Модель рекомбинационной люминесценции в коллоидных КТ CdS с учетом полученных данных о свойствах локализованных состояний.....	130
2.4 Механизмы фотопроцессов, определяющих люминесценцию КТAg₂S.....	131
2.4.1 Динамика экситона в коллоидных КТ Ag₂S/TGA с учётом локализованных состояний.....	131
2.4.2 Модель рекомбинационной люминесценции в коллоидных КТ Ag₂S.....	137
ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ.....	138
ГЛАВА 3 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS И ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ.....	140
3.1 Люминесцентные свойства и динамика возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек и молекул органических красителей.....	140
3.2 Спектрально-люминесцентные свойства и динамика электронных	

возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS и молекул метиленового голубого.....	150
3.2.1 Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS и молекул метиленового голубого...	151
3.2.2 Наносекундная кинетика люминесценции в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS и молекул метиленового голубого.....	162
3.2.3 Температурные особенности безызлучательного переноса энергии в гибридных ассоциатах квантовых точек CdS/TGA и молекул MB.....	168
3.2.4 Фемтосекундная динамика фотовозбуждений в гибридных ассоциатах квантовых точек CdS/TGA и MB.....	171
3.3 Спектрально-люминесцентные свойства и динамика электронных возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS и J-агрегатов красителя DEC.....	176
3.3.1 Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных КТ CdS и J-агрегатов красителя DEC.....	178
3.3.2 Наносекундная кинетика люминесценции гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS и J-агрегатов DEC.....	189
3.4 Обсуждение полученных результатов.....	191
ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ.....	201
ГЛАВА 4 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag₂S С МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ.....	204
4.1 Люминесценция гибридных ассоциатов квантовых точек Ag₂S с молекулами красителей тионина и DEC в условиях резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.....	205
4.1.1 Спектрально-люминесцентное обоснование резонансного безызлучательного переноса энергии возбуждений в ассоциатах на основе квантовых точек Ag₂S.....	206
4.1.2 Обоснование безызлучательного переноса энергии электронных возбуждений в ассоциатах молекул тионина и КТ Ag₂S по кинетике затухания люминесценции.....	211

4.1.3 Фотосенсибилизация ИК люминесценции КТ Ag ₂ S молекулами красителя DEC.....	219
4.2 Спектры люминесценции и динамика фотовозбуждений в гибридных ассоциатах метиленового голубого и КТ Ag ₂ S.....	223
4.2.1 Проявления фотопереноса заряда в гибридных ассоциатах КТ Ag ₂ S и молекул метиленового голубого в спектрах фотолюминесценции.....	224
4.2.2 Время-разрешённые спектральные исследования гибридных ассоциатов КТ Ag ₂ S и красителя MB.....	229
4.2.3 Люминесценция гибридных ассоциатов КТ Ag ₂ S и молекул эритрозина.....	236
4.3 Краткое обсуждение полученных результатов.....	237
ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЁРТОЙ ГЛАВЕ.....	243
ГЛАВА 5 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS и Zn_xCd_{1-x}S, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ И МАРГАНЦА, А ТАКЖЕ ПОСТРОЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ С МОЛЕКУЛАМИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО.....	244
5.1 Люминесценция коллоидных квантовых точек CdS, легированных ионами Eu ³⁺	247
5.1.1 Спектрально-люминесцентные проявления легирования КТ CdS ионами Eu ³⁺	250
5.1.2 Кинетика затухания люминесценции КТ CdS, температурные эффекты.....	255
5.2 Влияние легирования марганцем на люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек Zn _x Cd _{1-x} S в желатине.....	265
5.3 Люминесценция гибридных наноструктур на основе КТ CdS, легированных комплексами 1,3-дикетоната европия и молекул MB.....	268
ВЫВОДЫ ПО ПЯТОЙ ГЛАВЕ.....	276
ГЛАВА 6 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДОВ СЕРЕБРА, КАДМИЯ И ЦИНКА И ИХ АССОЦИАТОВ С ТИАЗИНОВЫМИ И КСАНТЕНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ.....	278

6.1 Метод Z-сканирования для исследования нелинейно-оптического отклика в выбранных объектах.....	281
6.2 Нелинейное поглощение и нелинейная рефракция лазерных импульсов в ансамблях коллоидных КТ сульфидов серебра, цинка и кадмия.....	288
6.3 Нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек сульфидов серебра, цинка и кадмия с молекулами красителей.....	297
ВЫВОДЫ ПО ШЕСТОЙ ГЛАВЕ.....	305
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	307
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	311
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	316

ВВЕДЕНИЕ

Высокий научный и прикладной интерес к полупроводниковым коллоидным квантовым точкам (КТ) в существенной степени определяется их уникальными люминесцентными свойствами, формирующимися в результате эффекта размерного квантования энергетической структуры [1-9]. Возможность управления положением максимума, полушириной и квантовым выходом люминесценции КТ за счет изменения размера нанокристалла в пределах радиуса экситона Ванье-Мотта в соответствующем материале делает их объектами, перспективными для применения в различных устройствах фотоники, таких как электролюминесцентные и лазерные излучатели; люминесцентные сенсоры; люминесцентные индикаторы температуры, показателя рН; системы управления интенсивностью, фазой излучения [8-27] и т.п.

Круг приведенных приложений может быть расширен за счет дополнительной функционализации интерфейсов КТ молекулами органических красителей, их Н- и J-агрегатами, фрагментами ДНК и пр. Гибридная ассоциация КТ с различными органическими молекулами реализуется чаще всего за счет ковалентного взаимодействия, водородных связей, диполь-дипольного взаимодействия, а также вторичной функционализации [28-39]. Подобные взаимодействия открывают возможности для возникновения новых, нехарактерных отдельным компонентам “гибридных” люминесцентных свойств, определяющихся процессами безызлучательного переноса энергии и носителей заряда между компонентами ассоциатов при их фотовозбуждении. Фотопроцессы, определяющие эти “гибридные” свойства, важны для разработки эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода в фотодинамической терапии; фотобактерицидных покрытий; фотокатализаторов; солнечных элементов; низкопороговых ограничителей мощности; высококонтрастных систем люминесцентного мониторинга биообъектов *in vivo*, *in vitro* [15,28-47].

Фундаментальной проблемой современной оптики и спектроскопии наноструктур, построенных на основе КТ, возникающей на пути развития большинства перечисленных приложений, является установление закономерностей механизмов фотопроцессов, определяющих размерно-зависимые люминесцентные свойства в коллоидных КТ и гибридных ассоциатах с различными молекулами.

Наиболее глубоко и систематически рассмотрены отдельные вопросы данной проблемы для КТ, обладающих заметным структурным совершенством (CdSe, CdTe, ZnSe, InP, HgTe и пр.), обеспечивающим достижение экситонного режима люминесценции. Признано, что использование высококипящих растворителей и неполярных молекул лигандов в качестве пассиваторов интерфейсов нанокристаллов минимизирует концентрацию оборванных связей КТ и обеспечивает заметный, но отличный от единицы, квантовый выход экситонной люминесценции, имеющей аналогичную спектрам оптического поглощения размерную зависимость [48]. Формирование оболочки широкозонных диэлектриков на люминесцирующем нанокристалле (core/shell) обеспечивает еще большее увеличение квантового выхода экситонной люминесценции [49,50]. Однако даже в случае экситонной люминесценции наблюдается мерцание свечения одиночных коллоидных КТ [51]. Было построено несколько моделей процессов, объясняющих эффект мерцания люминесценции КТ. Во всех моделях причиной мерцания являются локализованные состояния, захват носителей заряда на которые переводит КТ в нелюминесцирующее состояние.

Для большинства составов полупроводниковых КТ, наряду с высокоселективными пиками экситонного свечения, найдены широкие, имеющие значительный стоксов сдвиг полосы рекомбинационной люминесценции (trap state luminescence [17,52-56]). К тому же, атомистические расчеты энергетической структуры КТ *ab initio* дали принципиально важный результат – в пределах эффективной ширины запрещенной зоны формируются локальные состояния (trap states), связанные с уровнями структурно-примесных дефектов и играющие существенную роль в фотофизике этих объектов [57-60]. Для КТ CdSe, CdS и PbS показано также выделение псевдолокальных состояний, расположенных в пределах состояний размерного квантования, заполненных электронами, а также состояний проводимости [58,59]. Стало ясно, что упрощенные “молекулярные” представления, часто применяемые для интерпретации люминесцентных свойств КТ, не дают возможности построения адекватных эксперименту физических моделей. Таким образом, свойства дефектов имеют определяющее значение для таких параметров люминесценции, как время жизни электронного возбуждения, квантовый выход люминесценции КТ, мерцание одиночных КТ [17,52-56,61-69].

В свою очередь, тип полупроводникового материала, степень его стехиометрии определяет концентрацию и природу дефектов КТ, которые могут быть сформированы как “внутри” КТ, так и на их интерфейсах [70,71]. В последнее время сформировались приемы доказательства структурного несовершенства ряда полупроводниковых КТ, например, CdS, Ag₂S [72-77] и т.д. Наряду с исходным свойством нестехиометрии, при создании КТ с размерно-зависимыми люминесцентными свойствами, установлено влияние условий их синтеза на тип и концентрацию возникающих локализованных состояний, а также место их преимущественной локализации [63-69].

Таким образом, анализ литературы показывает, что отдельной крупной задачей в рамках сформулированной выше фундаментальной проблемы является установление закономерностей люминесценции коллоидных КТ и их ассоциатов с органическими молекулами красителей, связанной с уровнями структурно-примесных дефектов в КТ. Решение данной задачи необходимо для глубокого понимания физической природы стоковского сдвига и механизмов возникновения люминесценции в КТ; закономерностей фемто-, пико- и наносекундной динамики формирования и распада экситонов и вклада в нее процессов с участием уровней дефектов; решение проблемы спектральной настройки оптических резонансов, а также детализации механизмов обмена электронными возбуждениями в случае гибридных ассоциатов КТ с молекулами красителей.

К началу выполнения данной работы оставались невыясненными:

- механизмы переходов с участием уровней дефектов в КТ, обеспечивающих полосы рекомбинационной люминесценции, а также возможности применения принятых в люминесценции полупроводников моделей излучательной рекомбинации;
- роль мелких и глубоких уровней дефектов коллоидных КТ в формировании их люминесцентных и нелинейно-оптических свойств;
- закономерности люминесценции КТ при легировании КТ ионами переходных и редкоземельных металлов
- роль локализованных состояний в формировании динамики распада экситонов в КТ, включая сложную кинетику их люминесценции;
- принципиальная возможность и механизмы участия уровней дефектов в процессах безызлучательного переноса энергии и фотопереноса носителей заряда

в гибридных ассоциатах на основе КТ и молекул красителей.

Таким образом, сказанное выше свидетельствует об **актуальности** решения научной проблемы, связанной с установлением закономерностей фотопроцессов, определяющих люминесцентные свойства КТ, нестехиометрических полупроводников и гибридных наноструктур на их основе.

Актуальность и значимость выполненных в диссертационной работе исследований подтверждается также их поддержкой грантами Госзадания Минобрнауки РФ на 2014-2016 гг. (проект №1230), на 2017-2019 гг. (проект №3.6655.2017/8.9), Российского Научного Фонда (№17-72-10225, №19-12-00266), РФФИ (№12-02-31735-мол_нр, №13-02-90750-мол_нр, 14-32-50013-мол_нр, №14-02-31646-мол_а, №15-52-04078-Бел_мол_а, №15-02-04280-а, №17-02-00748-а, №17-52-12034 ННИО_а, №18-52-00037-Бел_а, №20-52-81005 ЕАПИ_т), ФЦП (мероприятие 1.2.1, соглашение №14В37.21.1071), а также грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ-2613.2020.2).

Цель работы

Целью работы является установление роли локальных уровней дефектов в формировании люминесцентных свойств коллоидных КТ сульфидов металлов (на примере Ag_2S , CdS , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$) и их гибридных ассоциатов с органическими красителями разных классов, в том числе образующих Н- и J-агрегаты.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1. Разработка оригинальных приемов синтеза коллоидных КТ Ag_2S , CdS и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ с размерно-зависимой рекомбинационной люминесценцией, обеспечивающих возможности ассоциации с молекулами органических красителей тиазинового, карбоцианинового и ксантенового рядов, а также спектральное обоснование формирования гибридных ассоциатов.
2. Разработка подхода к установлению механизмов рекомбинационной люминесценции в КТ Ag_2S , CdS .
3. Анализ динамики распада экситонов в КТ Ag_2S , CdS методами фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения и наносекундной кинетики люминесценции.
4. Анализ применимости методов фото- и термостимулированной

люминесценции для определения энергетических характеристик локализованных состояний уровней дефектов в КТ и построение кинетической модели фотопроцессов с их участием.

5. Детализация механизмов переноса электронных возбуждений в сформированных гибридных ассоциатах КТ с молекулами красителей с участием уровней дефектов КТ, включая центры люминесценции.

6. Исследование люминесцентных свойств коллоидных КТ CdS и $Zn_xCd_{1-x}S$, легированных КТ ионами Eu^{3+} и Mn^{2+} и обоснование эмпирической схемы оптических переходов и безызлучательных процессов при распаде возбужденных состояний гибридных ассоциатов легированных КТ и молекул метиленового голубого.

7. Разработка приемов управления направлением безызлучательного переноса энергии между компонентами гибридных ассоциатов КТ и органических красителей.

8. Эмпирическое обоснование моделей обмена электронными возбуждениями в гибридных ассоциатах КТ, обладающих рекомбинационной и внутрицентральной люминесценцией, с молекулами (J-агрегатами) красителей.

9 Установление связи люминесцентных свойств и энергетической структуры КТ с возникновением нелинейной рефракции и нелинейного поглощения наносекундных лазерных импульсов в КТ Ag_2S , CdS и $Zn_xCd_{1-x}S$.

Объектами исследований служили коллоидные КТ, синтезированные из нестехиометрических соединений сульфидов металлов (CdS, $Zn_xCd_{1-x}S$, Ag_2S) средними размерами 1.5-6.0 нм в рамках приемов водного синтеза, в инертной фотографической желатине (gel), n-поливинилпирролидоне (PVP), а также с использованием тиокарбоновых кислот (тиогликолевая кислота (TGA), 2-меркаптопропионовая кислота (2-MPA), L-цистеин (cys)). Выбор объектов исследования определен известными в литературе данными о существенной степени нестехиометрии сульфидов серебра, кадмия и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}S$, а также сложными люминесцентными свойствами, включая существование наряду с экситонной люминесценцией, значительного вклада рекомбинационного свечения, размерный эффект и механизм возникновения которого, малоисследованы. Выбор пассиваторов и стабилизаторов, используемых при синтезе коллоидных КТ, определяется их гидрофильностью, обеспечивающей

возможность для гибридной ассоциации с красителями разных классов (тиазиновых, карбоцианиновых и ксантеновых). При этом для катионных тиазиновых красителей (метиленовый голубой (МВ), тионин (ТН)), характерно образование димеров и Н-агрегатов, для анионного карбоцианинового красителя (пиридиниевая соль 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакарбоцианинбетаина (DEC)) – J-агрегатов, а также несклонного к самоассоциации анионного ксантенового красителя эритрозина (Еry). При выборе красителей учитывались также особенности энергетической структуры КТ, которые могут обеспечить условия, как для переноса энергии, так и носителей заряда при фотовозбуждении компонентов гибридных ассоциатов КТ и красителей.

Научная новизна:

- 1) Реализован комплексный подход к исследованию механизмов и стадий фотофизических процессов, определяющих люминесцентные свойства гибридных ассоциатов на основе коллоидных квантовых точек сульфидов серебра, кадмия и цинка, обладающих заметной концентрацией структурных дефектов и молекул красителей, основанный на использовании методик стационарной и время-разрешенной спектроскопии, включая фото- и термостимулированную люминесценцию.
- 2) Разработанные новые оригинальные приемы синтеза коллоидных КТ Ag_2S , CdS и $Zn_xCd_{1-x}S$ с размерно-зависимой рекомбинационной люминесценцией, обеспечивающих возможности для ассоциации с молекулами органических красителей разных классов.
- 3) Для коллоидных КТ Ag_2S и CdS , стабилизированных желатиной и TGA, реализован новый подход к установлению механизма свечения на основе анализа размерного эффекта и наносекундной кинетики люминесценции.
- 4) Впервые продемонстрирован резонансный безызлучательный перенос в гибридных ассоциатах красителей и коллоидных квантовых точек с непосредственным участием уровней центров рекомбинационной люминесценции в КТ.
- 5) Разработаны оригинальные приемы исследования и установлены новые свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках CdS и Ag_2S методами фото- и термостимулированной люминесценции.

- 6) Методом фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения для коллоидных КТ CdS показано, что распад экситона в коллоидных КТ CdS обусловлен быстрым захватом дырок на акцептор центра люминесценции за доли пикосекунд, что приводит к тушению экситонного свечения, при этом электрон в “зоне проводимости” живёт единицы наносекунд. Формирование оболочки из ZnS в рамках методики водного синтеза практически не влияет на скорость захвата электрона из “зоны проводимости”, но приводит к возрастанию квантового выхода и среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции.
- 7) В спектрах наведённого поглощения КТ Ag₂S с фемтосекундным разрешением обнаружено формирование широкой бесструктурной полосы наведённого поглощения, обусловленной высокой концентрацией локализованных состояний.
- 8) Показано, что неэкспоненциальный закон затухания рекомбинационной люминесценции в коллоидных КТ CdS определяется донорно-акцепторным механизмом свечения, что обеспечивает распределение по скоростям рекомбинации электронов и дырок в КТ по ансамблю.
- 9) Впервые продемонстрирован Фёрстеровский безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от молекул красителя тионина напрямую к центру рекомбинационной люминесценции КТ Ag₂S.
- 10) Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов КТ CdS и Ag₂S с молекулами карбоцианинового красителя DEC определяются сборкой последнего в транс-J-агрегаты для КТ CdS и цис-J-агрегаты для КТ Ag₂S.
- 11) Впервые показано, что в гибридных ассоциатах КТ CdS с молекулами MB формируется гидролизованная форма красителя МВОН, являющаяся эффективным тушителем люминесценции.
- 12) Люминесценция гибридных ассоциатов КТ CdS, легированных ионами Eu³⁺ с молекулами MB определяется процессами переноса энергии электронного возбуждения от центра рекомбинационной люминесценции КТ к иону европия и к молекуле MB от этих центров.
- 13) Впервые установлена однозначная взаимосвязь свойств размерно-зависимой люминесценции и участвующих в них уровней дефектов КТ сульфида серебра и их гибридных ассоциатов с красителями MB, TH и Ery с нелинейным поглощением и рефракцией наносекундных импульсов второй гармоники YAG:Nd лазера.

Положения, выносимые на защиту

1. Размерно-зависимая люминесценция в коллоидных КТ Ag_2S (1.5-4.0 нм) возникает в результате излучательной рекомбинации локализованного электрона на интерфейсном дефекте с дыркой в состоянии размерного квантования и является результатом распада экситона на уровнях интерфейсных дефектов за времена порядка (1-200 нс), включая мелкие ловушки с энергиями активации порядка 0.1 эВ.
2. Модель донорно-акцепторной рекомбинационной люминесценции в коллоидных КТ CdS/gel , CdS/TGA , учитывающая сложный распад экситонов: захват дырок на акцепторные уровни ($\tau^A < 1$ пс) и электронов на донорные уровни ($\tau^D \sim 1-10$ нс) центров рекомбинационной люминесценции, имеющей неэкспоненциальный распад за времена 10-200 нс, а также на локализованные состояния за времена ($\tau^T \sim 5$ пс – 100 пс), обнаруженные методами фото – и термостимулированной люминесценции.
3. Уровни центров рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ Ag_2S , CdS , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ являются как донорами, так и акцепторами электронного возбуждения в гибридных ассоциатах с молекулами красителей разных классов, а управление направлением безызлучательного переноса энергии достигается путем изменения положения полосы свечения КТ за счет размерного эффекта.
4. Усиление люминесценции красителя метиленового голубого в гибридных ассоциатах с КТ CdS определяется процессами безызлучательного резонансного переноса энергии от центров люминесценции к мономерам красителя со скоростью $5 \cdot 10^7 \div 5 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$.
5. В гибридных ассоциатах КТ Ag_2S , люминесцирующих в области 1200 и 950 нм с молекулами тионина, возникает ферстеровский диполь-дипольный резонансный безызлучательный перенос энергии от красителя к центру рекомбинационной люминесценции КТ с эффективностью 0.3-0.4 и скоростью порядка $10^8 \div 10^9 \text{ c}^{-1}$.
6. Одновременное тушение люминесценции КТ Ag_2S , молекул метиленового голубого и эритрозина при их гибридной ассоциации вызвано процессами фотопереноса носителей заряда между красителями и уровнями центров люминесценции в коллоидных КТ, происходящими со скоростью 10^{11} c^{-1} .
7. В коллоидных КТ CdS и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ легированных ионами Eu^{3+} и Mn^{2+} , а также в гибридных ассоциатах на их основе с метиленовым голубым осуществляется

резонансный безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции КТ к легирующим ионам (к ионам Eu^{3+} со скоростью $2 \cdot 10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$; к ионам Mn^{2+} со скоростью $1 \cdot 10^7 \div 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$), а также от центров рекомбинационной люминесценции (со скоростью $8 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$) и примесных ионов к молекулам метиленового голубого (со скоростью $4.5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$).

8. Эмпирически обоснованная схема фотопроцессов, определяющих люминесценцию гибридных ассоциатов КТ CdS и Ag_2S с молекулами метиленового голубого.

9. Центры рекомбинационной люминесценции, локализованные состояния и процессы обмена электронными возбуждениями в гибридных ассоциатах определяют обратное насыщенное поглощение и нелинейную рефракцию 10 нс импульсов YAG:Nd^{3+} лазера (532 нм).

Практическая ценность работы

Результаты фундаментальных исследований фотофизических процессов с участием локализованных состояний в коллоидных КТ сульфидов серебра, кадмия и цинка и их ассоциатах с органическими красителями разных классов открывают возможности:

- разработки приемов управления квантовым выходом люминесценции коллоидных КТ, которые обеспечат создание новых люминесцентных сенсоров для химических, биомедицинских и других применений;
- разработки эффективных низкотоксичных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода и систем визуализации тканей в ИК окне прозрачности;
- разработки систем управления параметрами оптического излучения и пассивных ограничителей мощности оптического излучения на основе коллоидных КТ для защиты глаз человека, приборов и систем регистрации оптического излучения, выравнивания интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации и т. п.

Личный вклад автора

Диссертационное исследование выполнено на кафедре оптики и спектроскопии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» и проводилась в соответствии с планом ее НИР в 2010 – 2020 гг. Автором диссертации определены цель и задачи исследования. Постановка экспериментов, их реализация осуществлялась автором лично, либо под его руководством.

Стратегия и результаты диссертации неоднократно обсуждались с научным консультантом доктором физико-математических наук, профессором Овчинниковым Олегом Владимировичем, которому автор выражает глубокую благодарность. Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю по кандидатской диссертации заслуженному деятелю науки РФ Латышеву Анатолию Николаевичу за интерес и пристальное внимание к работе. Автор выражает также благодарность проф. Стаселько Дмитрию Ивановичу, проф. Ключеву Виктору Григорьевичу, проф. Витухновскому Алексею Григорьевичу, проф. Тихомирову Сергею Александровичу, проф. Шапиро Борису Исааковичу, к.ф.-м. н. Гревцевой Ирине Геннадьевне, к.ф.-м. н. Звягину Андрею Ильичу, к.ф.-м. н. Кондратенко Тамаре Сергеевне, к.ф.-м.н. Королеву Никите Викторовичу, к.ф.-м. н. Перепелице Алексею Сергеевичу, к.ф.-м. н. к.ф.-м. н. Буганову Олегу Васильевичу, совместно с которыми выполнялись и обсуждались отдельные части исследований, положенных в основу данной диссертации.

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.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением комплексного подхода к исследованию закономерностей фотопроцессов, включая люминесценцию, гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек нестехиометрических соединений на примере Ag_2S , CdS , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ и молекул органических красителей различных классов современными стационарными и время-разрешёнными 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.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях различного уровня: “XV International Symposium on Luminescence Spectrometry”, (Barcelona, 2012 г.); 8th International Conference on Quantum Dots (Pisa, Italy); International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, “Saint Peterburg OPEN 2016”, “Saint-Petersburg OPEN 2017” (г. Санкт-Петербург, Россия, 2016, 2017 гг.); «Фундаментальные проблемы оптики» – международная конференция (г. Санкт-Петербург, Россия, 2012, 2014, 2016, 2018, 2019 гг.); «Оптика» – международная конференция молодых ученых и специалистов (г. Санкт-Петербург, Россия, 2015, 2017); «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» – международная научная конференция (г. Краснодар, Россия, 2017, 2018, 2019, 2020 гг.); «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» – международная конференция (Ульяновск, Россия, 2010, 2011, 2012 гг.); 12-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ – 2017 г.)» (г. Минск, Республика Беларусь, 2017 г.); Международная школа-конференция «Современные проблемы физики» (Минск, Беларусь, 2014, 2016, 2018 гг.); VIII Международная конференция по Фотонике и информационной оптике (Москва, Россия 2019 г.); XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (с. Аршан, Республика Бурятия, Россия, 2016 г.), Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина» (НАНО-2014).

Публикации

По результатам диссертации опубликовано 37 научных статей в изданиях, рекомендованных ВАК, а также индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 4 Патента РФ. Из них работы [A3-A8] принадлежат первому квартилю (Q1), а [A1, A8-A25] – второму квартилю (Q2).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 347 страницах машинописного текста, содержит 155 рисунков, 23 таблицы. Список литературы включает 456 наименований.

ГЛАВА 1 МЕХАНИЗМЫ РАЗМЕРНО-ЗАВИСИМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ СУЛЬФИДОВ СЕРЕБРА, КАДМИЯ И ЦИНКА [78-89]

1.1 Краткий обзор проблемы управления параметрами люминесценции полупроводниковых коллоидных квантовых точек

Очевидные успехи в технологиях получения наночастиц методами коллоидной химии [90], а также технологиях эпитаксиального роста (в частности, молекулярно-лучевой и могибридной газофазной эпитаксии) [48,90] привели к созданию принципиально нового класса люминофоров, представляющих собой полупроводниковые нанокристаллы, называемые также квантовыми точками (КТ) (Quantum Dots), размеры которых сопоставимы со значениями радиуса экситона Ванье-Мотта в соответствующем веществе (2-12 нм) [91]. Термин “Quantum Dot”, сформулировал М.А. Reed в работе [92], в которой представлены результаты исследований электронного транспорта через трехмерную квантовую яму [92].

Принципиальной особенностью энергетической структуры КТ является дискретность энергетического спектра (размерное квантование). Эффект размерного квантования заключается в росте зазора энергий между соседними заполненными состояниями и состояниями проводимости на величину, большую чем kT , как для заполненных состояний валентной зоны, так и для свободных состояний проводимости при уменьшении линейных размеров объекта до нескольких нанометров (рисунок 1.1). Квантово-размерный эффект для КТ открывает возможности для управления областью оптического поглощения и фотолюминесценции в пределах от ИК до УФ диапазона длин волн, изменяя только размер нанокристаллов.

Эмпирические проявления эффекта пространственного ограничения носителей заряда обнаружены впервые в начале 80-х годов прошлого столетия сотрудниками ГОИ им. С.И. Вавилова Ал.И. Екимовым, А.А. Онущенко и В.А. Цехомским в оптических свойствах полупроводниковых нанокристаллов CuCl и CdS , выращенных в процессе диффузионного контролируемого фазового распада пересыщенного раствора в стеклах при соответствующем подборе оптимальных значений температуры и времени их термообработки [93,94].

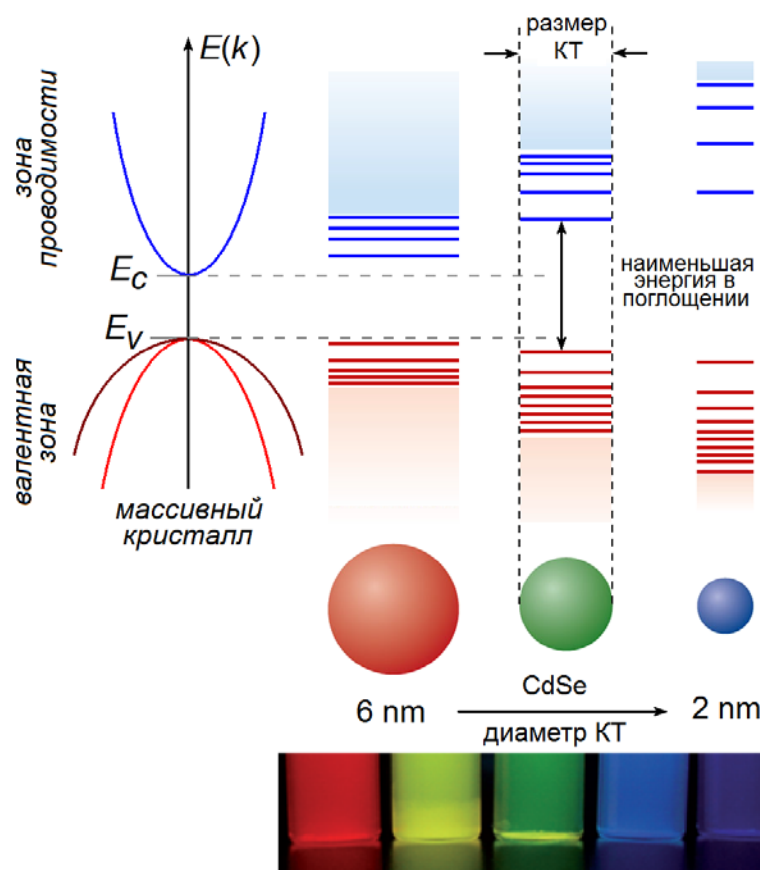


Рисунок 1.1 – Схематическое представление размерного эффекта для энергетических состояний КТ

Позже для стёкол, содержащих нанокристаллы галогенидов меди и халькогенидов кадмия (CuCl , CuBr , CdSe , CdS и CdSSe), выполнены подробные исследования оптических свойств и проявлений размерного эффекта [95-98]. В спектрах оптического поглощения и люминесценции стекол, содержащих нанокристаллы указанных составов размерами от 1.5 нм до 20 нм, при низких температурах наблюдали полосы, содержащие наборы узких пиков, смещённых в коротковолновую область относительно спектров, характерных для монокристаллов тех же соединений. Величина смещения была тем больше, чем меньше размер нанокристаллов.

Исторически для ансамблей полупроводниковых коллоидных КТ размерный эффект в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции обнаружен практически одновременно. Фотолюминесценция полупроводниковых коллоидных КТ, имеет размерно-зависимые параметры соответствующих спектральных полос, например [99-102]. Однако в силу сильной зависимости фотолюминесцентных свойств от избранного подхода к синтезу КТ, а также от

электронной структуры самого соединения, из которого они приготовлены [103,104] размерный эффект в люминесценции существенно более сложен, чем в спектрах оптического поглощения. Фотолюминесценция – лишь один из каналов деградации электронных возбуждений, формирующихся в виде экситона при оптическом поглощении света КТ. Поэтому размерный эффект в спектрах оптического поглощения является основой для дальнейшего понимания физики размерного эффекта в фотолюминесценции КТ.

К настоящему времени явно сформировались два основных подхода к теоретическому рассмотрению размерного эффекта в спектрах оптического поглощения. Первый из них является полуэмпирическим и ведет свое рассмотрение в рамках $k-p$ -теории в приближении эффективных масс [105-113]. Второй подход является “атомистическим” и предполагает расчеты *ab initio* с учетом структуры наночастицы на атомном уровне и реализуется для КТ преимущественно в рамках методов сильной связи, псевдопотенциала и функционала плотности.

Первое строгое аналитическое решение квантово-механической задачи для электрона (дырки), и также экситона в бесконечно-глубокой сферической потенциальной яме с выполнено Ал.Л. и А.Л. Эфросами [105].

В простейшем случае в пренебрежении кулоновским взаимодействием электрона и дырки, разрешенный уровень с минимальной энергией для электронов (дырок) определяется их кинетической энергией как $\frac{h^2}{2m_{e(h)}^*R^2}$, где h – постоянная Планка, $m_{e(h)}^*$ - эффективная масса электрона (дырки), R – радиус сферического нанокристалла. Тогда в спектре поглощения пик поглощения с наименьшей энергией будет определяться как:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{h^2 n^2}{2\mu R^2} \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка, E_g^{eff} - значения эффективной ширины запрещенной

зоны для КТ, E_g – запрещенная зона массивного кристалла, $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ -

приведенная эффективная масса для соответствующего кристалла.

Особенностью экситона в КТ размерами в несколько нанометров, т.е. сопоставимыми с радиусом экситона Ванье-Мотта в соответствующем веществе, является преимущественная пространственная локализация в пределах объема нанокристалла, т.е. конфайнмент и увеличение кулоновского взаимодействия в неравновесном состоянии, сохраняющего это элементарное возбуждение до его аннигиляции. Этим КТ принципиально отличаются от случаев квантовой нити или квантовой ямы, а также массивного кристалла, для которых имеется хотя бы одна или две координаты, в направлении которых носители заряда не имеют конфайнмента и могут оказаться друг от друга на расстояниях, много больших, чем радиус экситона Ванье-Мотта.

Таким образом, в спектрах поглощения должна наблюдаться серия дискретных линий, а разрешенными являются переходы между уровнями с одинаковыми квантовыми числами:

$$\alpha \sim \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \delta \left(\Delta - \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2\mu} \right), \quad (1.2)$$

где $\Delta = \hbar\omega - E_g$, ω – частота падающего излучения, E_g – ширина запрещенной зоны в полупроводнике неограниченного размера, а $k_{n,l}$ – набор значений, определяемый нулями функции Бесселя с полуцелым индексом $J_{l+1/2}(k_{n,l} R) = 0$ и для s- состояний, равными $k_{n,l} R = \pi n$.

Таким образом, элементарная теория, описывающая эффект размерного квантования в КТ, позволяет объяснить физику зависимости параметров спектров оптического поглощения от размера КТ, ведет свое рассмотрение в рамках метода эффективной массы и является по сути “нулевым” приближением $k p$ -теории.

В дальнейшем теоретические работы в рамках метода эффективной массы были направлены на уточнение выражения (1.1). Так, L.E. Brus [111] в своей формуле также учитывал кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой:

$$E_g^{eff} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 \mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}, \quad (1.3)$$

У. Кауанита в работе [112] учёл пространственную корреляцию электрона и дырки и уточнил формулу L.E. Brus:

$$E_g^{eff} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 \mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248 \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2}, \quad (1.4)$$

где $E_{Ry} = \mu e^4 / 2\epsilon^2 \hbar^2$ – энергия Ридберга.

Последующие теоретические исследования энергетического строения КТ были направлены на уточнение структуры полосы поглощения, преимущественно КТ CdSe [114-118]. Также необходимо отметить работу [102], в которой на основании большого набора экспериментальных данных о размерах серии образцов коллоидных КТ CdS, CdTe, CdSe, установленных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, и спектрах оптического поглощения получена эмпирическая формула размерной зависимости длинноволнового пика в поглощении:

$$\begin{aligned} CdTe: D &= 9.8127 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda^3 - 1.7147 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda^2 + 1.0064 \cdot \lambda - 194.84 \\ CdSe: D &= 1.6122 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda^4 - 2.6575 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^3 + 1.6242 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda^2 - \\ &- 0.4277 \cdot \lambda + 41.57 \\ CdS: D &= -6.6521 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^3 + 1.9557 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 - 9.2352 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda + 13.29 \end{aligned} \quad , \quad (1.5)$$

где D – диаметр КТ в нм, λ – длина максимума длинноволновой полосы в спектре поглощения.

Преимущество такого элементарного формализма состоит в том, что получаемые выражения наглядно демонстрируют проявление размерного эффекта в экспериментально наблюдаемых спектрах поглощения КТ. Правила отбора для оптических переходов в случае КТ оказываются принципиально отличными от таковых для массивных (“bulk”) кристаллов. В таком случае обработка экспериментального спектра оптического поглощения предполагает установление положения наиболее вероятного перехода в оптическом поглощении (рисунок 1.2), а не аппроксимацию края спектра соответствующей степенной функцией.

Несмотря на заметное развитие теоретических и экспериментальных представлений в физике размерной зависимости положения и формы полос поглощения, правил отбора для полос поглощения (в рамках метода эффективной массы), согласие экспериментальных и расчётных данных в большинстве случаев остаётся качественным. На рисунке 1.3 в качестве примера приведены эти зависимости для КТ CdS и Ag₂S. Сравнительный анализ эмпирических размерных

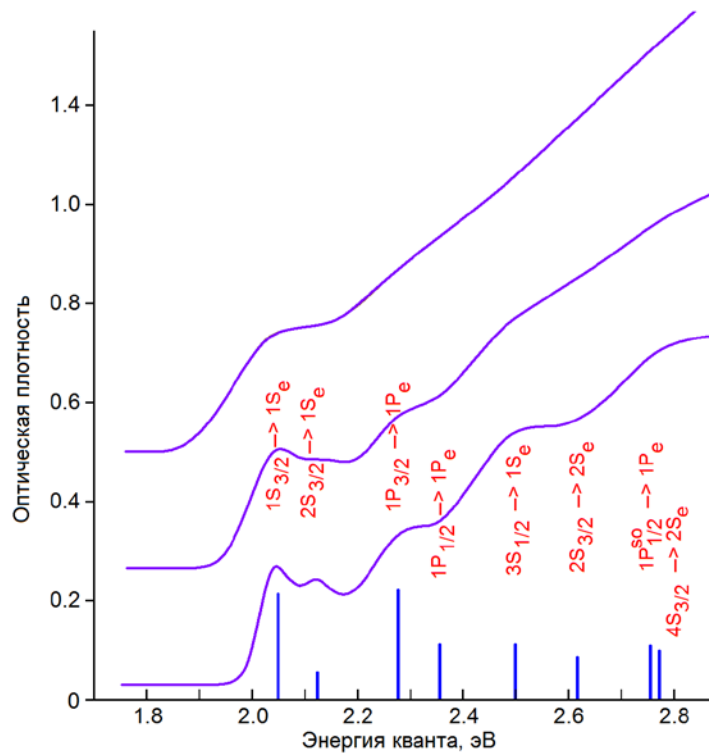


Рисунок 1.2 – Спектр оптического поглощения КТ и его интерпретация, по материалам работы [119]

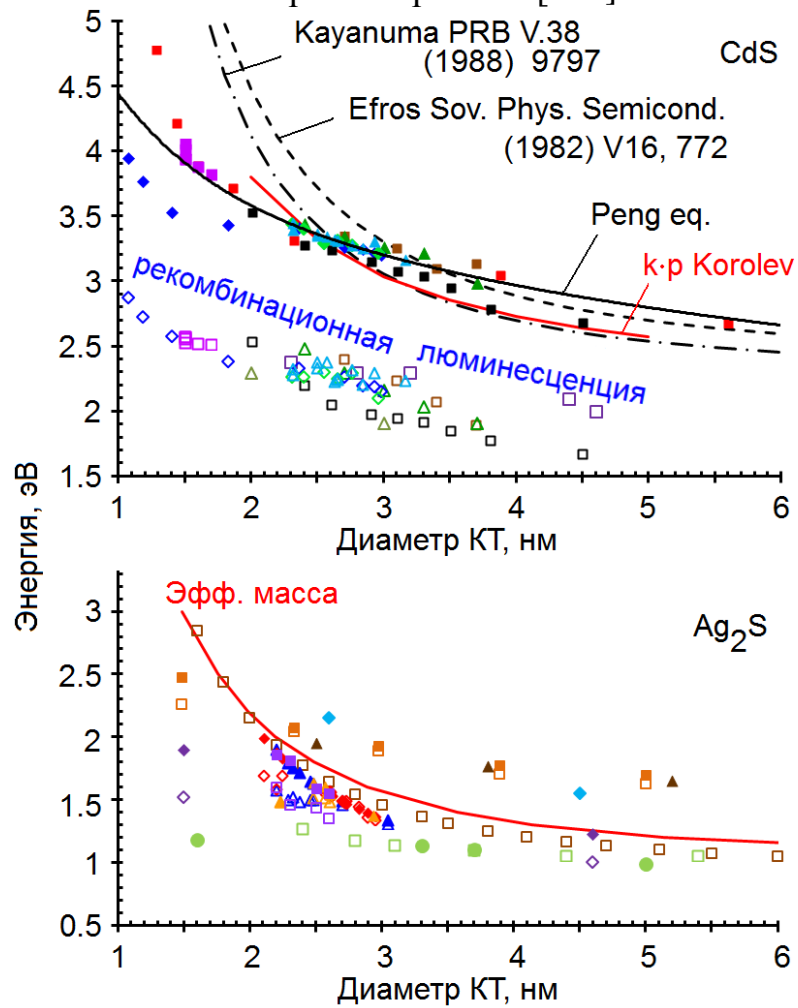


Рисунок 1.3 – Размерная зависимость в спектрах оптического поглощения и люминесценции КТ CdS и Ag₂S

зависимостей в спектрах оптического поглощения КТ большинства составов с результатами расчетов в рамках $k-p$ -теории свидетельствует о значительных количественных расхождениях в приближении эффективной массы и необходимости учета непараболичности энергетических зон кристалла при рассмотрении спектров частиц размерами 1-2 нм. Рисунок 1.3, демонстрирует, что успех в исследовании размерной зависимости абсорбционных свойств весьма скромнен для КТ сульфида серебра, что связано, по-видимому, с образованием наноразмерных кристаллов нестехиометрических составов $Ag_{2\pm\delta}S$ [72-77,120,121]. Нестехиометричность обеспечивает образование дефектов кристаллической решётки Ag_2S с малой энергией активации, сопоставимой с КТ.

В работах показано, что при уменьшении размеров нанокристаллов Ag_2S от 10 до 5 нм в спектрах поглощения не наблюдается коротковолновый сдвиг края поглощения, т.е. отсутствует размерная зависимость абсорбционных свойств Ag_2S [122,123]. Для коллоидных нанокристаллов показано, что край поглощения практически не испытывает коротковолнового сдвига для размеров, превышающих 4-5 нм [101,124-126] и проявляется сильный сдвиг, при уменьшении диаметра от 2 до 1 нм [124]. В других источниках содержащаяся экспериментальная информация о размерной зависимости абсорбционных свойств КТ [75,100,127-132] весьма противоречива. В работах [129-131] крупные частицы (несколько нанометров) имеют край поглощения в видимой области. Одновременно для нанокристаллов Ag_2S найден край поглощения, расположенный в ИК области [127,128,132].

Атомистические расчеты энергетической структуры КТ, которые активизировались по мере развития компьютерных возможностей, оказались более информативными. В настоящее время возможны расчеты энергетической структуры и оптических свойств КТ размером 2-5 нм с учетом атомов (молекул) окружения [133-135]. “Атомистические” расчеты энергетической структуры КТ демонстрируют информативность и большую согласованность результатов с экспериментом. Однако они дают настолько обширный объем информации, что из полученных результатов трудно выделить вклады, возникающие вследствие различных физических причин. Поэтому сопоставление результатов атомистического расчета с простыми полуэмпирическими моделями остается важным этапом при интерпретации результатов [135]. К тому же, на сегодняшний

день далеко не для всех широко распространенных составов нанокристаллов выполнены расчеты *ab initio* энергетической структуры. Ярким примером являются нестехиометрические соединения сульфида и селенида серебра и др.

Первые эксперименты, посвященные установлению закономерностей люминесценции нанокристаллов CuCl, CuBr, в которых наблюдали узкие интенсивные пики, отстоящие от пиков поглощения на 2-5 мэВ [95,97,98], показали возможность управления люминесцентными свойствами КТ, за счет размерного эффекта. По-видимому, по этой причине началось активное развитие методов получения КТ с размерно-зависимыми люминесцентными свойствами.

К настоящему времени сложились преимущественно три основных подхода к получению люминофоров на основе КТ: первый – синтез КТ в стеклах (рисунок 1.4, *a*), второй – эпитаксиальный рост КТ (рисунок 1.4, *б*), третий – основан на приемах “мокрой химии” (рисунок 1.4, *в-е*).

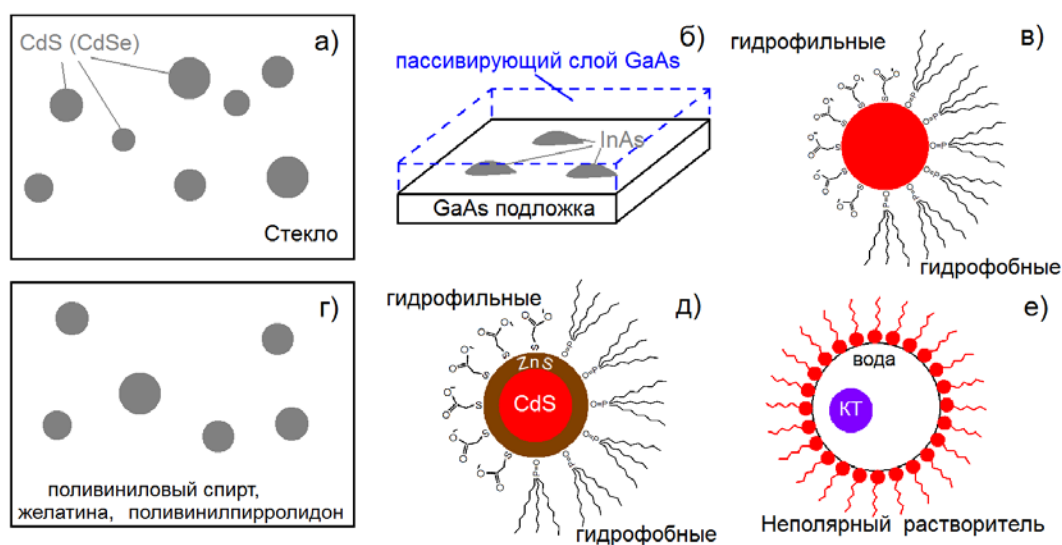
Отличительными особенностями формирования КТ в стеклах являются высокие температуры синтеза (200-500 °С), широкий разброс нанокристаллов по размеру, который приводит к значительному неоднородному уширению спектров люминесценции и снижению квантового выхода люминесценции вследствие сложной системы структурно-примесных дефектов. Кроме того, синтез КТ в стеклах не дает возможности для дополнительной модификации их интерфейсов и построения гибридных наноструктур с органическими молекулами, фуллеренами и т.п.

Развитие технологий эпитаксиального роста КТ обеспечило формирование их в виде упорядоченных массивов трехмерных когерентно напряженных, т.е. бездислокационных нанометровых островков за счет эффектов самоорганизации в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах (рисунок 1.4, *б*). Такой подход реализован преимущественно в рамках технологий:

- молекулярно-лучевой эпитаксии на тщательно очищенных монокристаллических подложках [136];
- газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений в потоке водорода, смешанном с атомами осаждаемого вещества [137];

В настоящее время производство эпитаксиальных КТ наиболее развито для соединений группы A_3B_5 (InAs/GaAs(001), InGaAs/GaAs (001), InP/GaAs(001) и пр.). Развитый подход обеспечивает высокую монодисперсность в пределах 2-3%

[137-139], а также яркую с малой полушириной экситонную фотолюминесценцию, наблюдаемую преимущественно в ближней ИК области. При этом спектральное положение пика люминесценции определяется эффективной толщиной осажденного слоя и шириной запрещенной зоны материала матрицы. Кроме того, продемонстрировано, что пик поглощения основного состояния КТ совпадает по положению с пиком люминесценции, а кванты возбуждения и люминесценции могут быть разделены лишь в условиях время-разрешенных экспериментов [138].



а – в стекле; б – эпитаксиальные КТ; в – пассивированные органическими молекулами коллоидные КТ; г - коллоидные КТ в полимерах; д – коллоидные КТ типа core/shell; е – КТ в обратных мицеллах

Рисунок 1.4 – Наиболее распространенные варианты КТ

Существенного упрощения используемых методик и условий синтеза люминесцирующих с заметным квантовым выходом КТ, исключая стеклянную матрицу или монокристаллическую подложку, удалось достичь в рамках третьего подхода, основанного на “мокроем” коллоидном синтезе [53,54,140]. Продемонстрировано создание коллоидных КТ самых разнообразных составов (CdS, ZnS, CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe, InP, PbS, Ag₂S, Ag₂Se, HgTe, CdSeTe, CdHgTe, ZnSeS, ZnCdSe, ZnHgSe, ZnSeTe и пр.).

К настоящему времени наиболее развиты два основных подхода к коллоидному синтезу КТ с размерно-зависимыми спектрами оптического поглощения и фотолюминесценции:

- синтез гидрофильных коллоидных растворов КТ, стабилизированных водорастворимыми полимерами, молекулами фосфатов; аминов; тиолов и т.п.

(рисунок 1.4 в,з) [53,54,140].

- высокотемпературный (200-300°C) металлорганический синтез (ВТМОС) гидрофобных коллоидных растворов КТ в органических растворителях, таких как три-*n*-октилфосфиноксид (ТОРО), *n*-октилфосфин (ОРА), трибутилфосфин (ТВР), ди-*n*-октилфосфиноксид (ДОРО) и пр. (рисунок 1.4 в,д) [48,65-69].

Технологии получения КТ в обратных мицеллах включают в себя элементы синтеза, сформулированные в обоих подходах, т.е. водный синтез КТ, создание взвеси типа “вода-масло” и стабилизация полученных наночастиц ПАВ (рисунок 1.4 е) [141,142]. Формирование КТ таким путем происходит внутри высокодисперсных капель воды. Размер обратных мицелл ограничивает размер синтезируемых в них частиц.

Первые успешные попытки получения КТ с размерно-зависимыми оптическими свойствами с помощью методов “мокрой” химии продемонстрированы в работах [143-145] практически одновременно с созданием КТ в стеклах. Пионерскими работами по ВТМОС являются работы М. Wawendi и С. Mugaу с соавт. [48]. Реализованный подход заключается в пиролизе органо-металлических прекурсоров после быстрой инъекции в реакционную смесь, содержащую координирующий растворитель, что обеспечивает формирование набора одинаковых по размеру зародышей нанокристаллов. Дальнейший медленный рост нанокристаллов при относительно высокой температуре порядка 200-300°C позволяет добиться низкодефектной кристаллической структуры КТ, а [90] и расброса по размерам, не превышающем 5 %.

Изменяя параметры коллоидного синтеза, удается получать КТ различного диаметра и формы, а также управлять их дисперсностью. Главное свойство – возможность достижения интенсивной (квантовый выход ~ 70-80%), не меняющейся с течением времени фотолюминесценции с зависимыми от размера свойствами (положение максимума, интенсивность, квантовый выход люминесценции, время жизни). Для значительной доли составов КТ перечисленные приемы обеспечивают возникновение как высокоселективных пиков экситонной люминесценции, так и широких полос рекомбинационного свечения (излучательной рекомбинации локализованного на уровнях структурно-примесных дефектов экситона). Указанные состояния могут быть сформированы как “внутри” КТ [70,71], так и на интерфейсах.

Для снижения влияния безызлучательных каналов деградации электронных возбуждений на квантовый выход люминесценции и повышения стабильности люминесцентных свойств КТ вконец синтеза на нанокристаллах формируют оболочку из полупроводника с большей запрещенной зоной, например, ZnS или CdS для CdTe, CdSe (core/shell КТ) [49,64]. Оболочка служит барьером для туннелирования носителей в матрицу и снижает концентрацию оборванных связей на интерфейсах КТ. Управление соотношением компонент люминесценции оказывается сложной технологической задачей, которую все же успешно решают.

Принципиальной особенностью коллоидных КТ является сам подход к их приготовлению, в котором интерфейсы нанокристаллов находятся во взаимодействии с органическими молекулами окружения, что сразу делает их неорганно-органическими (или гибридными) ассоциатами. Для достижения высокого квантового выхода люминесценции, молекулы пассиваторов интерфейсов должны обеспечивать управление концентрацией оборванных связей [99].

В настоящее время для люминесценции коллоидных КТ установлены три основных режима свечения. Первый из них – прямая излучательная аннигиляция экситона, время жизни и вероятность аннигиляции которого определяется квантовым конфайнментом носителей заряда, составляющих экситон. Для этого случая характерен стоксов сдвиг, не превышающий энергию связи экситона в соответствующем материале и времена жизни, составляющие 1-20 нс [48,146]. Подобного рода режим реализуется в нанокристаллах, решетку которых отличает совершенство и низкая концентрация структурных дефектов, а также удачно подобранные молекулы-пассиваторы интерфейсов. Удачный выбор пассиватора обеспечивает низкую концентрацию оборванных связей, выступающих в роли центров безызлучательной рекомбинации [48].

В настоящее время продемонстрирован размерный эффект в экситонной люминесценции для целого ряда соединений, таких как КТ ZnS в области длин волн 300-380 нм, КТ CdS – 380-460 нм, КТ ZnSe – 360-500 нм, КТ CdSe – 480-660 нм, КТ CdTe – 600-1000 нм, КТ InP – 650-750 нм, КТ PbS – 700-1600 нм, КТ PbSe – 1000-2500 нм, КТ Si – 750-400 нм, КТ Ag₂S – 400-900 нм [14,48,50,55,56,120-123,147-151].

Для коллоидных КТ одними из первых, обладающими сильной экситонной

люминесценцией, были нанокристаллы CdSe размерами 2-5 нм, синтезированные в ТОРО. При этом возникла необходимость объяснения величины стока сдвига для экситонной люминесценции (до ~ 20 нм), структуры полосы краевой люминесценции, а также сильного возрастания времени жизни люминесценции вплоть до микросекундного диапазона [153-155] при охлаждении.

Объяснение стока сдвига для экситонной люминесценции предложено впервые, по-видимому, в работах [113,156]. В них стоков сдвиг связывали с расщеплением основного (ground state exciton) состояния экситона на «светлое» («bright») и «темное» («dark») состояния, благодаря обменному электрон-дырочному взаимодействию в КТ, усиленному по сравнению с массивными кристаллами за счет квантового конфайнмента (рисунок 1.5).

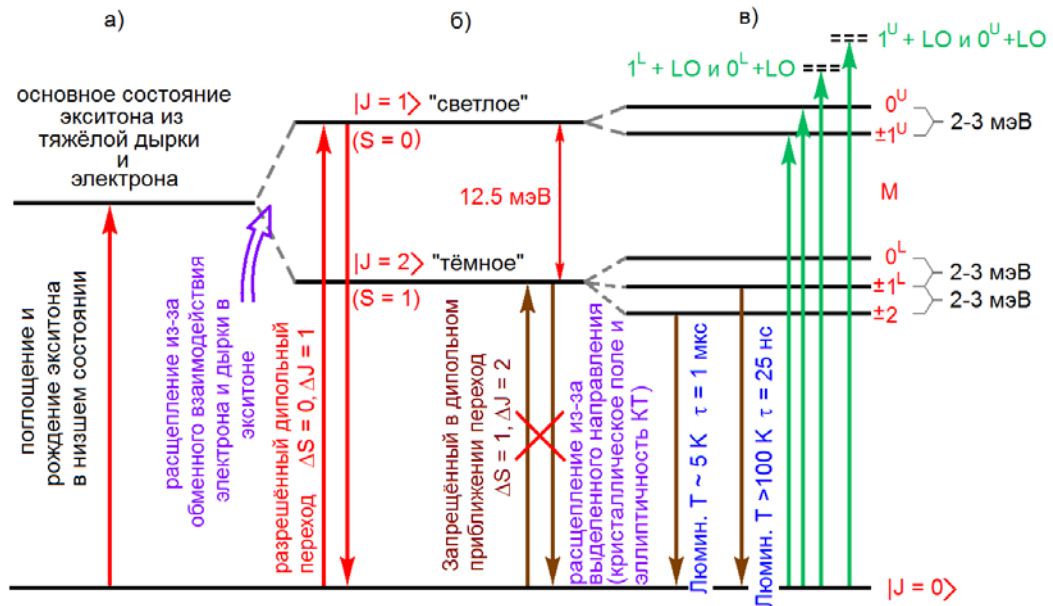


Рисунок 1.5 – К расщеплению основного состояния экситона кристаллическим полем и асимметрией КТ

Расщепление на «светлое» и «темное» состояния экситона обеспечивает стоков сдвиг полосы люминесценции относительно длинноволновой полосы поглощения в основное состояние экситона. Для огромного числа бинарных полупроводников валентная зона описывается p - подобными атомными орбиталями. Это обеспечивает формирование трёх подзон для дырок (тяжёлая, лёгкая и спин-орбитально отщеплённая дырки). В таком случае значения полного углового момента для экситона с наименьшей энергией складываются из полных угловых моментов составляющих его электрона ($J_e = l + s = 0 + 1/2$) и тяжелой дырки ($J_{hh} = l + s = 1 + 1/2$). Значение полного углового момента для экситона

$J = J_e + J_{hh}$, равное единице, соответствует оптически активному – «светлому», а $J = 2$ – оптически неактивному – «темному» состоянию экситона. Оптические переходы (поглощение и люминесценция) с участием тёмного состояния в дипольном приближении запрещены ($\Delta J = 2$ и $\Delta S = 1$), а с участием «светлого» ($\Delta J = \Delta L = 1$, $\Delta S = 0$) – разрешены (рисунок 1.5). Таким образом, в поглощении будет доминировать переход в состояние с $J = 1$. В люминесценции, благодаря быстрому “охлаждению” экситона в состояние $J = 2$ будет доминировать переход из этого состояние в основное, несмотря на запрет этого перехода, что обеспечивает время жизни люминесценции при 5 К в микросекундном диапазоне для КТ CdSe [155].

В расчетах, выполненных в приближении эффективной массы и в рамках теории возмущений, обменное электрон-дырочное взаимодействие для КТ в условиях квантового ограничения, учитывалось в виде:

$$\hat{H}_{exch} = -2/3 \varepsilon_{exch} \cdot a_0^3 \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h) \cdot (\hat{\sigma} \cdot \hat{J}), \quad (1.6)$$

где $\hat{\sigma}$ - матрица Паули для электрона, \hat{J} - матрица Паули для дырок, a_0 – постоянная решетки, ε_{exch} – постоянная обменного взаимодействия (~ 320 мэВ для CdSe). Рассчитанное расщепление между «светлым» и «темным» состояниями в КТ CdSe составило $\Delta_{exch} = 12.5$ мэВ, что на 2 порядка превышает соответствующее значение для объёмного кристалла 0.13 мэВ. Такой подход позволяет качественно объяснить стоксов сдвиг между экситоном в поглощении и экситоном в люминесценции в пределах 1-20 мэВ (рисунок 1.5 б).

Учёт проекции полного углового момента на выделенное направление (ось C в кристаллической решётке типа вюрцит и несферичность КТ) [113,156] позволяет количественно определить стоксов сдвиг. Более того, также удаётся объяснить резкое увеличение времени жизни люминесценции при понижении температуры. В частности, для КТ CdSe показано, что учёт анизотропии формы, внутреннего кристаллического поля приводит к дальнейшему расщеплению светлого и темного экситона на 5 подуровней и возникновению «сверхтонкой структуры» [156]. Проекция полного углового момента M , даёт состояния ± 2 , ± 1 , 0 для величины $J = 2$, и ± 1 и 0 – для $J = 1$. Таким образом, первоначально восьмикратно вырожденный экситон ($1S_{3/2}1S_e$) разбивается на пять состояний (рисунок 1.5). Обозначения выполнены в соответствие с работой [156].

Выделенным направлением выступает как ось симметрии C в

гексагональной кристаллической решетке, так и ось эллипса, отражающего форму КТ и ее несферичность. Обе эти причины аддитивны и приводят к общему эффекту расщепления на сверхтонкую структуру [156]:

$$\Delta = \Delta_{\text{int}} + \Delta_{\text{asym}}(\beta, \mu, R), \quad (1.7)$$

где Δ_{int} – расщепление кристаллическим полем, Δ_{asym} – расщепление из-за эллиптичности КТ, β – отношение эффективных масс тяжёлой и лёгкой дырок в массивном полупроводнике, вдоль оси “С”, R – радиус КТ, $\mu = c/b$ – параметр эллиптичности (c и b большая и меньшая полуоси эллипса).

При таком расположении подуровней низшее экситонное состояние имеет проекцию углового момента вдоль кристаллической оси С, $M = 2$ и является оптически неактивным. В таком случае при гелиевой температуре излучение происходит либо с помощью продольного оптического (LO) фононного перехода, либо с помощью спин-флип-перехода, включающего взаимодействия с парамагнитными центрами (например, поверхностные оборванные связи, промежуточные температуры) [157]. При высокой температуре ($T > 100$ К) благодаря термическому заселению следующего состояния с $M = 1^L$ излучение наблюдается из него. Расщепление между уровнями ± 2 и $\pm 1^L$ составляет 2-3 мэВ и в большинстве исследований не обнаруживается.

Исследования спектров возбуждения люминесценции одиночных КТ CdSe выявило несколько узких наиболее интенсивных линий, которые удалось сопоставить с конкретными подуровнями экситона. Переходы с участием этих уровней показаны на рисунке 1.6 в. Оказалось, что в формировании стоксова сдвига принимают участие уровни $\pm 1^L$ и 0^L с продольным оптическим фононом (для них значение полного углового момента равно 2 – это всё “тёмные” уровни), а также $\pm 1^U$ и 0^U (значение полного углового момента равно 1 – это всё “светлые” уровни). Необходимо отметить, что часто в литературе состояние 1^L – называют светлым экситоном, что приводит к изрядной путанице и отсутствию объяснения стоксова сдвига.

Таким образом, размерная зависимость для спектров экситонной люминесценции в КТ с гексагональной кристаллической структурой, например КТ CdSe, и большим спин-орбитальным расщеплением, определяется размерной зависимостью в спектрах поглощения и энергией обменного взаимодействия электрона и дырки в экситоне с учётом несферичности КТ и кристаллического

поля [156-160].

Однако синтез КТ из CdTe даже в рамках низкотемпературного синтеза в воде позволяет наблюдать краевую (экситонную) люминесценцию с высоким квантовым выходом при отсутствии рекомбинационной составляющей, что указывает на незначительную концентрацию дефектов [40]. Также экситонную люминесценцию с малым стоксовым сдвигом максимума полосы люминесценции ~ 20 мэВ относительно максимума длинноволновой полосы поглощения удаётся наблюдать при синтезе КТ CdSe в обратных мицеллах [161]. Исследования спектров краевой люминесценции, возбуждаемой на длинноволновом краю спектра поглощения (рисунок 1.6), позволило минимизировать неоднородное уширение спектра люминесценции. В этом случае спектр люминесценции представлял собой набор узких пиков, представляющих собой фонные повторения с участием LO фонона в CdSe (~ 210 см⁻¹). Однако наиболее коротковолновая линия люминесценции оказалась сдвинута от полосы возбуждения люминесценции даже в этом случае. Некоторое время существовала точка зрения, согласно которой стоксов сдвиг для краевой люминесценции был обусловлен локализацией дырки на поверхностный уровень КТ, обусловленный трёхкоординированным атомом Se [153,162]. Расчёт методом сильной связи показал, что это локализованное состояние расположено чуть выше “потолка валентной зоны” [163]. Несмотря на достигнутый успех в синтезе КТ CdSe в обратных мицеллах краевая люминесценция в них наблюдалась только при температурах ниже комнатной, что сильно ограничивало возможности их прикладного использования.

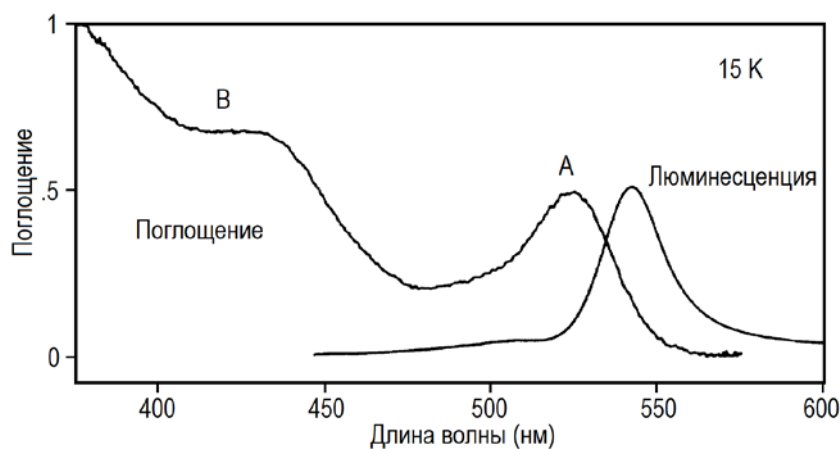


Рисунок 1.6 – Спектры поглощения и люминесценции коллоидных КТ CdSe, полученных в обратных мицеллах из работы [162]

При переходе к КТ других соединений, например, Ag_2S в литературе отсутствуют данные о теоретическом рассмотрении тонкой структуры основного состояния экситона. Причиной этого, по-видимому, является сложная кристаллическая структура, имеющая низкую симметрию (моноклинная решётка). В работах [54,100,164] сообщается о формировании монодисперсных КТ Ag_2S средним размером от 1.5 до 4 нм, для которых обнаружена связь положений максимума полос люминесценции и экситонного поглощения при стоксовом сдвиге (50-70 нм). Люминесценция таких образцов наблюдается на длинноволновой границе видимого и ближнего ИК диапазона (500-900 нм). Полосы свечения имеют полуширину около 0.1 эВ и могут быть сопоставлены с излучательной аннигиляцией экситонов (рисунок 1.7).

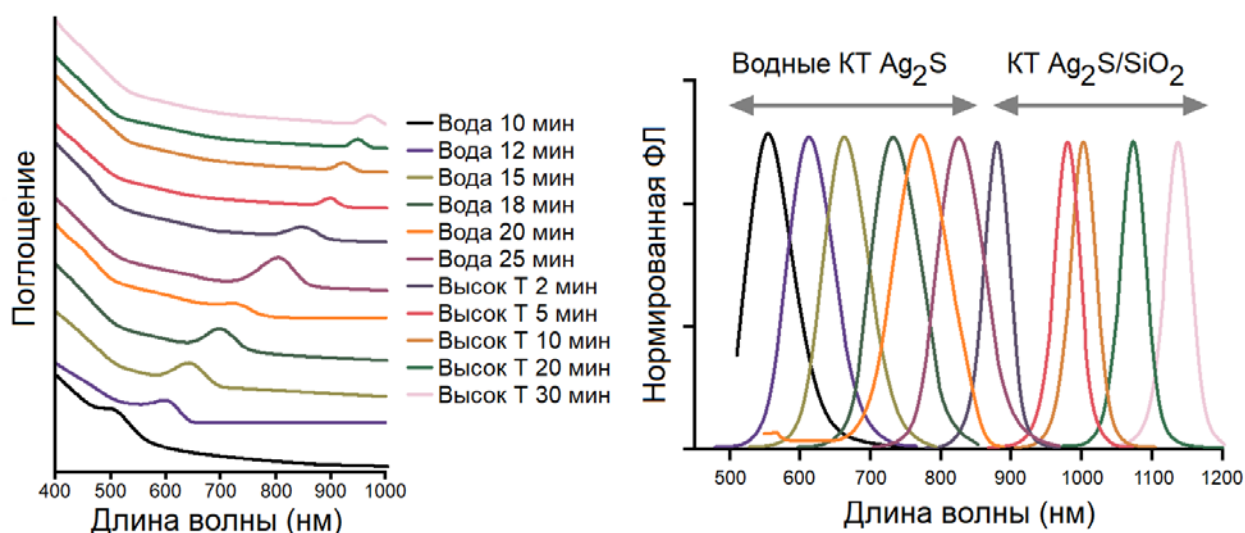


Рисунок 1.7 – Спектры оптического поглощения – (а) и люминесценции – (б) КТ Ag_2S средним размером 1.5-6 нм, по материалам работы [100]

В работах [100,165] высказано предположение о том, что медленное поступление серы в зону роста нанокристаллов при температуре выше $50\text{ }^\circ\text{C}$ (рН 7-10) обеспечивает синтез мелких частиц. Прекурсор серы сульфид натрия Na_2S способствует формированию наночастиц с большим содержанием серы на поверхности нанокристаллов, сопровождающемуся их ростом и формированием локализованных состояний [126]. Таким образом, абсорбционные и люминесцентные свойства КТ Ag_2S определяются применяемыми прекурсорами, стабилизирующими коллоидный раствор органическими оболочками или молекулами полимеров. Все перечисленные факторы формируют интерфейс КТ.

Для КТ CdS с гексагональной кристаллической решёткой объяснение стоксова сдвига экситонной люминесценции аналогично случаю КТ CdSe

[166,167]. Эта точка зрения используется для объяснения температурного поведения интенсивности экситонной люминесценции, время жизни которой при повышении температуры увеличивается [168,169].

Для КТ CdS с кубической решёткой спин-орбитальное расщепление мало. Величина обменного взаимодействия для КТ CdS порядка 10 мэВ [170]. Наблюдаемый в эксперименте стоксов сдвиг 20-70 мэВ не удается объяснить в рамках модели, описывающей тонкую структуру экситона в CdSe. В рамках *k-p* теории обнаружено, что для малых КТ CdS поглощение с наименьшей энергией является запрещенным, поскольку основное состояние огибающей волновой функции электрона *s*-симметрии, а дырки *p*-симметрии [158,171,172]. Следующий переход в поглощении происходит с участием *s*-подобных огибающих волновых функций дырок и разрешен. Такой подход был использован для интерпретации размерной зависимости стоксова сдвига и времени жизни люминесценции при низкой температуре [173]. Для больших КТ CdS порядок *s*- и *p*- подобных уровней дырок изменяется, и переход с наименьшей энергией становится разрешённым.

Вторую группу люминесцирующих КТ составляют легированные, например, редкоземельными ионами нанокристаллы. В этом случае излучение происходит в результате оптических переходов между состояниями примесного иона [174]. Такой тип свечения часто демонстрирует узкие линии излучения, присущие тем или иным примесным ионам, заметные (микросекундные) времена жизни люминесценции.

Третью, по-видимому, наибольшую группу составляют КТ, свечение которых отличает заметный стоксов сдвиг более 0.2 эВ и значительная полуширина полосы излучения [17,48,53,54,90,91,63,64,100,175-186]. Такое свечение называют рекомбинационной или ловушечной люминесценцией с участием локализованных состояний (“trap states luminescence”) или излучательная аннигиляция локализованного экситона. Уже в первых экспериментах в спектрах люминесценции нанокристаллов CdSe и CdS размерами 1.5-6 нм были обнаружены две группы переходов. Наряду с узкими пиками, для которых стоксов сдвиг составлял 2-25 мэВ, наблюдали широкие бесструктурные полосы рекомбинационной люминесценции, отнесенные к излучательным переходам на уровнях структурно-примесных дефектов [55,56]. Для КТ,

синтезированных из полупроводниковых соединений со значительной степенью нестехиометрии, люминесценция локализованных состояний чаще всего доминирует над экситонной. Для массивных кристаллов вопрос конкретного механизма рекомбинационной люминесценции решаются с большим трудом, чаще всего с привлечением метода оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [187].

Для коллоидных КТ часто используют крайне упрощенные представления их энергетической структуры, как большой молекулы. Однако еще задолго до начала развития оптики квантовых точек было однозначно показано, что дефекты поверхности кристаллов (адатомы, кластеры, комплексы органических молекул и ионов поверхности кристаллов) образуют систему локализованных состояний в запрещенной зоне. Расчеты энергий таких состояний показали их расположение в пределах запрещенной зоны полупроводников [188-191]. Атомистические расчеты подтвердили этот принципиальный результат для коллоидных КТ. Показано формирование локальных состояний в пределах эффективной ширины запрещенной зоны (trap states), связанных с уровнями структурно-примесных дефектов, играющих существенную роль в фотофизике коллоидных КТ [57-60]. Обнаружено также выделение псевдолокальных состояний, расположенных в пределах состояний размерного квантования, заполненных электронами, а также состояний проводимости [60]. Столь подробное рассмотрение выполнено преимущественно для КТ CdSe, CdS и PbS. Показано также формирование неглубоких ловушек под нижним электронным состоянием проводимости при учете оборванных связей Cd^{2+} в CdS. Существование этих состояний приводит к возникновению поглощения с длинноволновой стороны (до нескольких десятых эВ) относительно энергии основного перехода для КТ соответствующего размера [192]. Учет оборванных связей S^{2-} приводит к возникновению нескольких типов состояний в запрещенной щели нанокристалла с энергией около 0.5 эВ выше квантово-размерного состояния валентной зоны [192]. Примечательным фактом стало также формирование локализованных состояний различной глубины при пассивации КТ некоторыми органическими молекулами, например, метиламина или триметилфосфиноксида [193]. Важным для экспериментаторов, например, является демонстрация формирования интерфейсных локализованных состояний при избыточной концентрации собственных и примесных атомов,

обеспечивающих формирование их димеров: димеров Se - Se на КТ CdSe, димеров Pb - Pb на КТ PbS, димеров Pb - Ga на КТ PbS и т.д. [58].

Таким образом, приведенные в работах [57,60,133] факты указывают на необходимость уточнения энергетической структуры КТ и учета фотопроцессов с участием локальных уровней различных эффектов на границе матрица (пассиватор) – КТ, в том числе структурно-примесных дефектов (адатомы, их комплексы с органическими молекулами, вакансии, междоузельные ионы и пр.) в моделях рекомбинационной люминесценции КТ.

Заметим, что спектры оптического поглощения реальных образцов могут содержать вклад от переходов с участием примесных состояний. Однако в силу их низкой концентрации и меньших значений сил осцилляторов по сравнению с переходами между уровнями размерного квантования в поглощении, наибольший вклад от локализованных состояний проявляется только в фотолюминесценции коллоидных КТ.

В условиях коллоидной технологии синтеза КТ в водной среде со стабилизацией их полимерами или гидрофильными органическими пассиваторами чаще всего наблюдают широкие бесструктурные полосы рекомбинационной люминесценции. Их максимумы испытывают существенный стоксов сдвиг на 70-120 нм в длинноволновую область относительно максимума экситонного перехода в оптическом поглощении [104,194,195]. Такую люминесценцию связывали с рекомбинацией на уровнях структурно-примесных дефектов коллоидных КТ, формирующихся как внутри, так и на интерфейсах [104,194,195]. Однако при соответствующей оптимизации условий такого типа синтеза возможно достижение экситонного свечения [13,47].

Для рекомбинационной люминесценции размерная зависимость положения соответствующих полос существенно более сложная, поскольку в этом процессе участвуют уровни структурно-примесных дефектов. Многообразие проявлений размерного эффекта в фотолюминесценции не ограничено лишь изменением положения соответствующего максимума при изменении размеров КТ, что усложняет его понимание по сравнению с оптическим поглощением и предполагает:

- установление величины стоксова сдвига полосы люминесценции относительно полосы поглощения и механизма его возникновения;

- выбор механизма свечения: экситонная модель; внутрицентровая (люминесценция легирующей примеси); рекомбинация на структурных дефектах;
- установление размерного эффекта для состояний валентной зоны и состояний проводимости, а также возможностей влияния конфинмента на энергетические состояния уровней дефектов;
- анализ полуширины соответствующей полосы фотolumинесценции и определяющих ее физических процессов;
- анализ размерных и температурных зависимостей времени жизни, а также квантового выхода люминесценции коллоидных КТ.

Наличие рекомбинационной полосы люминесценции, как правило, указывает на невысокое качество пассивации поверхности КТ [49]. Значительные усилия различных исследовательских групп направлены на подавление этой люминесценции при помощи покрытия коллоидных КТ полупроводником с большей шириной запрещённой зоны, например ZnS [49,161]. В отдельных работах показана возможность получения высокого квантового выхода люминесценции и для рекомбинационной полосы [52]. Нарастивание оболочки из ZnS часто приводит к увеличению квантового выхода также и рекомбинационной люминесценции [16,196].

Для КТ CdS характерна большая плотность ловушек независимо от подхода к методике синтеза из-за значительной нестехиометрии, что и определяет, по-видимому, доминанту люминесценции на уровнях структурных дефектов [197-201]. Только в исключительных случаях удаётся добиться экситонной люминесценции КТ CdS [202]. Для коллоидных КТ CdS, синтезированных в водной среде, характерно свечение на уровнях дефектов, даже при нарастивании оболочки из ZnS [198].

В КТ CdS в работах [54,55] на основании тушения люминесценции молекулами – акцепторами заряда предложен механизм люминесценции на донорно-акцепторных парах (ДАП), однако отсутствует исследование размерной зависимости люминесценции. По-видимому, единственной работой, в которой анализировалась размерная зависимость люминесценции КТ CdS, иммобилизованных в стёклах, остаётся [104]. В этой работе на основании сравнения размерной зависимости максимумов полос люминесценции и результатов оценки размерного эффекта для электронов и дырок в рамках метода

эффективной массы в КТ CdS, сделано заключение о донорно-акцепторном характере рекомбинации в полосах со стоковым сдвигом около 0.4 и 1.0 эВ. Однако полученный результат имел сложную интерпретацию в силу неэлементарности полосы люминесценции, которую связали с разнообразием структурных дефектов. Часть переходов, составляющих полосу люминесценции, отнесена к переходам с участием только донорных или только акцепторных уровней центров люминесценции. Очевидной сложностью данной работы является сильная дисперсия КТ CdS, выращенных в стёклах. Анализ механизма люминесценции гидрофобных коллоидных КТ CdS, пассивированных олеиновой кислотой, выполнен в работе [56]. Обнаружено, что полоса люминесценции с большим стоковым сдвигом при температуре 4.2 К содержит три компонента. Температурная зависимость интенсивности люминесценции отдельных компонент, исследованная в интервале от 4.2 до 300 К, позволила сформулировать систему оптических переходов, включающую донорно-акцепторную рекомбинацию, а также рекомбинацию «свободного» электрона с локализованной дыркой.

Таким образом, представленный краткий обзор проблемы размерного эффекта в спектрах люминесценции коллоидных КТ свидетельствует о следующих основных достижениях:

1. Размерная зависимость в спектрах оптического поглощения однозначно установлена для некоторых наиболее типичных люминесцирующих КТ соединений A_2B_6 (CdSe, CdS, CdTe). Для нестехиометрических соединений с заметной концентрацией структурно-примесных дефектов (например, Ag_2S) объяснение размерного эффекта в спектрах поглощения встречает затруднения;
2. Установлена физическая сущность размерной зависимости, стокова сдвига и времени жизни исключительно для экситонной люминесценции КТ CdSe. Тонкая структура экситона подробно рассмотрена с учётом расщепления основного (ground state exciton) состояния экситона на «светлое» («bright») и «темное» («dark») состояния, благодаря несферичности КТ и обменному электрон-дырочному взаимодействию в КТ, усиленному по сравнению с массивными кристаллами за счет квантового конфайнмента. Для других соединений даже в этой модели экситонной люминесценции остаётся ряд невыясненных деталей.
3. Размерная зависимость для рекомбинационной люминесценции большинства

КТ не установлена несмотря на то, что квантовый выход подобного рода свечения достигает в отдельных случаях 70-80 %.

4. Формирование и концентрация локализованных состояний в КТ определяется условиями синтеза, выбором пассиватора и степенью стехиометрии используемого полупроводникового соединения, определенной на стадии синтеза. Систематические исследования свойств локализованных состояний для коллоидных КТ в научной литературе практически отсутствуют.

Таким образом, рассмотрение проблемы управления размерно-зависимыми люминесцентными свойствами коллоидных КТ, приготовленных полупроводниковых соединений с заметной степенью нестехиометрии представляется актуальной проблемой современной оптики наноструктур.

1.2 Методики синтеза люминесцирующих коллоидных квантовых точек CdS, Zn_xCd_{1-x}S и Ag₂S и их структурные свойства [78-89]

В данной диссертационной работе в качестве объектов исследования выбраны обладающие размерно-зависимыми абсорбционными и люминесцентными свойствами коллоидные КТ сульфидов серебра, кадмия и цинка, синтезированные с помощью оригинальных водных методик, использующих в качестве стабилизаторов инертную фотографическую желатину (gel), а также тиокарбоновые кислоты (тиогликолевую кислоту (TGA), 2 – меркаптопропионовую кислоту (2-MPA) и L-цистеин (cys)). Желатина для КТ выступает в роли стабилизирующей коллоидный раствор матрицы [79-80]. Подход к синтезу КТ такого типа отличается простотой и обеспечивает благоприятные условия для сопряжения в дальнейшем КТ с различными молекулами красителей, поскольку желатина содержит в себе несколько типов азото- и серосодержащих функциональных групп, имеющих положительный или отрицательный заряд, соответственно [203].

Для КТ, стабилизированных молекулами тиокарбоновых кислот, будет показана сильная зависимость их оптических свойств от условий пассивации. Кроме того, молекулы пассиваторов, как правило, содержат в себе по две активные концевые функциональные группы, способные к взаимодействию одновременно с интерфейсами КТ и с красителями.

1.2.1 Методика получения коллоидных квантовых точек CdS, Zn_xCd_{1-x}S с размерно-зависимой люминесценцией [78-82]

Практически одновременно с методиками синтеза в высококипящих растворителях развивается направление синтеза в полярных растворителях (вода, спирты и т.д.) с использованием в качестве стабилизирующих молекул короткоцепочечных тиолов [140,204,205]. Так, в работе [257] в качестве стабилизатора использовали смесь 2-меркаптоэтанола и 1-тиоглицерина или 3-меркапто-1-пропандиол. Это позволило получить КТ CdTe размерами от 1.3 до 4 нм с малой дисперсией по размеру в образце и сильной экситонной люминесценцией. Для КТ CdS [206] при использовании тиолов в качестве стабилизирующих молекул удалось также синтезировать монодисперсные КТ, однако люминесценция возникала в результате рекомбинации на локализованных состояниях, что указывало на высокую концентрацию в нанокристаллах CdS дефектов. Синтез КТ в полярном растворителе с использованием серосодержащих молекул в качестве стабилизатора позволяет в дальнейшем легко функционализировать КТ сопряжением с различными активными молекулами, в том числе молекулами красителей, а также осуществлять процедуру замены стабилизатора (“ligand exchange”).

Альтернативным способом синтеза коллоидных КТ являются методики, в которых в качестве стабилизаторов используются молекулы различных полимеров [52]. Несмотря на высокую концентрацию локализованных состояний, проявляющихся в ловушечной люминесценции, удаётся синтезировать образцы с квантовым выходом люминесценции, достигающим десятков процентов.

Итак, в работе исследуются коллоидные КТ нестехиометрических соединений CdS, Zn_xCd_{1-x}S, ZnS, синтезированные как в органическом полимере (желатина), так и стабилизированные тиолами.

Коллоидные КТ сульфида цинка-кадмия, стабилизированные в желатине, синтезировали путем смешивания водных растворов CdBr₂ (для КТ смешанного состава Zn_xCd_{1-x}S используется смесь растворов CdBr₂ и ZnBr₂, в соответствующих пропорциях) и Na₂S. Синтез осуществляли в термостатируемом реакторе, содержащем 100-300 мл 3 % водного раствора щелочной инертной фотографической желатины при постоянной температуре, варьируемой в

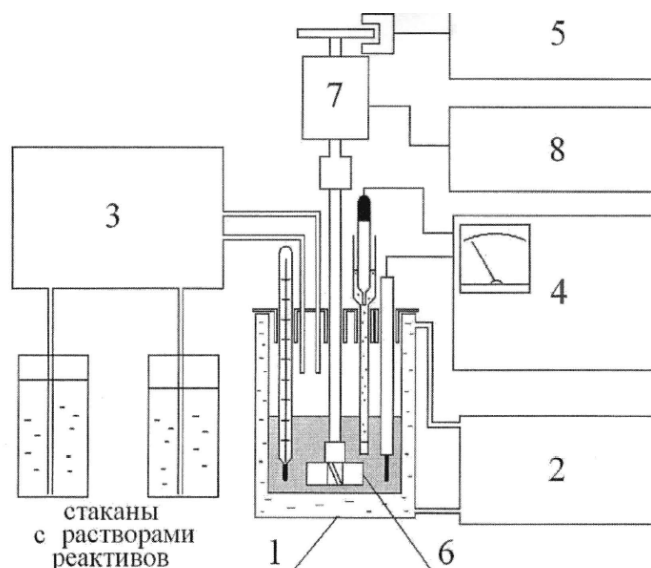
диапазоне 40-45 °С [78]. Схема установки приведена на рисунке 1.8.

Основа синтеза – простейшая реакция обмена



Ограничение роста КТ достигали обрыванием химической реакции (прекращением введения водных растворов CdBr_2 и Na_2S). Желатина в данном подходе увеличивает вязкость раствора, ограничивая диффузию ионов прекурсоров к растущим нанокристаллам, понижает скорость кристаллизации. Кроме того, желатина состоит из набора аминокислот и выступает в роли пассиватора, присоединяясь к интерфейсу нанокристалла серо- и азотосодержащими группами.

Растворы для синтеза КТ CdS составляли из 0.448 г. $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0.313 г. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, растворённых каждый в 50 мл дистиллированной воды.



1 – термостатируемый реактор; 2 - термостат; 3 – перистальтический насос; 4 – рН-метр; 5 – частотомер контролирующей скорость вращения мешалки; 6 - мешалка; 7 – электродвигатель мешалки; 8 – блок питания электродвигателя мешалки

Рисунок 1.8 – Схема установки для синтеза коллоидных КТ

Синтезированные таким образом КТ CdS и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ для увеличения среднего размера подвергали выдерживанию при 90-95° С в течение времени от 1 минуты до 4 часов. При этом происходило созревание Оствальда, при котором наиболее мелкие нанокристаллы растворяются и выступают в качестве материала для роста больших нанокристаллов в образце.

Для синтеза КТ $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ смешанного состава CdBr_2 заменяли на смесь CdBr_2 и ZnBr_2 в мольном соотношении, необходимом для формирования

заданного состава. Например, для синтеза КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ использовали 0.224 г. $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ и 0.169 г. $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$, растворённые в 50 мл вместе. В качестве источника серы использовали водный раствор из 0.313 г. $Na_2S \cdot 9H_2O$. Контроль состава осуществляли по изменению периода решётки (по сдвигу рефлексов рентгеновской дифракции) на основании эмпирического правила Вегарда.

Полученные образцы желатиновых зелей, содержащих КТ, повторно нагревали до 40 °С и исследовали непосредственно в жидком виде или наносили на кварцевые пластинки и высушивали. В дальнейшем расплавы использовали также для сборки гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей.

Предложенная методика синтеза позволила получить образцы коллоидных КТ CdS в широком диапазоне средних размеров от 2.5 нм до 4.5 нм и КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ от 2 нм до 4.6 нм и ZnS порядка 2.3 нм. Микрофотографии некоторых из синтезированных образцов, полученные на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120 (Carl Zeiss, Германия) представлены на рисунках 1.9 и 1.10. Видно, что синтезированные ансамбли КТ представляют собой набор отдельных наночастиц с распределением по размеру от 15 до 25%.

Кристаллическую структуру коллоидных КТ CdS/gel , $Zn_xCd_{1-x}S/gel$ и ZnS/gel устанавливали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ARL'XTRA с излучением $K\alpha$ меди (длина волны 1.54 Å). При подготовке образцов для исследования методом ПЭМ желатину удаляли ферментом – панкреазой.

Дифрактограммы для некоторых образцов КТ CdS/gel представлены на рисунках 1.11 и 1.12.

Наличие хорошо разрешимых рефлексов указывает на кубическую кристаллическую структуру сформированных КТ (группа симметрии $F\bar{4}3m$) как для КТ CdS и ZnS , так и для КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ смешанного состава [207,208]. Все рефлексы оказались уширенными, как для КТ CdS , так и для КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ и ZnS . Оценка размеров для КТ CdS и ZnS с использованием выражения Шеррера [209], по величине уширения рефлекса (111),

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta_B}, \quad (1.9)$$

где d средний диаметр нанокристаллов, λ длина волны рентгеновского излучения $Cu K\alpha 1$ (1.5405Å), β (в радианах) ширина на половине высоты рефлекса, и θ_B угол

Брэгга, рефлекса рентгеновской дифракции, подтвердило образование кристаллических структур размером порядка нескольких нанометров, что

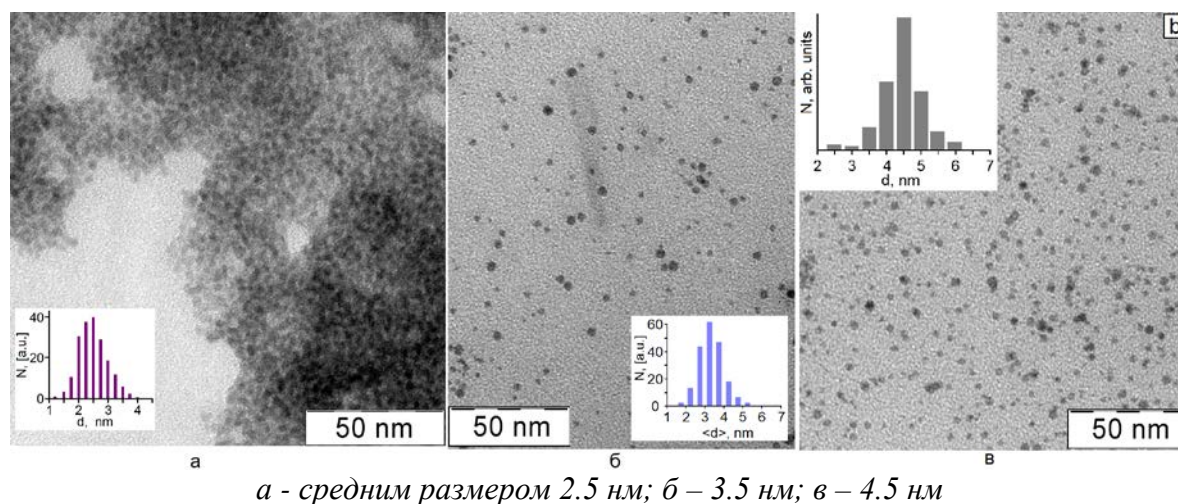


Рисунок 1.9 – ПЭМ фотография и распределение по размеру коллоидных КТ CdS/gel

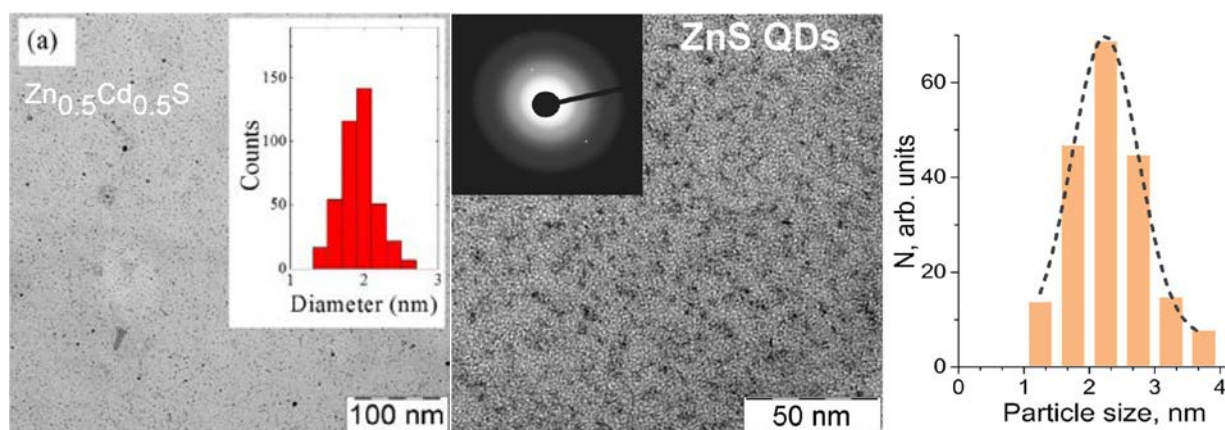


Рисунок 1.10 – ПЭМ- изображения и гистограммы распределений по размеру коллоидных КТ ZnS/gel и Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/gel

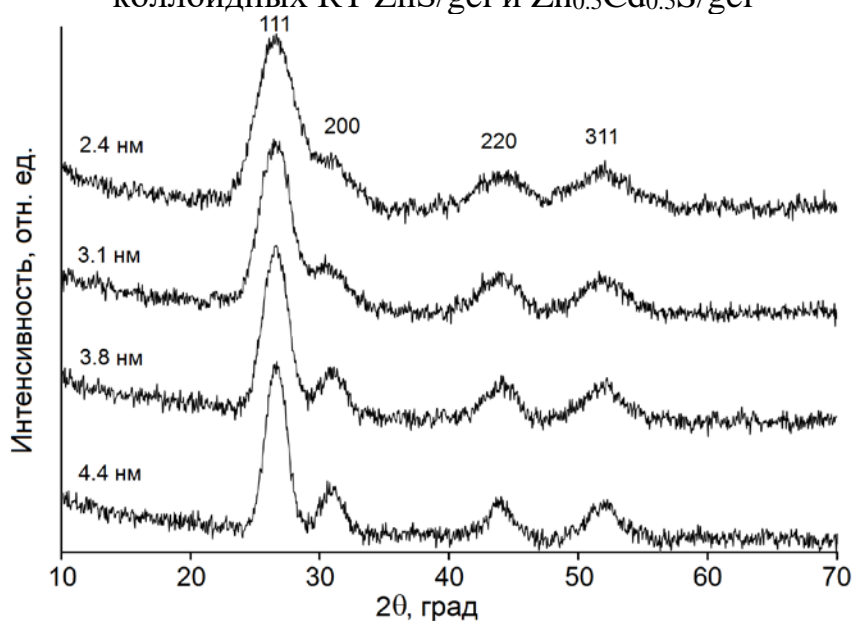


Рисунок 1.11 – Рентгеновская дифракция коллоидных КТ CdS/gel

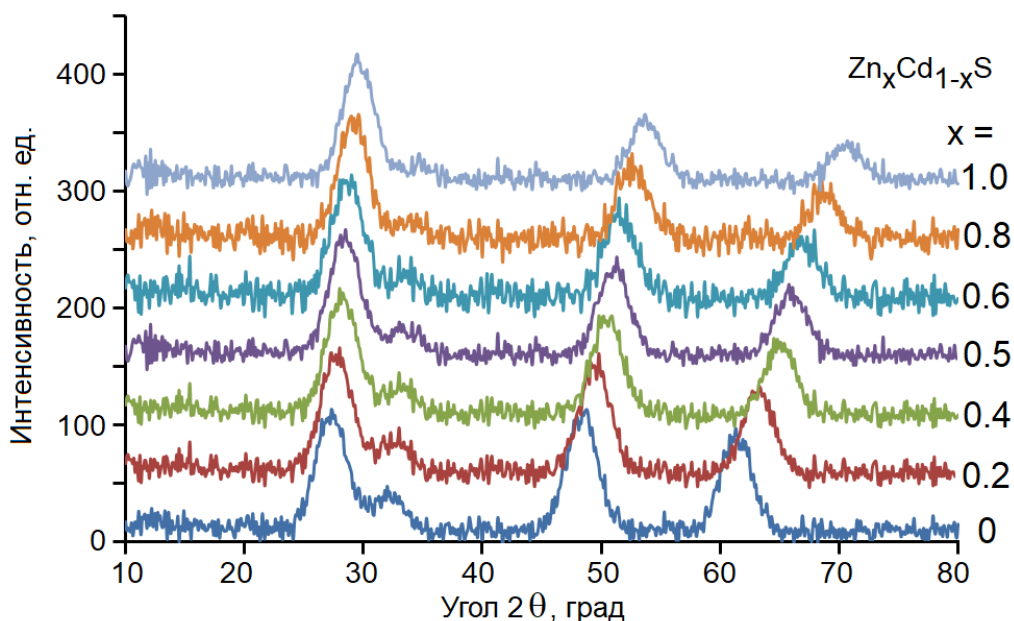
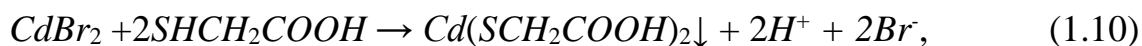


Рисунок 1.12 – Рентгеновская дифракция коллоидных КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ и ZnS в зависимости от состава

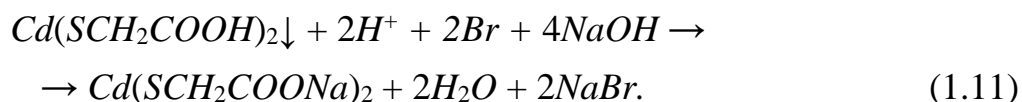
соотносится с результатами ПЭМ исследований. Оценка размера КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ по ширине рефлексов сильно усложнена тем, что распределение состава по образцу также приводит к возрастанию ширины всех рентгеновских рефлексов.

Кроме коллоидных КТ, стабилизированных в желатине, также была реализована методика синтеза коллоидных КТ, покрытых серосодержащей кислотой (тиогликолевая кислота или меркаптоуксусная – далее TGA). В отличие от стабилизированных в полимере коллоидных КТ, такой подход позволяет получать образцы в виде растворов, что обеспечивает доступ к интерфейсу КТ и является необходимым для разнообразных прикладных задач. Более того, как будет показано ниже, спектральные проявления гибридной ассоциации, а также динамика распада электронных возбуждений в гибридных ассоциатах, созданных из подобного типа, протекают более ярко.

В основе методики стабилизации коллоидного раствора серосодержащими кислотами (тиолами) коллоидных КТ лежит способность образования комплексов тиолов с ионами металла, например [210], входящих в состав КТ. Для синтеза коллоидных КТ CdS , покрытых молекулами TGA, на первом этапе создаётся комплекс молекул TGA и Cd^{2+} .



и при повышении pH раствора до 7-9 раствором NaOH формируется водорастворимый комплекс



Этот комплекс (Cd:TGA) использовали в дальнейшем как прекурсор для синтеза КТ CdS/TGA. Аналогичным образом синтезировали прекурсор для синтеза КТ ZnS, а также для КТ смешанного состава $Zn_xCd_{1-x}S$. Для этого $CdBr_2$ заменяли на $ZnBr_2$ и смесь $ZnBr_2$ и $CdBr_2$.

На втором этапе проводили простую реакцию замещения:



и получали коллоидные КТ, покрытые молекулами TGA. Например, для синтеза коллоидных КТ CdS/TGA использовали Cd^{2+} /TGA раствор, полученный смешиванием $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ (1.3 ммоль) и TGA (2.6 ммоль) при pH = 7-9 и раствор Na_2S (1.3 ммоль). Спустя некоторое время раствор становился светло-жёлтого цвета, что говорило о формировании сульфида кадмия, покрытого TGA. Далее КТ CdS высаживали этанолом или ацетоном, центрифугировали и повторно растворяли в бидистиллированной воде.

Для синтеза коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ вместо бромида кадмия брали эквимольные соотношения бромида кадмия (0.65 ммоль) и бромида цинка (0.65 ммоль). Для синтеза КТ ZnS весь бромид кадмия заменяли на бромид цинка. В остальном последовательность действий оставалась неизменной.

Как и для случая коллоидных КТ, синтезированных в желатине, для увеличения среднего размера КТ коллоидный раствор выдерживали при температуре 90-95 °С. Результаты исследований ПЭМ некоторых образцов коллоидных КТ CdS/TGA представлены на рисунке 1.13, а для КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ /TGA на рисунке 1.14.

Реализованная методика синтеза коллоидных КТ обеспечила варьирование средних размеров нанокристаллов в ансамбле для CdS/TGA от 1.7 нм до 5.8 нм и КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ /TGA от 3.5 нм до 4.6 нм. Микрофотографии некоторых из синтезированных образцов, полученные на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120 (Carl Zeiss, Германия) представлены на рисунках 1.13 и 1.14 и показывают формирование набора отдельных наночастиц.

Распределение по размеру составило величину от 15 до 25% и представлено в виде гистограмм. Дифрактограммы образцов КТ CdS/TGA и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ /TGA представлены на рисунках 1.15 и 1.16. Присутствующие рефлексy указывают на

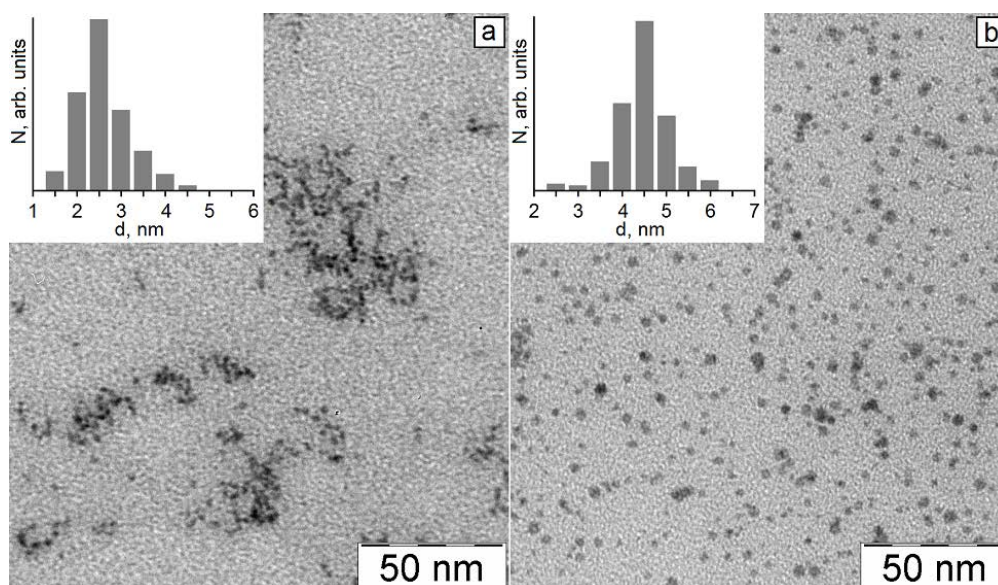
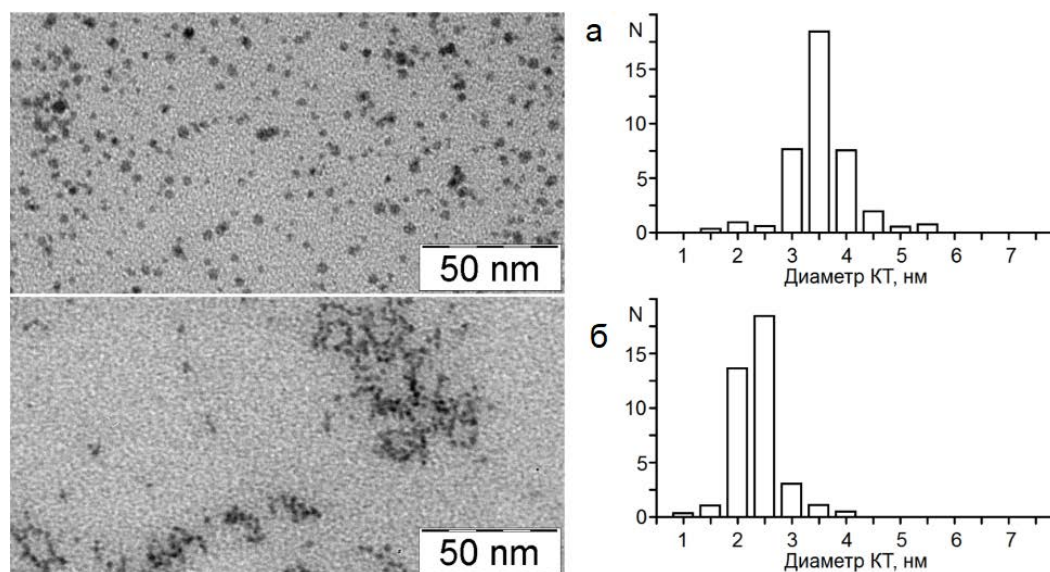


Рисунок 1.13 – ПЭМ фотография и распределение по размеру коллоидных КТ CdS/TGA

формирование КТ с кубической кристаллической структурой (группа симметрии $F\bar{4}3m$) [207,208]. Наблюдаемые рефлексы сильно уширены как для КТ CdS, так и для КТ $Zn_xCd_{1-x}S$. Оценка размеров с использованием выражения (1.9) по величине уширения рефлекса (111) для КТ CdS/TGA подтвердила образование кристаллических структур размером порядка нескольких нанометров, что соотносится с результатами ПЭМ исследований.

Кристаллическая структура исследуемых КТ CdS также была подтверждена исследованиями комбинационного (КР) и гигантского комбинационного



а – начального образца средним размером 3.5 нм; *б* – средним размером 2.4 нм, полученный фототравлением образца *а* излучением 370 нм в течение 180 мин при добавлении H_2O_2

Рисунок 1.14 – ПЭМ-изображения и гистограммы распределений по размерам $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$

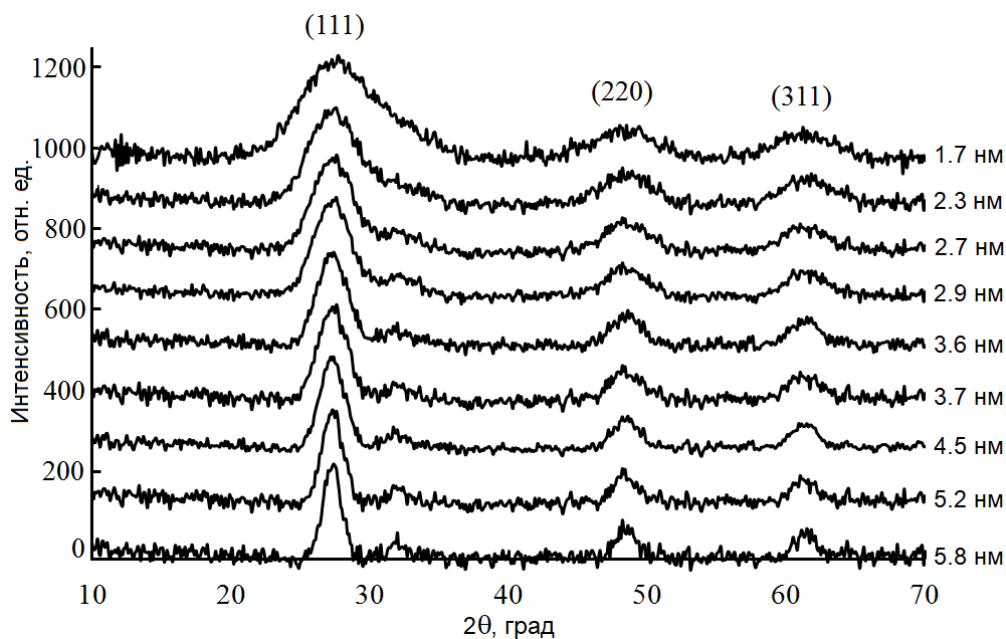


Рисунок 1.15 – Рентгеновская дифракция коллоидных КТ CdS/TGA

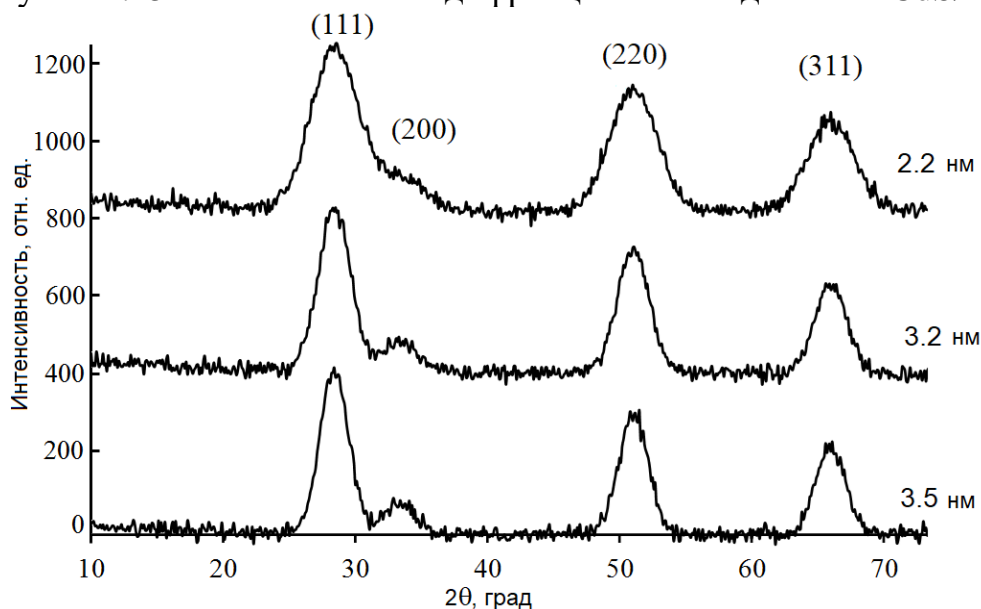


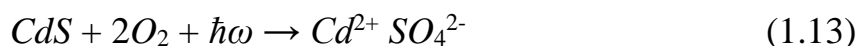
Рисунок 1.16 – Рентгеновская дифракция коллоидных КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA

рассеяния (ГКР) рисунок 1.17. Оказалось, что как в спектрах КР, так и ГКР присутствует пик при 298 см^{-1} , по положению совпадающий с оптическим LO фоном в кристалле CdS [211]. Также обнаружены пики обертонов LO фононов 2LO и 3 LO (при 593 и 894 см^{-1} , соответственно) при исследовании ГКР, интенсивность которых заметно меньше основного тона. Наличие КР и ГКР для коллоидных КТ CdS/TGA подтверждает данные об их кристаллической структуре, что совпадает с результатами исследований рентгеновской дифракции.

Дополнительным способом вариации размером КТ CdS и Zn_xCd_{1-x}S (помимо выдержки при температуре $90-95 \text{ }^\circ\text{C}$), являлся приём селективного фоторастворения КТ оптическим излучением. Он впервые продемонстрирован

Мацумото для сравнительно крупных нанокристаллических частиц CdS в воде, стабилизированных гексаметафосфатом натрия [212] начальными размерами 4.2 нм с разбросом в 1.9 нм.

Этот же эффект распространен впоследствии к КТ меньших размеров. В рамках такого подхода [212] для КТ CdS достигнуто постепенное уменьшение размера частиц до 0.75 нм в условиях следующей химической реакции растворения частицы CdS:



Освещение коллоидных КТ CdS фотонами, из спектральной области, приходящейся на длинноволновый край поглощения, приводит к образованию

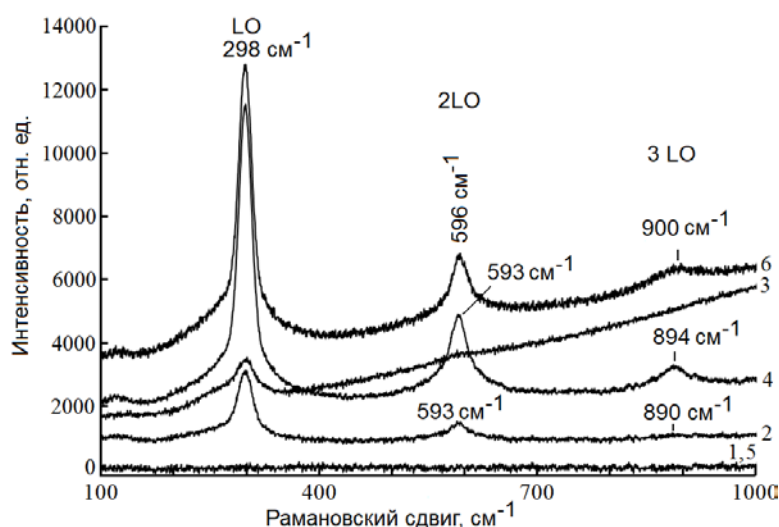
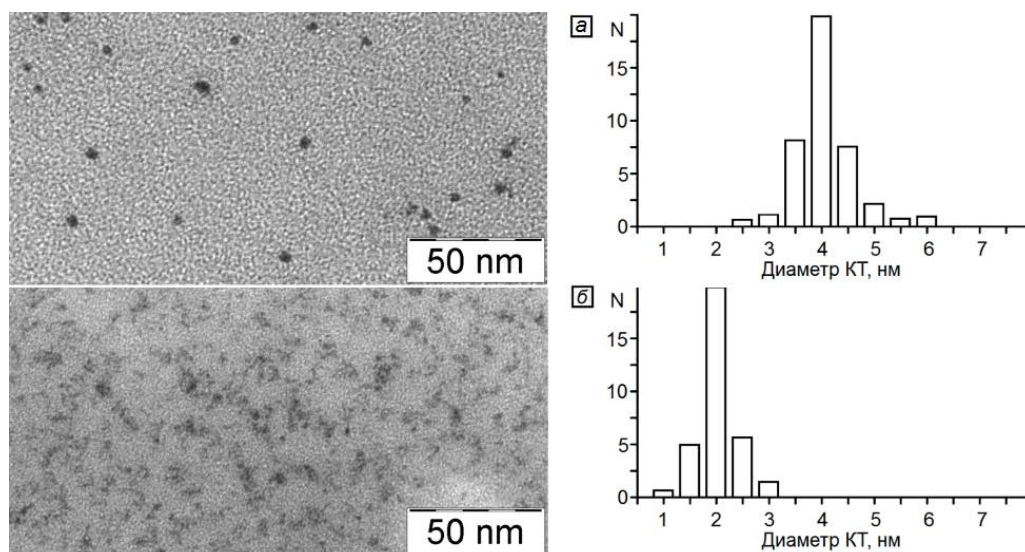


Рисунок 1.17 – Спектры КР (1,3,5) и ГКР (2,4,6) коллоидных КТ CdS/TGA средними размерами: 2.7 нм – 1 и 2; 3.8 нм – 3 и 4; 4.5 нм – 5 и 6

электронно-дырочных пар только в крупных КТ из ансамбля. Адсорбированная молекула кислорода может захватить электрон из зоны проводимости, а дырка в валентной зоне приводит к окислению ионом кислорода молекулы CdS. Эффективность этого процесса является низкой из-за быстрой рекомбинации электрон-дырочных пар в КТ. Сдвигаясь последовательно в коротковолновую сторону излучением, можно значительно уменьшить средний размер КТ в ансамбле и уменьшить дисперсию по размеру. В работе использовали излучение лазерных модулей мощностью 500 мВт с длинами волн 445 нм и 405 нм, а также УФ светодиод с оптической мощностью 55 мВт и длиной волны 370 нм. Обработка каждым источником излучения длилась 4 часа. ПЭМ изображение от образца коллоидных КТ CdS, до и после облучения представлены на рисунке 1.18. Видно, что удалось уменьшить средний размер КТ до 2.0 нм. Таким образом,

методика фототравления позволяет расширить диапазон размеров КТ CdS до 2.0-6.0 нм. Для КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ получены аналогичные результаты по фоторастворению КТ. На примере состава КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ продемонстрировано уменьшение среднего



а – до фототравления; б – после фототравления 4 часа 445 нм + 4 часа 405 нм

Рисунок 1.18 – ПЭМ изображения и гистограммы распределений по размерам КТ CdS

размера КТ в ансамбле от 4 нм до 2 нм при действии излучения с длиной волны 370 нм в течение 4 часов.

1.2.2 Методика формирования систем ядро-оболочка CdS/ZnS [83]

Для формирования структур ядро-оболочка использовали два подхода. В рамках первого подхода в качестве ядра использовали КТ CdS, стабилизированные в желатине. Для этого в нагретый до 40 °С раствор медленно добавляли водные растворы Na_2S и $Zn(ClO_4)_2$. Количества растворов Na_2S и $Zn(ClO_4)_2$ рассчитывали для формирования 1, 2 и 4 монослоёв ZnS.

При втором подходе использовали коллоидные КТ CdS/TGA. Синтезированные КТ CdS/TGA (20 мг) растворяли в 300 мл дистиллированной воды. Прекурсор Zn^{2+}/TGA получали смешиванием раствора $ZnCl_2$ (1.4 ммоль) и TGA (2.8 ммоль) при pH = 4.5. Источником серы выступал раствор Na_2S (ммоль). Растворы с Zn/TGA и Na_2S медленно вносили в раствор КТ CdS/TGA. Отбор образцов с разной толщиной оболочки осуществляли по мере формирования ZnS оболочки, соответственно при формировании 1, 2 и 4 монослоёв ZnS.

На рисунке 1.19 представлены ПЭМ микрофотографии коллоидных КТ CdS

и систем ядро-оболочка CdS/ZnS для различной концентрации вносимых прекурсоров ZnS, стабилизированные в желатине и TGA.

Цифровой анализ ПЭМ изображений дал гистограммы распределения по размерам в образцах. Внесение прекурсоров ZnS приводило к росту среднего размера КТ. Увеличение составило около 1 нм при формировании монослойной оболочки из ZnS, что подтвердило формирование монослойной оболочки. Дальнейшее увеличение концентрации прекурсоров ZnS приводило к дальнейшему росту среднего размера КТ в образце. Поскольку увеличение среднего размера КТ в образце происходило только при внесении прекурсоров ZnS можно заключить, что рост размера соответствует именно формированию систем ядро-оболочка.

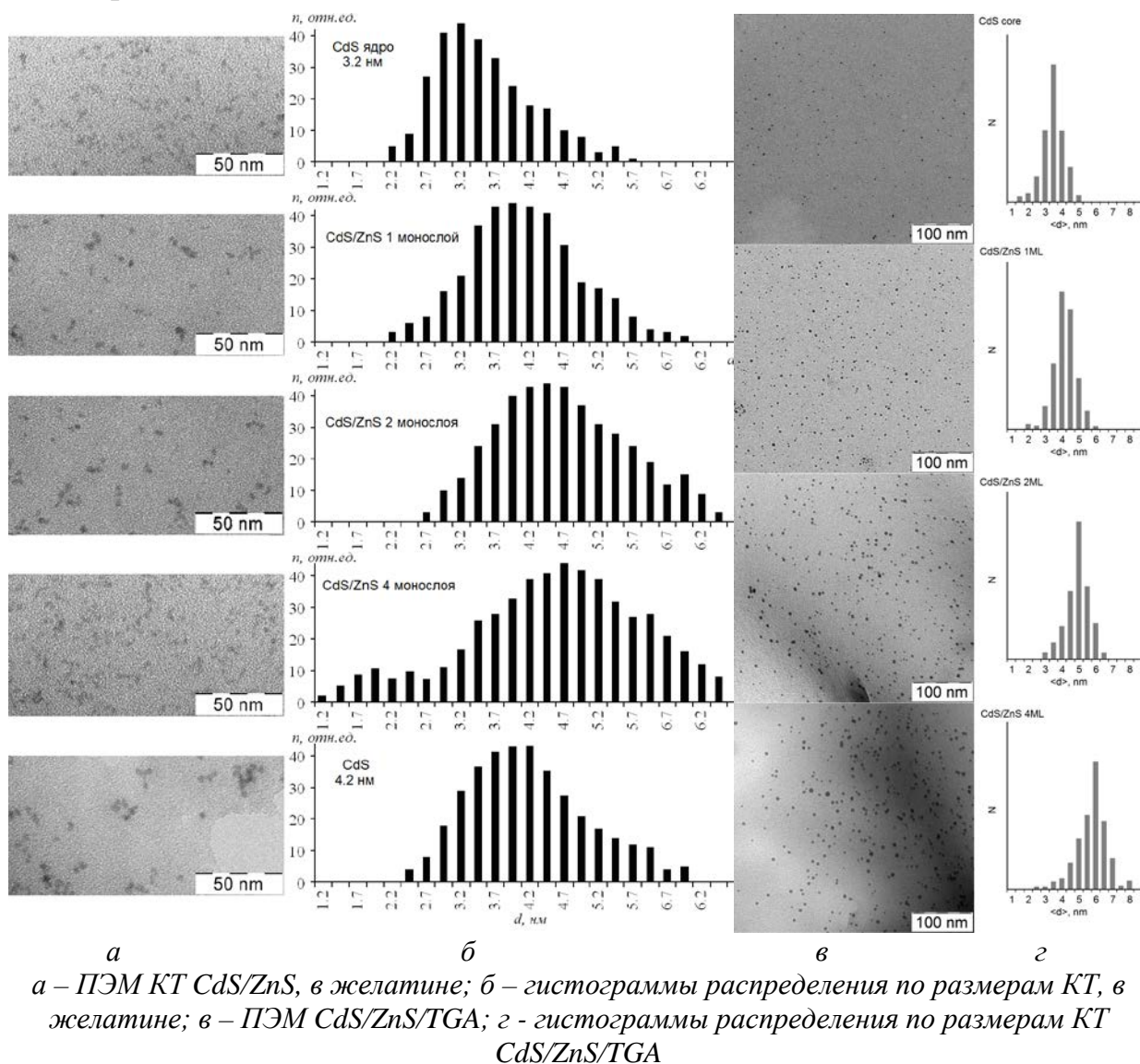


Рисунок 1.19 – ПЭМ изображения и гистограммы распределений по размерам КТ CdS

1.2.3 Методика получения коллоидных квантовых точек Ag_2S с размерно-зависимой люминесценцией [84-89]

К настоящему времени в литературе известен ряд методик, реализация которых обеспечивает синтез КТ Ag_2S [54,100,101,123-132,213-218]. В одной из ранних работ сообщается о получении нанокристаллов Ag_2S , используя водный синтез из КТ CdS , стабилизированных полифосфатом натрия путём ионного обмена в присутствии AgClO_4 [213]. По мере увеличения концентрации Ag полоса люминесценции смещалась в ИК область к 760 нм. В спектрах поглощения отсутствовала спектрально разрешённая полоса экситонного поглощения. Аналогичный результат был получен при синтезе КТ Ag_2S путём ионного обмена из SnS_2 [218]. Несколько позже в серии работ КТ Ag_2S средним размером от 2 до 5.8 нм синтезированы в обратных мицеллах [217] и показано, что в спектрах поглощения отсутствует структура, характерная для КТ из других полупроводников [64-67,88-91]. Также не удалось получить данные о спектрах поглощения при синтезе кластеров Ag_2S в цеолитах [214].

Наиболее удачной оказалась методика синтеза КТ Ag_2S в полярных растворителях (вода, этиленгликоль). КТ Ag_2S , покрытые серосодержащими молекулами, представляли собой стабильные коллоидные растворы. Их преимущество – простой доступ к интерфейсам КТ, возможность их функционализации, например, молекулами органических красителей. В случае КТ Ag_2S , внедрённых в полимер (желатина, поливиниловый спирт, нейлон и т.д.) [123,215,216] или цеолит [214], возможности для дальнейшего применения образцов снижены. Методики получения КТ Ag_2S в полярных растворителях включают связывание ионов серебра с тиолом – Ag-S-R [54,100,140] и последующую реакцию с источником ионов серы (Na_2S , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и т.д.) [123,126,164,215] или разложением комплекса Ag-S-R при нагревании, или повышении рН раствора [54,100,128,165,219]. В обоих случаях интерфейс КТ Ag_2S оказывается покрыт тиолом, который определяет растворимость нанокристаллов в полярном растворителе и препятствует их агрегации. Таким образом, в настоящее время разработан ряд приемов синтеза КТ Ag_2S [54,100,128,165,219-222]. Используемые реагенты низкотоксичны и обеспечивают гидрофильность коллоидных растворов с нанокристаллами размером в пределах

1-10 нм. Однако данные о проявлениях размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции сильно противоречивы [216-222].

Для синтеза коллоидных КТ Ag_2S , обладающих ИК люминесценцией, в работе было реализовано два подхода. В первом подходе получали коллоидные КТ Ag_2S (Ag_2S/gel), стабилизированные в желатине [78,84,87]. Он аналогичен случаю КТ CdS и основан на простой реакции обмена в присутствии раствора желатины:



при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$. Для увеличения среднего размера ускоряли оствальдовское созревание путём выдержки готовых КТ Ag_2S при $90-95\text{ }^\circ\text{C}$. Растворы нитрата серебра, в качестве источника ионов серебра ($0.442\text{ г. } AgNO_3$ растворённый в 50 мл дистиллированной воды), и сульфида натрия ($0.313\text{ г. } Na_2S \cdot 9H_2O$, растворённый в 50 мл дистиллированной воды), вливали в 200 мл 2% раствора инертной фотографической желатины, находящемся в термостатируемом реакторе [78,84,87].

Полученные образцы желатиновых зелей, содержащих КТ Ag_2S , исследовали непосредственно в жидком виде или наносили на кварцевые пластинки и высушивали. В дальнейшем КТ Ag_2S использовали для сборки гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей.

Водный синтез коллоидных КТ Ag_2S в поли-*n*-винилпирролидоне (PVP) ($\mu = 8000\text{ г/моль}$ и концентрация $2.5 \cdot 10^{-5}\text{ моль/л}$) осуществляли аналогично синтезу в растворе желатины. В качестве источника ионов серебра и серы использовали растворы $AgNO_3$ и сульфида натрия при молярном соотношении концентраций ионов $[Ag^+]:[S^{2-}]$ в пределах от $1:0.1$ до $1:1.4$. Синтез нанокристаллов осуществлён при температуре $45\text{ }^\circ\text{C}$ и обеспечивает формирование устойчивых коллоидных растворов КТ Ag_2S/PVP , обладающих ИК люминесценцией.

Второй подход к синтезу КТ Ag_2S заключался в использовании в качестве органического пассиватора интерфейса КТ тиокарбоновых кислот: цистеин, тиогликолевая кислота, 2-меркаптопропионовая кислота. В отличие от стабилизированных в полимере коллоидных КТ, такой подход позволяет получать образцы в виде растворов, что является необходимым для разнообразных прикладных задач. Более того, как будет показано ниже, спектральные явления

гибридной ассоциации, а также динамика распада электронных возбуждений в гибридных ассоциатах, созданных из подобного типа КТ, протекают более ярко. В рамках второго подхода в качестве источника серы использовали Na_2S , либо саму серосодержащую кислоту, которая при $\text{pH} > 7$ способна отдавать ион серы, тем самым обеспечивая рост нанокристаллов Ag_2S . Получение Ag/TGA ($\text{Ag}/2\text{-MPA}$, Ag/cys) прекурсора аналогично случаю прекурсора Cd/TGA . Для этого смешивали раствор AgNO_3 и TGA ($\text{Ag}/2\text{-MPA}$, Ag/cys) в эквимольных соотношениях при $\text{pH} = 7$.



Для получения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ без использования Na_2S pH раствора повышали до 10-11, что обеспечивало высвобождение серы из Ag/TGA прекурсора и рост нанокристаллов $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Если дополнительно использовался Na_2S , то КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ получали в соответствии реакции:



Коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$ синтезировали без применения Na_2S . При этом прекурсор Ag/cys выдерживали при температуре 95°C и соотношении концентрации используемых реагентов $[\text{AgNO}_3]:[\text{cys}]$, равном 1:2.

Коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ получали как без добавления Na_2S , так и с внесением Na_2S .

Синтезированные образцы коллоидных КТ Ag_2S охарактеризованы с помощью ПЭМ, включая ПЭМ высокого разрешения (рисунок 1.20). ПЭМ изображения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ указывают на формирование ансамблей наночастиц со средним размерами 2.5 нм, 3.2 нм, 5.3 нм, 2.2 нм, 4 нм и дисперсией по размеру в пределах 20-50%. Для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ средними размерами 5.3 и 4 нм наблюдали неоднородную структуру – тёмный круг по центру, окружённый светлым кольцом.

Исследование темнопольных изображений показал, что середина наночастицы – кристаллическое ядро Ag_2S , а светлая оболочка – аморфная структура, состоящая, по-видимому, из атомов или кластеров серебра и фрагментов желатины. Такая структура КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ свойственна большинству из исследованных образцов и средний размер КТ, полученный из ПЭМ изображений, оказывается завышен на толщину этой оболочки. Следует заметить, что образование достаточно плотной оболочки толщиной 2.5-4.0 нм из желатины

вокруг серебросодержащих полупроводниковых частиц, включая AgHal, известно [203]. Она может возникать за счет взаимодействия нескольких полярных групп желатины с оборванными связями интерфейса КТ. Вероятно также образование вблизи наночастиц комплексов желатины и компонентов синтеза КТ, в том числе желатинатов серебра [203].

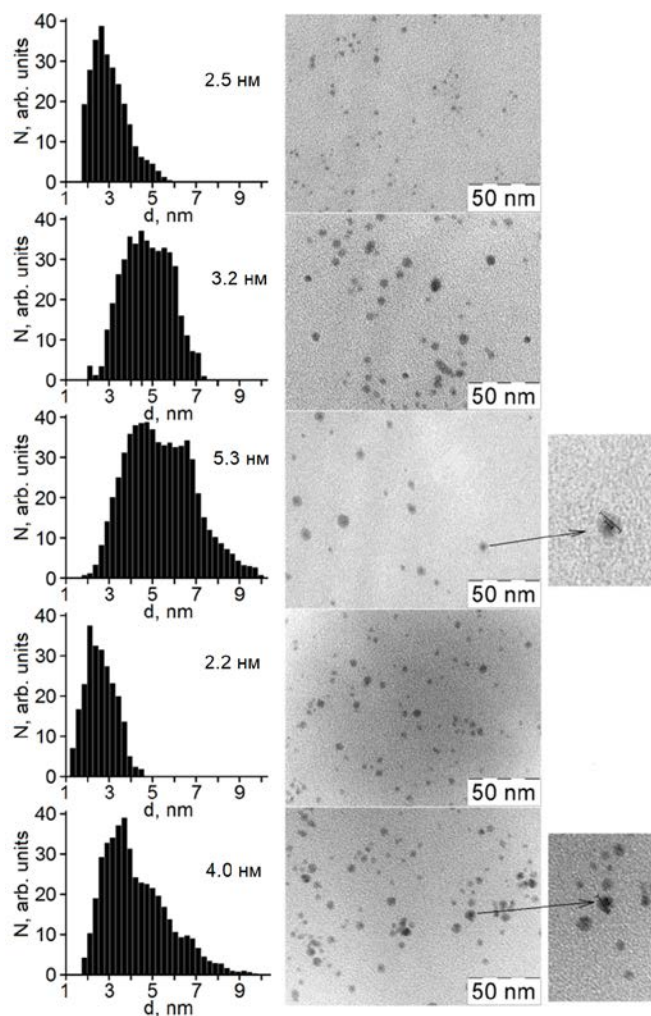


Рисунок 1.20 – ПЭМ изображения коллоидных КТ Ag₂S/gel

На рисунке 1.21 показаны ПЭМ-изображения некоторых из синтезированных образцов коллоидных КТ Ag₂S, покрытых молекулами серосодержащих кислот различных средних размеров. Все образцы состоят из набора отдельных наночастиц размерами от 1 до 4 нм. Дисперсия по размеру в образцах представлена в виде гистограмм. Данные о средних размерах также представлены на рисунке 1.21. Кроме того, для образца коллоидных КТ Ag₂S/TGA средним размером 2.6 нм представлено ПЭМ-изображение с высоким разрешением. Наблюдается дифракция от атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием около 0.222 нм, соответствующему межплоскостному расстоянию

(130) для Ag_2S с моноклинной решёткой (пространственная группа $P2_1/C$). Этот факт доказывает, что синтезированные наночастицы представляют собой нанокристаллы сульфида серебра.

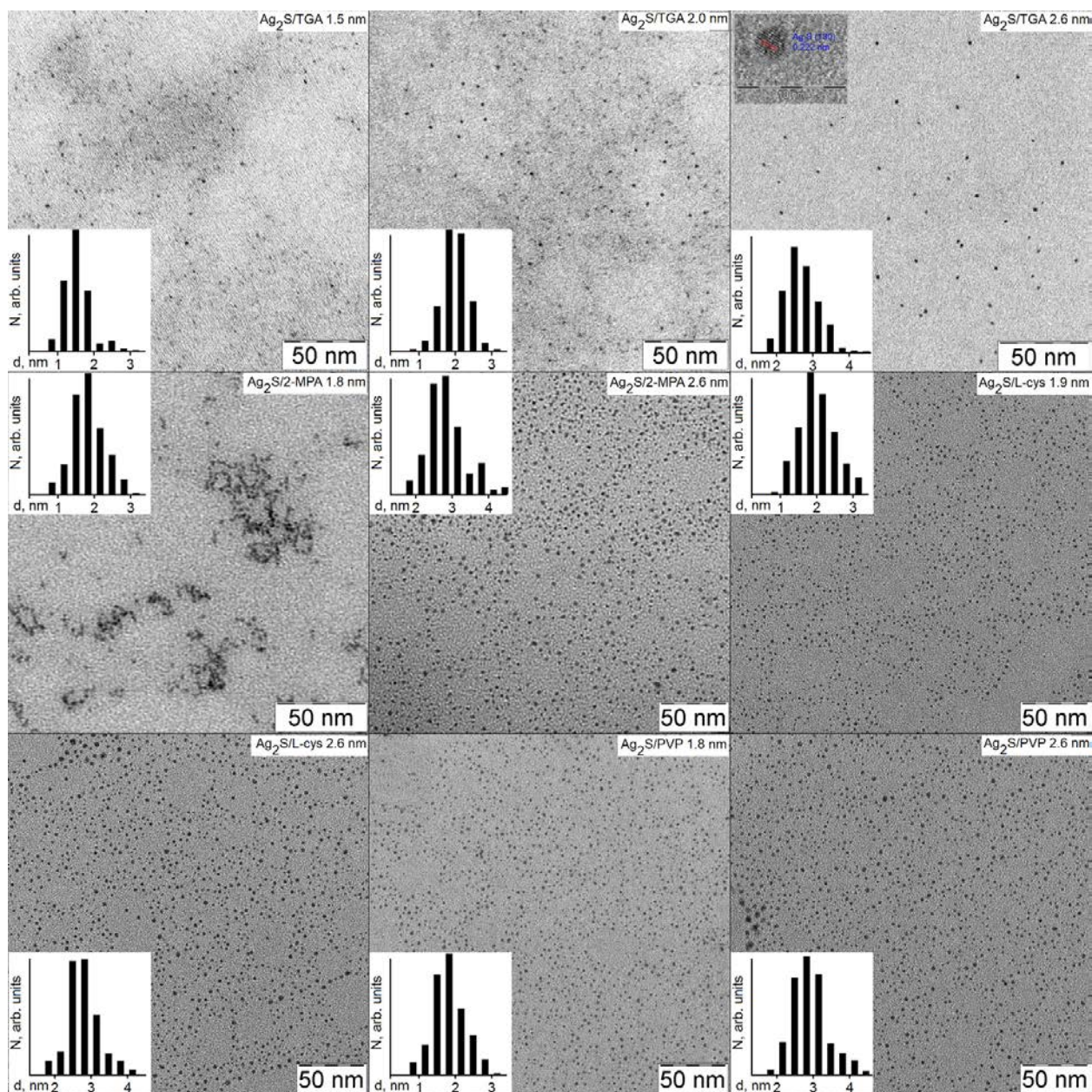


Рисунок 1.21 – ПЭМ изображения коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$

Метод рентгеновской дифракции для установления кристаллической структуры в случае КТ Ag_2S с моноклинной кристаллической решёткой оказывается крайне неэффективным. Для примера на рисунке 1.22 представлены дифрактограммы для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ достаточно большого размера около 3.5 нм. Уширение отдельных рефлексов настолько велико из-за размерного эффекта, что соседние рефлексы оказываются перекрытыми и структура в рентгеновской дифракции практически отсутствует. Использование соотношения Шеррера для

оценки среднего размера нанокристаллов для таких образцов также сильно затруднено.

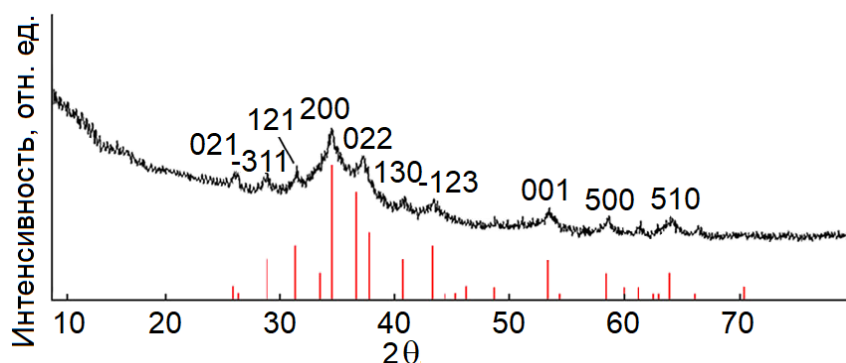


Рисунок 1.22 – Рентгеновская дифракция от образца коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, средним размером 3.5 нм

На рисунке 1.23 представлены спектры гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) в КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, в которых присутствует одна разрешённая спектрально полоса с максимумом при 221 см^{-1} . Она соответствует рассеянию на оптических фононах моноклинных нанокристаллов Ag_2S , которое также наблюдали в работе [223] для КТ Ag_2S , нанесённых на золотые плазмонные плёнки. Заметная полуширина полосы вблизи 212 см^{-1} обусловлена, по-видимому, размерной зависимостью частоты оптических фононов в нанокристаллах, а так же заметной нестехиометрией Ag_2S в нанокристаллическом состоянии [72-77]. Данный вывод согласуется с данными других авторов [223]. Обнаруженное комбинационное рассеяние на оптических фононах в виде полосы с максимумом при 212 см^{-1} , совместно с данными ПЭМ высокого разрешения доказывают кристалличность синтезированных нами коллоидных КТ Ag_2S . Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$, $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$ спектры ГКР которых аналогичны представленным на рисунке 1.23.

Таким образом, в рамках единого подхода к водному синтезу коллоидных КТ Ag_2S как в полимерах (желатина или PVP), так и стабилизированных тиокарбонными кислотами разработаны методики и получена серия образцов различных средних размеров в диапазоне от 1.6 до 6.5 нм. При использовании в качестве пассиватора молекул TGA при температуре кристаллизации $30 \text{ }^\circ\text{C}$, молярном соотношении концентраций ионов $[\text{Ag}^+]:[\text{S}^{2-}]$ в пределах от 1:0.9 до 1:1.33 и значении показателя $\text{pH} = 8\text{-}11$, формируются ансамбли КТ Ag_2S средними размерами 1.7 нм до 3.1 нм. Формирование в рамках того же подхода

КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ средними размерами 2.0 нм и 2.5 нм происходит при $\text{pH} = 7.5\text{-}10$, при температуре кристаллизации $25\text{ }^\circ\text{C}$ и молярном соотношении концентраций ионов $[\text{Ag}^+]:[\text{S}^{2-}]$ в пределах от 1:1 до 1:3. Ансамбли КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$ средними размерами 2.1 нм, 2.5 нм образуются при выдерживании коллоидного раствора при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$ и соотношении концентрации вводимых реагентов $[\text{AgNO}_3]:[\text{cys}]$, равном 1:2. Использование в качестве пассивирующего лиганда молекул серосодержащих кислот (TGA, 2-MPA, cys) обеспечивает долгосрочную стабильность коллоидного раствора КТ Ag_2S .

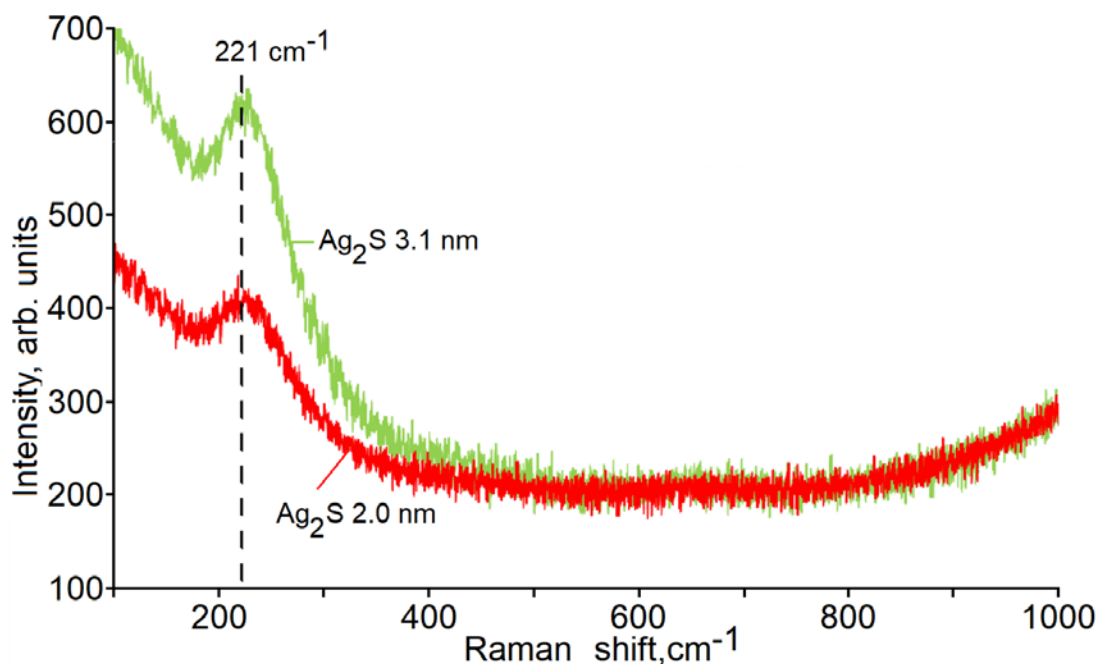


Рисунок 1.23 – Спектр гигантского комбинационного рассеяния от образцов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$

Управления структурой интерфейсов и ее влияние на квантовый выход люминесценции КТ Ag_2S достигали путем формирования core/shell КТ. Успешный синтез КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ осуществлен при использовании в качестве органических пассиваторов молекул TGA и 2-MPA в рамках водного подхода к синтезу КТ. Для формирования оболочки из ZnS в предварительно нагретый до $40\text{ }^\circ\text{C}$ раствор коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}(2\text{-MPA})$ добавляли раствор ацетата цинка $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ из расчета $\nu(\text{Zn})/\nu(\text{Ag}) = 0.2$.

Для создания core/shell структур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}(2\text{-MPA})$ в качестве источника кремнезема использовали (3-меркаптопропил)-триметоксисилан (МРТМС). В коллоидный раствор КТ Ag_2S при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании добавляли гидролизованный раствор МРТМС из расчета $\nu(\text{МРТМС})/\nu(\text{Ag}) = 0.1$. Ниже будет показано, что формирование КТ типа

core/shell составов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ при использовании в качестве органических пассиваторов молекул TGA и 2-MPA, приводит к увеличению квантового выхода ИК люминесценции КТ в 5-10 раз.

1.3 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения коллоидных КТ сульфидов металлов [79-89]

Все синтезированные в рамках методик, описанных в п.1.2 образцы коллоидных КТ CdS , $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, Ag_2S , обладали размерно-зависимыми спектрами оптического поглощения и фотолюминесценции. Вид спектров, их параметры оказались индивидуальны для каждого из рассматриваемых соединений. В данном и следующем разделах будут представлены результаты исследований проявлений квантового ограничения (размерного эффекта) в абсорбционных и люминесцентных свойствах коллоидных КТ нестехиометрических соединений сульфидов металлов. Изложение закономерностей, полученных из спектров оптического поглощения, носит методический характер, и обосновывает формирование квантово-размерных структур, а также составляет основу для интерпретации размерного эффекта в люминесценции и обоснования механизмов ее возникновения.

1.3.1 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения коллоидных КТ CdS , $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ [80-82]

Для синтезированных образцов КТ CdS/gel в спектрах оптического поглощения, записанных с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean optics) с источником непрерывного излучения USB-DT (Ocean optics) (здесь и всюду в работе), наблюдали широкие полосы с перегибом, расположенным на длинноволновом краю поглощения в области от 2.68 до 3.45 ± 0.02 эВ (рисунок 1.24) средним размером от 4.5 нм до 2.5 нм.

Для коллоидных КТ CdS/TGA средним размером от 5.8 нм до 1.7 нм (по данным ПЭМ) аналогичные перегибы располагались от 2.68 эВ до 3.65 ± 0.02 эВ (рисунок 1.25). Для всех синтезированных образцов КТ длинноволновый край оптического поглощения значительно превышал ширину запрещенной зоны

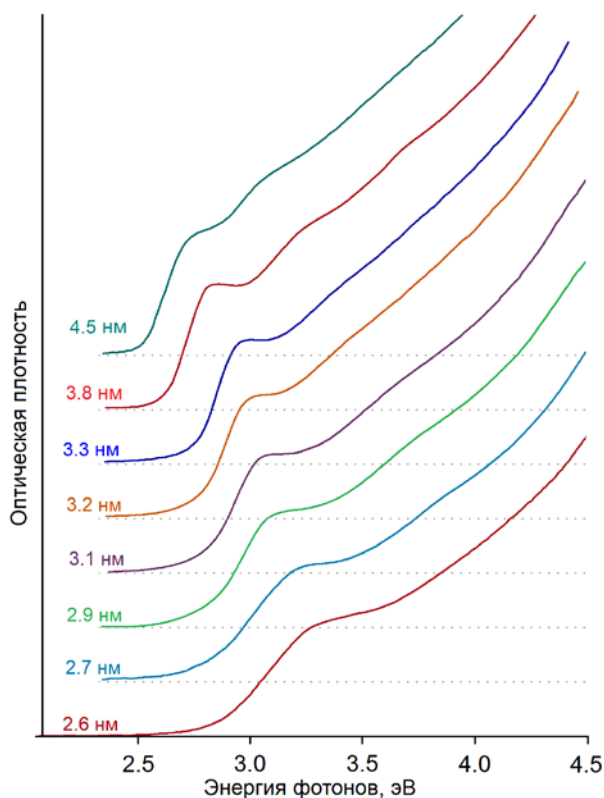
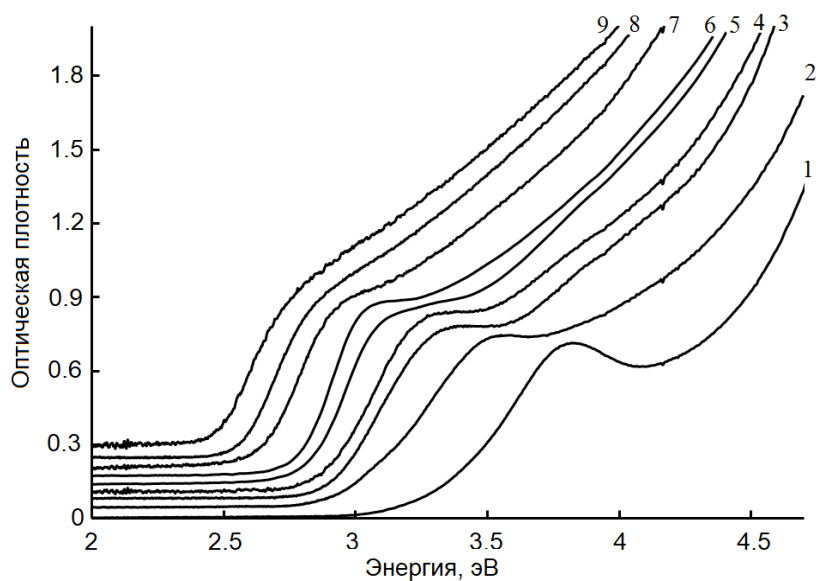


Рисунок 1.24 – Спектры поглощения для коллоидных КТ CdS, стабилизированных желатиной для различных размеров



1 – $d = 1.7$ нм; 2 – 2.25 нм; 3 – 2.7 нм; 4 – 2.9 нм; 5 – 3.6 нм; 6 – 3.7 нм; 7 – 4.5 нм; 8 – 5.2 нм; 9 – 5.8 нм

Рисунок 1.25 – Спектры оптического поглощения растворов коллоидных КТ CdS/TGA

кубического монокристалла CdS (2.36 эВ) [224], что свидетельствует о проявлении квантового ограничения. Отсутствие ярко выраженного экситонного максимума на длинноволновом краю спектра поглощения некоторых образцов обусловлено распределением коллоидных КТ по размерам. Одним из подходов

определения положения максимума элементарной составляющей для неразрешённых полос таких образцов является нахождение минимума второй производной спектра поглощения (оптической плотности) по энергии кванта [225]. Оценим точность такого подхода. Для этого предположим, что спектр поглощения отдельных составляющих представляет гауссовы кривые, т.е.

$$OD = \sum_{i=1}^n a_i \cdot \exp[-(h\nu - E_i)^2 / 2\sigma_i^2], \quad (1.17)$$

где OD – оптическая плотность в спектре поглощения, a_i – интенсивность поглощения i -ой компоненты, E_i – энергия максимума полосы поглощения i -ой компоненты, σ – дисперсия, которая с полушириной i -ой компоненты связана как

$$\Delta\nu = 2\sigma\sqrt{-\ln 0.25}. \quad (1.18)$$

Для примера на рисунке 1.26 представлены спектральные контуры компонент одинаковой интенсивности и суммарный спектр поглощения, а также вторая производная. Для случая, когда полуширина компонент составляет 0.3 эВ, а расстояние между максимумами компонент – 0.2 эВ, в суммарном спектре присутствует один максимум, а во второй производной всё ещё присутствует два минимума. При этом ошибка определения положения максимумов не превышает 0.02 эВ. Дальнейшее увеличение полуширины компонент не приводит к появлению особенностей, и разделение компонент по минимуму второй производной становится невозможным. Таким образом, если при анализе спектра поглощения образца КТ со значительной дисперсией на длинноволновом краю наблюдается особенность, обусловленная переходом в основное состояние экситона, то определение её положения по минимуму второй производной даёт ошибку, не превышающую 0.02 эВ.

Следует заметить, что, начиная с первых экспериментальных работ по исследованию абсорбционных свойств КТ CdS [94] и КТ других полупроводников [93-96], в спектрах поглощения была обнаружена структура. В первых теоретических работах, основанных на методе эффективной массы, или его разновидности – $k \cdot p$ теории возмущения, было показано, что в отличие от непрерывного спектра поглощения массивного полупроводника, для нанокристаллов наблюдается дискретный набор полос. При этом в длинноволновой части спектра поглощения наблюдается максимум, обусловленный наиболее вероятным переходом с поглощением в основное

состояние экситона [104,105,144]. Принципиальным отличием КТ от массивного кристалла является сильное ограничение “движения” кулоновски связанного в экситон электрона и дырки. Поэтому основным отличием экспериментальных спектров поглощения от теоретических является сильное

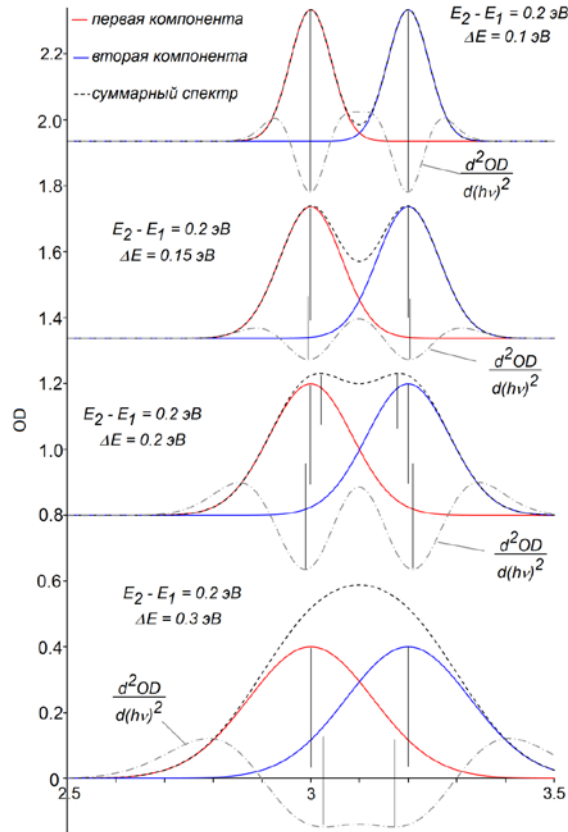


Рисунок 1.26 – К разделению компонент в спектре поглощения по минимуму второй производной

неоднородное уширение отдельных полос, обусловленное распределением КТ в образце по размеру.

Данные об энергии экситонного поглощения для коллоидных КТ CdS/gel и CdS/TGA, а также значения средних размеров (из данных ПЭМ) использованы для построения соответствующей размерной зависимости и представлены на рисунке 1.27. Для сравнения представлены теоретическая кривая, вычисленная с использованием формулы, полученной Кауанита (1.4) методом эффективной массы [112]. При этом использованы следующие параметры: $\Delta E = \hbar\omega - E_g$, для кубического монокристалла CdS $E_g = 2.36$ эВ [224], R – радиус КТ, $m_e^* = 0.205 \cdot m_0$ и $m_h^* = 1.6 \cdot m_0$ – эффективные массы электрона и дырки, соответственно [224], $\epsilon = 5.5$ – диэлектрическая восприимчивость CdS [207]. Также на рисунке 1.27 представлена размерная зависимость, построенная с использованием формулы

Peng (1.5) [102].

На рисунке 1.27 представлено сопоставление размерного эффекта в спектрах оптического поглощения – зависимость энергии поглощения в основное состояние экситона (ширина эффективной запрещённой зоны) для коллоидных КТ CdS/gel или CdS/TGA с большим набором, как экспериментальных данных, полученных другими исследователями [102,204,207,226-232,284], так и с результатами теоретических работ [112,102]. Полученные в эксперименте размерные зависимости и выполненные нами оценки средних размеров КТ свидетельствуют о хорошем согласии с результатами аналогичных исследований для КТ CdS. Таким образом, спектры оптического поглощения синтезированных образцов КТ CdS/gel и КТ CdS/TGA обладают размерной зависимостью. При этом реализованные методики синтеза позволяют управлять средним размером (диаметром) КТ в образце от 1.7 до 5.8 нм. Это обуславливает изменение энергии поглощения с переходом в основное состояние экситона в диапазоне энергий квантов от 2.6 до 3.65 эВ.

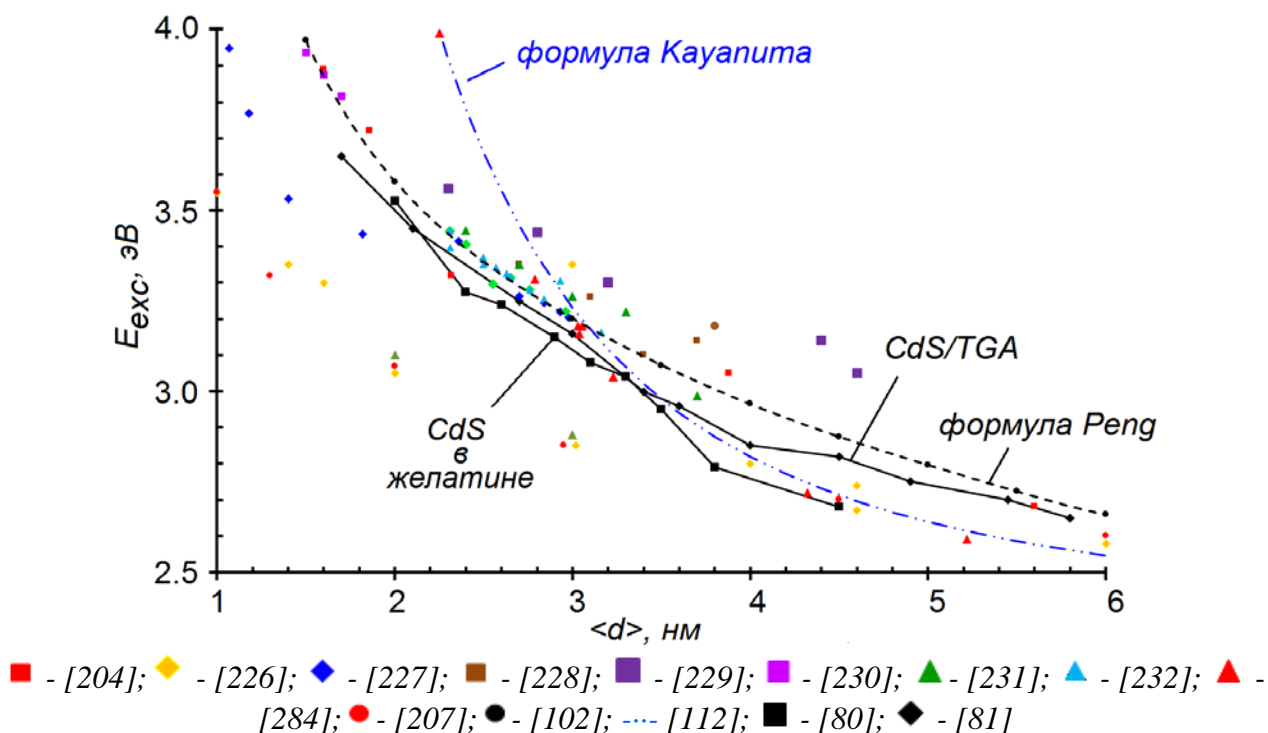


Рисунок 1.27 – Размерная зависимость энергии экситонного перехода в поглощении коллоидных КТ CdS

Рассмотрим особенности размерного эффекта в спектрах оптического поглощения образцов коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ различного среднего размера, представленных на рисунке 1.28. Аналогично случаю спектров

поглощения для коллоидных КТ CdS наблюдаются широкие полосы, характерные для полупроводниковых КТ, обладающие особенностью в области от 3.21 до 3.92 эВ. Для всех синтезированных образцов положение полосы экситонного поглощения оказывается сдвинутым в коротковолновую сторону относительно положения края поглощения массивного кристалла $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, значение ширины запрещённой зоны которого оценено в 2.95-3.05 эВ [233].

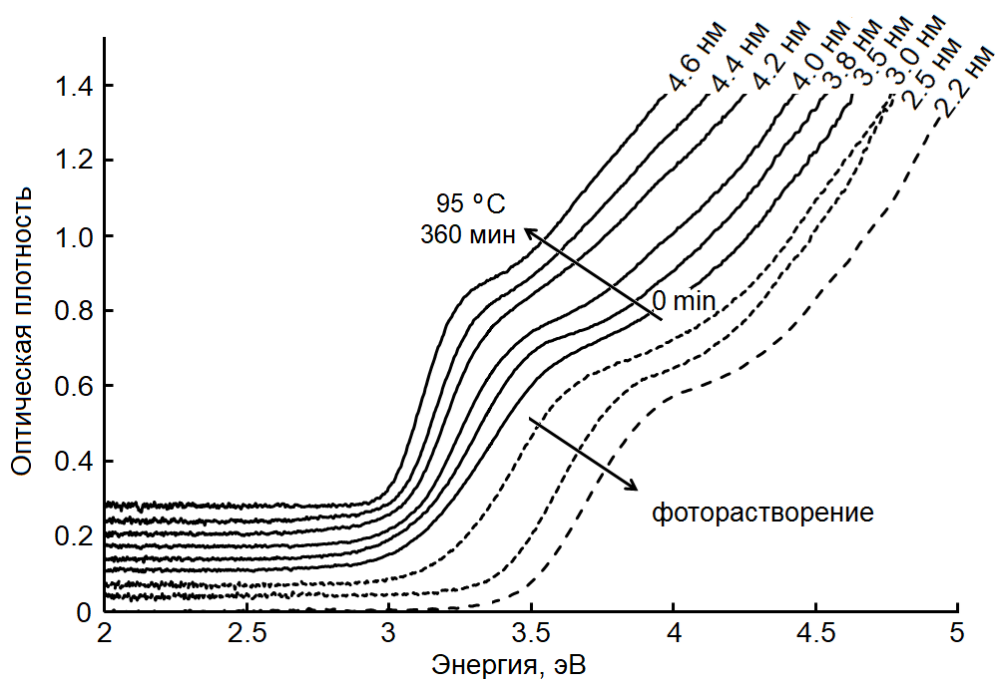


Рисунок 1.28 – Размерная зависимость энергии экситонного перехода в поглощении коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$

Средние размеры КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$, представленные также на рисунке 1.28, определены из анализа ПЭМ изображений. Образцы коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ средними размерами от 4.0 до 4.6 нм получены по мере выдерживания коллоидного раствора при температуре 95 °C. Образцы коллоидных КТ средним размером 3.0 2.5 и 2.2 нм получены фототравлением коллоидного раствора со средним размером нанокристаллов около 3.5 нм. Таким образом, разработанная нами методика фототравления позволила расширить диапазон размеров синтезированных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ до 2.2-4.6 нм.

Размерная зависимость максимума полосы экситонного поглощения, построенная для набора образцов коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ в диапазоне размеров 2-5 нм, представлена на рисунке 1.29. Также представлена теоретическая зависимость, построенная по формуле Кауанима (1.4) со следующими параметрами: $\Delta E = \hbar\omega - E_g$ для монокристалла $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$

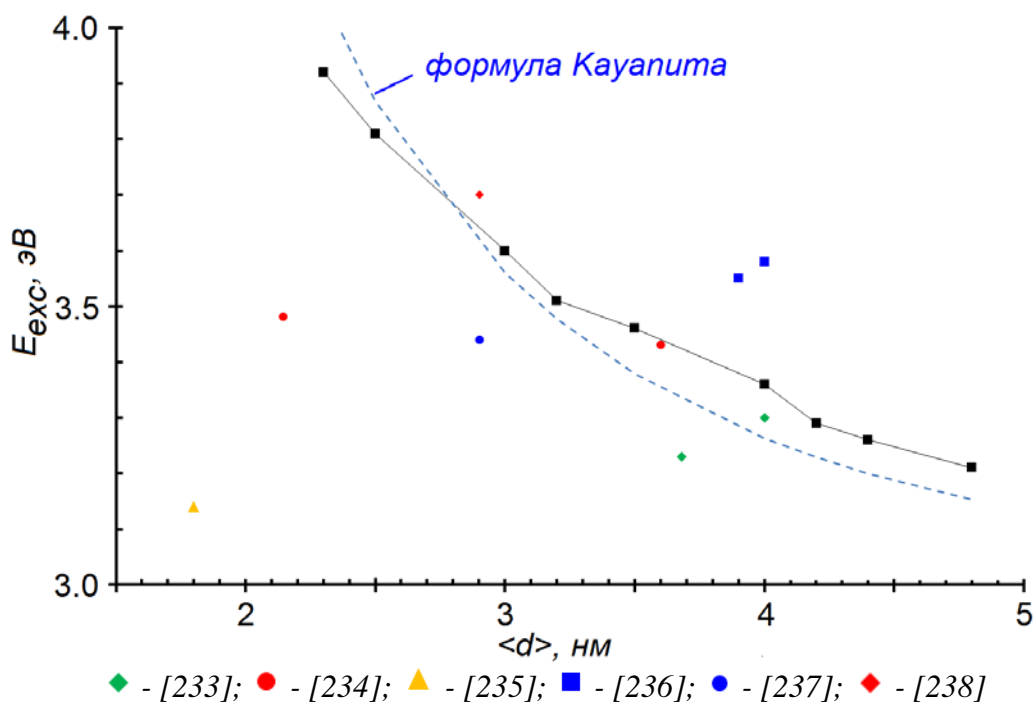


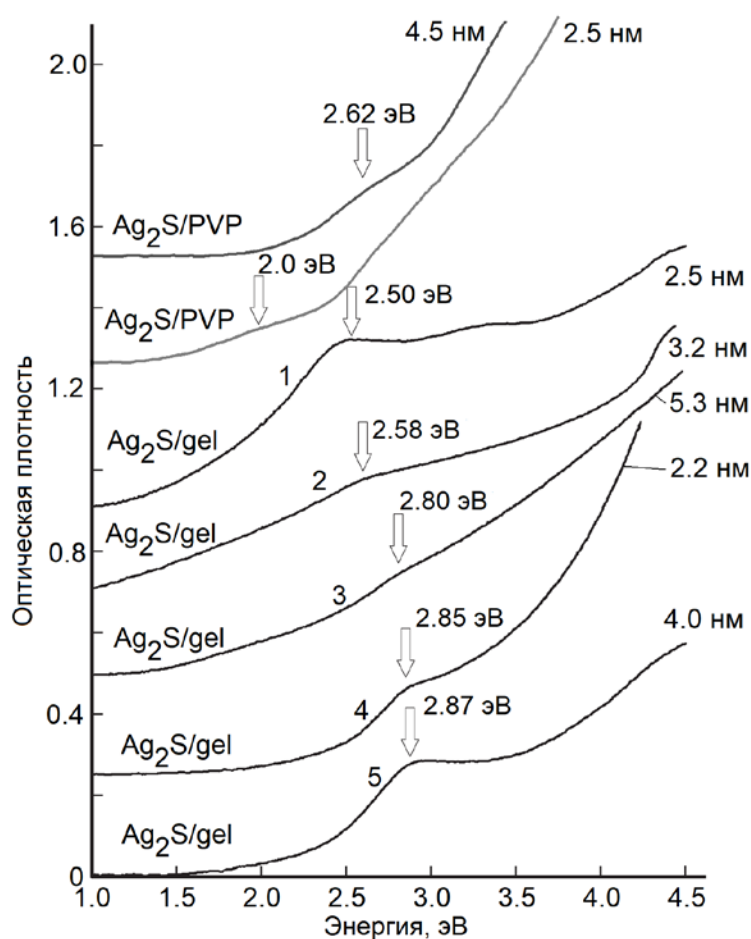
Рисунок 1.29 – Размерная зависимость энергии экситонного перехода в поглощении коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$

$E_g = 3.0$ эВ, R – радиус КТ, $m_e^* = 0.24 \cdot m_0$ и $m_h^* = 1.68 \cdot m_0$ – эффективные массы электрона и дырки, соответственно, $\epsilon = 5.5$ – диэлектрическая восприимчивость $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$.

1.3.2 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения коллоидных КТ Ag_2S [85-89]

Выполним аналогичное случаю КТ CdS рассмотрение размерного эффекта в спектрах оптического поглощения для коллоидных КТ Ag_2S , диспергированных в желатине и покрытых тиокарбонowymi кислотами (TGA, 2-MPA, cyst). На рисунке 1.30 представлены УФ-видимые спектры поглощения исследуемых образцов коллоидных КТ Ag_2S/gel и КТ Ag_2S/PVP с указанием размеров, определённых по данным ПЭМ. Спектральные полосы для всех из исследованных образцов имеют большую ширину и обнаруживают особенность в области 2.0-2.9 эВ. Её появление связано с наиболее вероятным экситонным переходом в поглощении, характерным для КТ. Как отмечалось выше, отсутствие разрешённого максимума в полосе поглощения коллоидных КТ, по-видимому, обусловлено заметной дисперсией по размеру нанокристаллов в исследуемом

ансамбле [123,195,220]. Сделанное заключение подтверждается тем, что для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с наименьшим разбросом по размеру, подтвержденным с помощью ПЭМ (рисунок 1.20) средними размерами 2.07 нм, 1.88 нм и 1.87 нм, наблюдается более выраженная структура полосы поглощения, чем для образцов – 2.01 нм и 1.90 нм, имеющих большую дисперсность. К тому же, отсутствие четко выраженной структуры в спектрах поглощения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PVP}$ можно связать с влиянием примесного поглощения, вызванного переходами с участием уровней дефектов, край которого расположен с длинноволновой



указанные размеры КТ Ag_2S определены по микрофотографиям ПЭМ

Рисунок 1.30 – Спектры оптического поглощения образцов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PVP}$

стороны от полосы, обусловленной экситонными переходами в области от 2.0 эВ до 2.9 эВ (рисунок 1.30). Дефекты кристаллической структуры характерны для этого соединения, вследствие склонности сульфида серебра к нестехиометрии и имеют преимущественно серебряную природу [76,77,120]. Это заключение будет подтверждено в главе 2, при анализе фемтосекундной динамики наведённого поглощения. Кроме того, проявление примесного поглощения будет найдено

ниже в люминесцентных свойствах КТ Ag_2S по спектрам возбуждения люминесценции.

Следует также заметить, что отсутствие разрешённой полосы экситонного поглощения в некоторых работах связывают с особой электронной структурой Ag_2S или непрямозонностью массивного сульфида серебра с моноклинной решёткой [111]. Однако в работах [100,146,239] в спектрах оптического поглощения убедительно показано в некоторых случаях наличие разрешённой полосы экситонного поглощения с максимумом, а его отсутствие связывают с наличием высокой концентрации дефектов, примесное поглощение которыми размывает структуру спектра поглощения [146].

Значения энергии экситонного перехода в поглощении, полученные по положению минимума второй производной оптической плотности по энергии кванта излучения для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ для исследованных образцов оказались равными 2.50 эВ; 2.58 эВ; 2.80 эВ; 2.85 эВ; 2.87 эВ, для образцов со средними размерами 2.5, 3.2, 5.3, 2.2, и 4.0 нм, установленными по ПЭМ соответственно. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PVP}$ значения энергии экситонного перехода в поглощении, оказались равными 2.0 эВ и 2.62 эВ для образцов средними размерами 4.5 нм и 2.5 нм, соответственно.

Эти данные позволили оценить средние размеры КТ Ag_2S с использованием выражения Кауанума (1.4) [112] по синему смещению полосы поглощения в основное состояние экситона относительно края массивного Ag_2S с моноклинной решёткой со следующими параметрами: $\Delta E = \hbar\omega - E_g$, $E_g = 1.0$ эВ [125,126], $m_e^* = 0.22 \cdot m_0$ и $m_h^* = 1.096 \cdot m_0$ эффективные массы электрона и дырки соответственно [240], $\varepsilon = 5.95$ [240]. Вычисленные значения среднего размера КТ, а также полученные из ПЭМ представлены в таблице 1.1. Обнаружены заметные расхождения средних размеров КТ, установленных из спектров поглощения и ПЭМ изображений, при этом размеры, установленные по ПЭМ, превышают размеры, полученные из спектров поглощения [87].

Видно, что для образцов №3-5, средние размеры, установленные по ПЭМ, различаются более чем в 2 раза, а положения перегибов в спектрах поглощения практически одинаковы. Для образцов №1 и №4, наоборот, характерны практически одинаковые размеры по ПЭМ, и значительно различаются энергии экситонных переходов в спектрах поглощения.

Таблица 1.1 – Размеры КТ Ag_2S , оцененные с использованием выражения (1.4), ПЭМ изображений

Образец (размер ПЭМ, нм)	№1 (2.5)	№2 (3.2)	№3 (5.3)	№4 (2.2)	№5 (4.0)	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{PVP}$ (2.5)	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{PVP}$ (4.5)
Энергия экситонного перехода в поглощении, эВ	2.50	2.58	2.80	2.85	2.87	2.62	2.0
диаметр КТ по (1.4), нм	2.07	2.01	1.90	1.88	1.87	1.54	1.86
диаметр КТ, из ПЭМ - изображений	2.5	3.2	5.3	2.2	4.0	2.5	4.5

Обнаруженные расхождения обусловлены сложным строением КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$. На нанокристаллическом ядре присутствуют оболочки из комплексов желатинины и серебра. Эти оболочки и приводят к расхождению в определении размера КТ по ПЭМ и спектру оптического поглощения. В такой структуре электроны и дырки испытывают конфинмент в кристаллическом ядре и его размеры определяют энергию экситонного перехода в поглощении. Если учесть толщину обнаруженной оболочки КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$, то экспериментальные точки на размерной зависимости (рисунок 1.31) сместятся к теоретической кривой. Именно это несоответствие приводит к противоречиям между размерами КТ и оптическими свойствами, наблюдаемым и другими авторами [53,101,123,126,180,220,221,240].

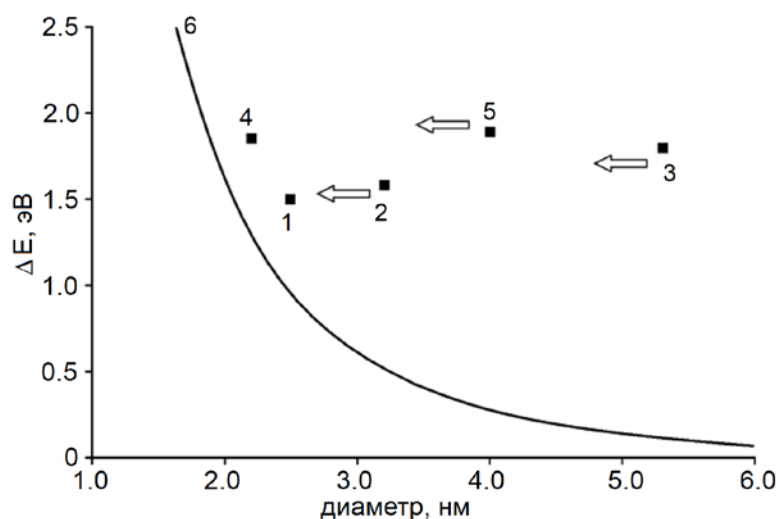


Рисунок 1.31 – Размерная зависимость $\Delta E = \hbar\omega - E_g$ для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$. Номера точек 1-5 соответствуют номерам образцов, 6 – кривая, рассчитанная по выражению (1.4)

Для коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$ в спектрах оптического поглощения также обнаружены проявления размерного эффекта (рисунок 1.32). Положение полосы, связанной с оптическим экситонным переходом в поглощении, как и в предыдущем случае заметно превышало ширину запрещенной зоны для массивных кристаллов Ag_2S с моноклинной кристаллической решёткой (1.0 эВ). В случае КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, полученных с использованием дополнительного источника серы Na_2S или с использованием TGA в качестве прекурсора серы, подтверждено предположение о том, что наличие четкого максимума в спектре обусловлено наиболее вероятными экситонными переходами в оптическом поглощении при малой дисперсии КТ по размерам. При использовании TGA в качестве прекурсора серы достигали дисперсии КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.0 нм) по размеру 7-10 %, а в спектре оптического поглощения наблюдали разрешенный пик при 2.1 эВ. Кроме того, оказалось, что структура края полосы, обусловленная наиболее вероятным экситонным переходом, характерна для ансамблей КТ, обнаруживается для дисперсии КТ по размеру ниже 40%. Действительно, характерная особенность вблизи наиболее вероятного экситонного перехода для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ расположена около 3.10 эВ, 2.29 эВ, 1.90 эВ, 1.81 эВ, 1.65 эВ и 1.55 эВ для серии образцов средними размерами 1.7 нм, 2.2 нм, 2.5 нм, 2.8 нм, 2.9 нм, 3.1 нм, соответственно, при дисперсии в образцах до 25 %. Полоса наиболее вероятного экситонного перехода в поглощении для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ была расположена вблизи 2.30 эВ и 1.85 эВ для ансамблей размерами 2.0 и 2.5 нм. В случае КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$ она же располагалась вблизи 1.9 эВ и 1.8 эВ для КТ размерами 2.1 нм и 2.5 нм, и вблизи 1.8-1.6 эВ - для смеси частиц размерами 2.5 нм и 3.5 нм.

Значения энергий оптических переходов в поглощении для исследуемых КТ Ag_2S , покрытых 2-MPA и cys, а также их средние размеры представлены в таблице 1.2. Таким образом, показано, что величина размерного эффекта в спектрах оптического поглощения лежит в пределах 0.45-2.0 эВ для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$; 0.75-1.10 эВ – для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$; 0.5-0.8 эВ – для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$. Другими словами, особенности, обусловленные экситонным поглощением, для многих образцов проявляются четко и расположены в области от 1.55 до 3.10 эВ.

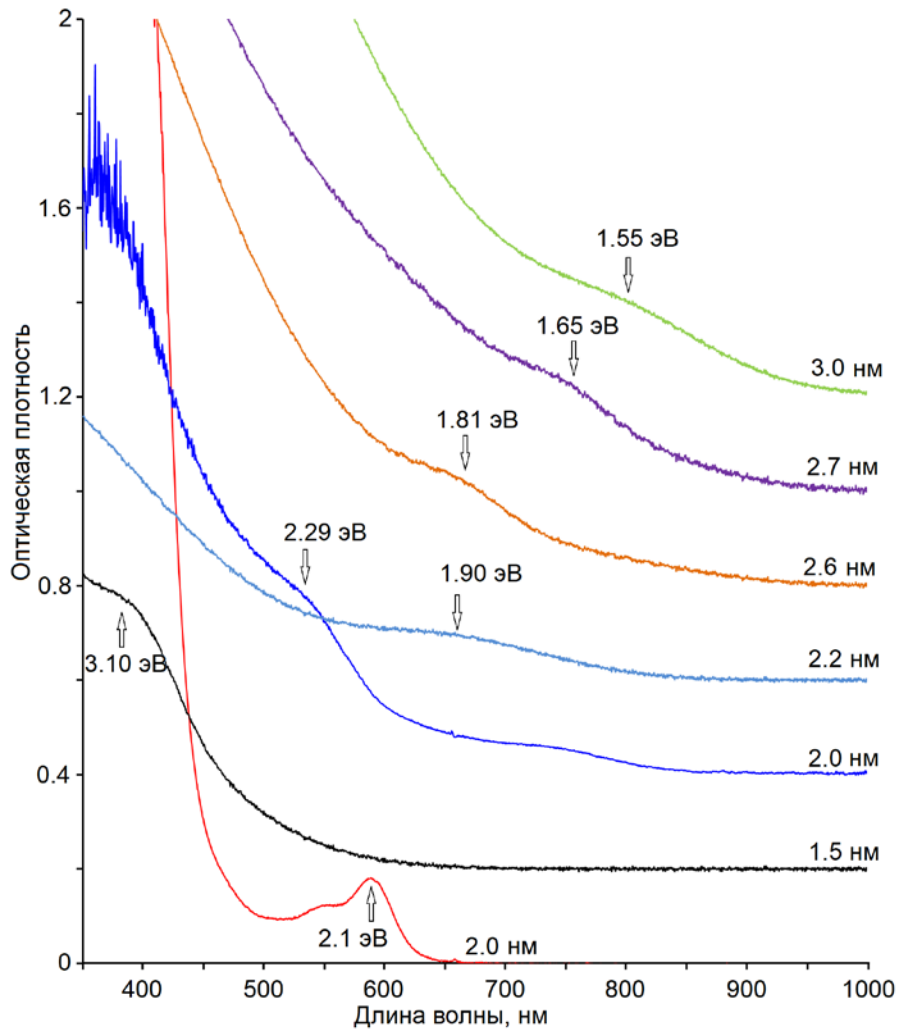


Рисунок 1.32 – Спектры поглощения коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ различных средних размеров. Размеры КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ определены по микрофотографиям ПЭМ

На рисунке 1.33 выполнено сопоставление размерного эффекта в поглощении для максимума полосы всех исследуемых образцов коллоидных КТ Ag_2S , покрытых тиокарбоновыми кислотами, с известными в литературе данными. На этом же рисунке представлена теоретическая зависимость (1.4): $\Delta E = \hbar\omega - E_g$, $E_g = 1$ эВ [123,124], $m_e^* = 0.42 \cdot m_0$ и $m_h^* = 0.81 \cdot m_0$ эффективные массы электрона и дырки соответственно [124], $\varepsilon = 5.95$ [240]. Следует отметить работу [124], в которой на основе экспериментальных данных о среднем размере КТ Ag_2S , полученных по данным ПЭМ, построена эмпирическая зависимость энергии экситонного перехода в поглощении от размера КТ:

$$E_{exc}(\text{эВ}) = 4.8366 \cdot d^{2.1525}(\text{нм}) - 0.0959. \quad (1.19)$$

Таблица 1.2 – Энергия максимума полосы экситонного поглощения для КТ Ag₂S, покрытых 2-МРА и cys

образец	Ag ₂ S/2-МРА			Ag ₂ S/cys			Ag ₂ S/ PVP	
$\hbar\omega_{abs}^{exp}$	2.43	1.95	1.72	2.39	2.00	1.68	2.43	1.62
Размер ПЭМ	1.8	2.1	2.55	1.8	2.1	2.5	1.95	2.96

В отличие от КТ Ag₂S/gel для синтезированных образцов коллоидных КТ Ag₂S, покрытых молекулами тиокарбоновых кислот, размерный эффект в оптическом поглощении находится в хорошем согласии с данными работ [100,124,125,127,131,146,220,240-244] (рисунок 1.33). Таким образом, результаты оценок средних размеров свидетельствуют о том, что реализованные нами приёмы синтеза коллоидных КТ Ag₂S в различных стабилизаторах, обеспечивают формирование наночастиц размером, близким боровскому диаметру экситона

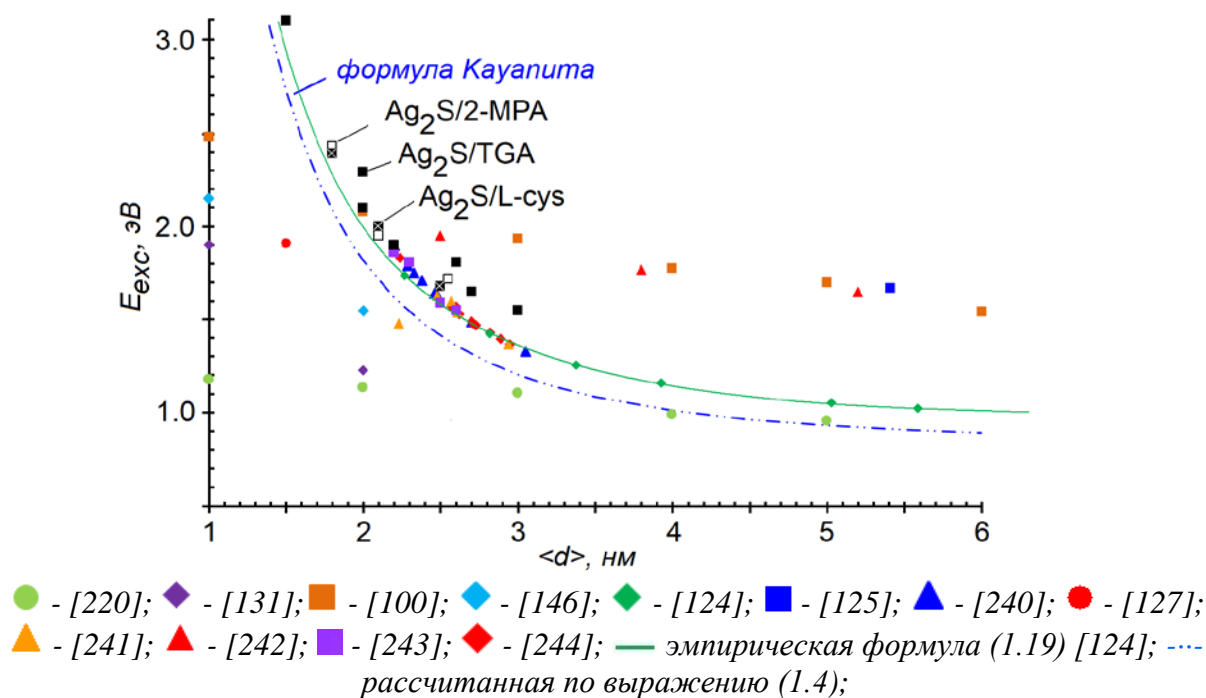


Рисунок 1.33 – Размерная зависимость $\Delta E = \hbar\omega - E_g$ для КТ Ag₂S

Ванье-Мотта (2.3 нм) [101]. При этом отклонение размеров в случае КТ Ag₂S/gel, оцененных по ПЭМ, от размеров, полученных с помощью формулы (1.4) из экспериментальных значений энергии экситонного перехода в поглощении, определяется формированием аморфной оболочки из продуктов синтеза на интерфейсе КТ.

1.4 Механизмы размерно-зависимой люминесценции коллоидных КТ CdS и Ag₂S [80-89]

На основании результатов анализа размерного эффекта в оптическом поглощении выполним обоснование размерного эффекта в спектрах люминесценции КТ CdS и Ag₂S.

1.4.1 Механизм размерно-зависимой люминесценции коллоидных КТ CdS [80-82]

При возбуждении УФ излучением все образцы КТ CdS/gel и CdS/TGA проявляли интенсивную люминесценцию от сине-зелёной ($d = 2.4$ нм – $\lambda = 500$ нм) до красной и ближней ИК области спектра ($d = 4.4$ нм – $\lambda = 700$ нм) и от $\lambda = 490$ нм ($d = 1.7$ нм) $\lambda = 710$ нм ($d = 5.8$ нм), соответственно (фото на рисунке 1.34). Спектры люминесценции коллоидных КТ CdS/gel и CdS/TGA содержали одну полосу с шириной на половине высоты (FWHM) ~ 0.8 эВ и 0.7 эВ, характеризующуюся значительным длинноволновым сдвигом максимума полосы люминесценции на величину около 1.0 эВ относительно максимума полосы экситонного перехода в поглощении (стоксов сдвиг).

Для анализа зависимости энергии кванта максимума спектра люминесценции от размера КТ (здесь и всюду далее), спектры люминесценции перестраивались в зависимость интенсивности от энергии кванта. Поскольку спектр люминесценции представляет собой спектральную плотность излучения, т.е.

$$I(\lambda) = \frac{dN}{d\lambda} \text{ или } I(\hbar\omega) = \frac{dN}{d(\hbar\omega)}, \quad (1.20)$$

то

$$I(\hbar\omega) = -\frac{dN}{d\lambda} \cdot \lambda^2 / const, \quad (1.21)$$

где dN – число фотонов люминесценции, приходящихся на единичный интервал длин волн или энергии кванта.

Максимумы полос люминесценции КТ CdS/gel, расположенные в области 1.8 - 2.3 эВ имеют значительный стоксов сдвиг (~ 1 эВ) и полуширину (~ 0.7 -

0.8 эВ). Эти полосы обусловлены излучательной рекомбинацией на уровнях структурно-примесных дефектов, поскольку для экситонной полосы люминесценции стоксов сдвиг не превышает 0.15 эВ. Спектры люминесценции испытывают размерный эффект, что проявляется в их коротковолновом смещении при уменьшении размера КТ CdS. При этом величину стоксова сдвига для исследуемых образцов КТ CdS/gel и CdS/TGA различных средних размеров сопоставляли с данными работ [54,55,204,207,227,228,231,284]. Найдено хорошее согласие, что указывает на единую природу центров люминесценции КТ CdS, синтезированных разными методами.

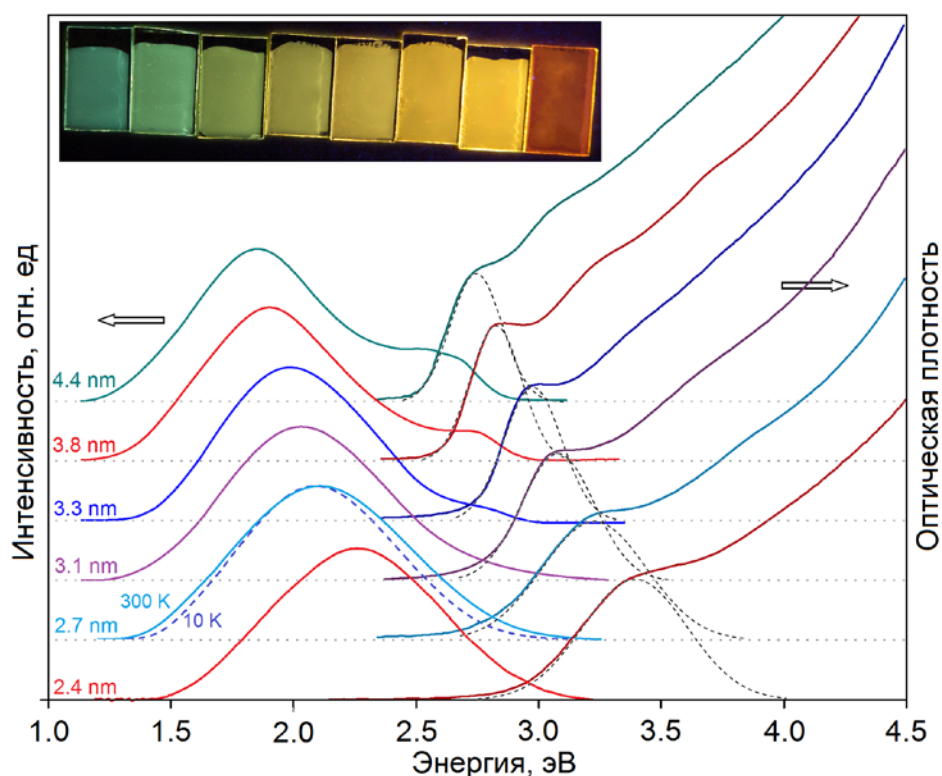


Рисунок 1.34 – Спектры поглощения, люминесценции и фотография люминесценции образцов коллоидных КТ CdS/gel

Необходимо отметить, что для КТ CdS/gel размером более 3.2 нм на коротковолновом краю полосы люминесценции возникает дополнительная полоса значительно меньшей интенсивности. Наиболее явно ее фиксировали в области 2.5-2.8 эВ для образцов КТ CdS средними размерами 3.8-4.4 нм. Стоксов сдвиг для неё составляет несколько десятков мэВ. По-видимому, эту полосу люминесценции можно отнести к экситонной люминесценции. Аналогичные полосы люминесценции также наблюдали и авторы других работ [104].

Ниже на рисунках 1.35-1.37 представлены закономерности, указывающие на то, что наблюдаемая люминесценция возникает по сложному механизму

рекомбинации на донорно-акцепторных парах. Этот механизм возникновения свечения в массивных CdS кристаллах неоднократно обсуждался.

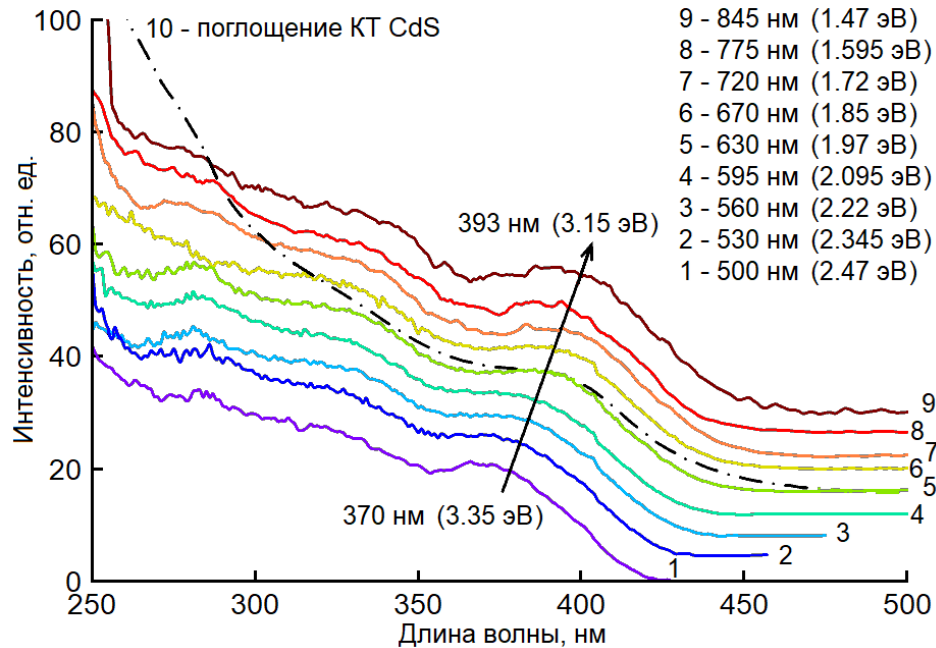


Рисунок 1.35 – Спектры возбуждения люминесценции для коллоидных КТ CdS

Одним из фактов, указывающих на ДАП излучательную рекомбинацию, это слабая зависимость (в пределах 3.35-3.15 эВ) от длины волны регистрации излучения люминесценции максимума полосы экситонного поглощения в спектрах возбуждения ансамбля КТ CdS (рисунок 1.35). Другими словами, стоксов сдвиг между максимумом полосы возбуждения люминесценции и энергией регистрируемых квантов при таких измерениях заметно изменяется. Для экситонной люминесценции стоксов сдвиг слабо зависит от размера и определяется расщеплением экситона в основном состоянии из-за кристаллического поля и эллиптичности КТ. Однако для рекомбинации на донорно-акцепторных парах (ДАП) стоксов сдвиг определяется еще и энергиями связи донора и акцептора (E_d , E_a) и, особенно, кулоновским слагаемым в выражении (1.22) для энергии кванта люминесценции на ДАП [245]:

$$\hbar\omega_{lum} = E_g - E_d - E_a + \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_d - \vec{r}_a|}, \quad (1.22)$$

где E_g – ширина запрещённой зоны для массивного полупроводника, или энергия экситона в поглощении для КТ, E_d и E_a энергии связи донора и акцептора, ε – диэлектрическая константа, $r_d - r_a$ расстояние между донором и акцептором.

Благодаря распределению доноров и акцепторов в КТ по расстоянию для

ансамбля КТ и распределению КТ по размерам, КТ разного размера излучают на одинаковой длине волны. Это обеспечивает слабое изменение положения максимума полос спектра возбуждения люминесценции (0.2 эВ), в то время как энергия регистрируемого кванта люминесценции изменяется заметно (1.0 эВ).

Следующий ключевой экспериментальный факт, указывающий на ДАП излучательную рекомбинацию, – длинноволновый сдвиг максимума полосы люминесценции при затухании люминесценции КТ CdS в наносекундном интервале времен (рисунок 1.36). На рисунке 1.37 представлено затухание люминесценции КТ CdS/gel диаметром 2.7 нм в полосе люминесценции с максимумом при 2.1 эВ на разных длинах волн регистрации люминесценции. Все кривые затухания люминесценции описываются неэкспоненциальным законом затухания. Наибольшей энергией кванта люминесценции обладают переходы в ДАП КТ CdS, с наименьшими расстояниями между Д и А. Для них вероятность рекомбинации выше, и они дают свечение на начальном этапе затухания. По мере затухания люминесценции остаются невысвеченными только удалённые ДАП, что и приводит к длинноволновому смещению полосы люминесценции при затухании. Кроме того, обнаружено замедление затухания люминесценции в максимуме полосы испускания при увеличении среднего размера КТ в образце, что также подтверждает механизм ДАП излучательной рекомбинации, поскольку среднее расстояние между донором и акцептором тем больше, чем больше КТ, и, соответственно должно наблюдаться замедление затухания люминесценции [81].

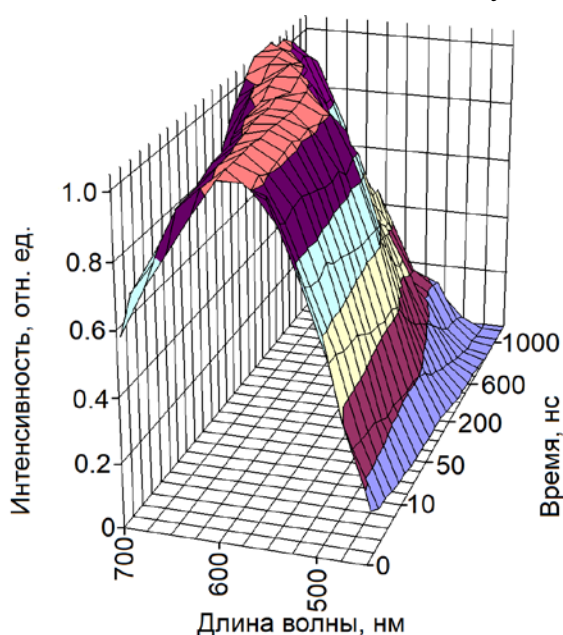


Рисунок 1.36 – Нормированные на единицу мгновенные спектры люминесценции после импульсного возбуждения

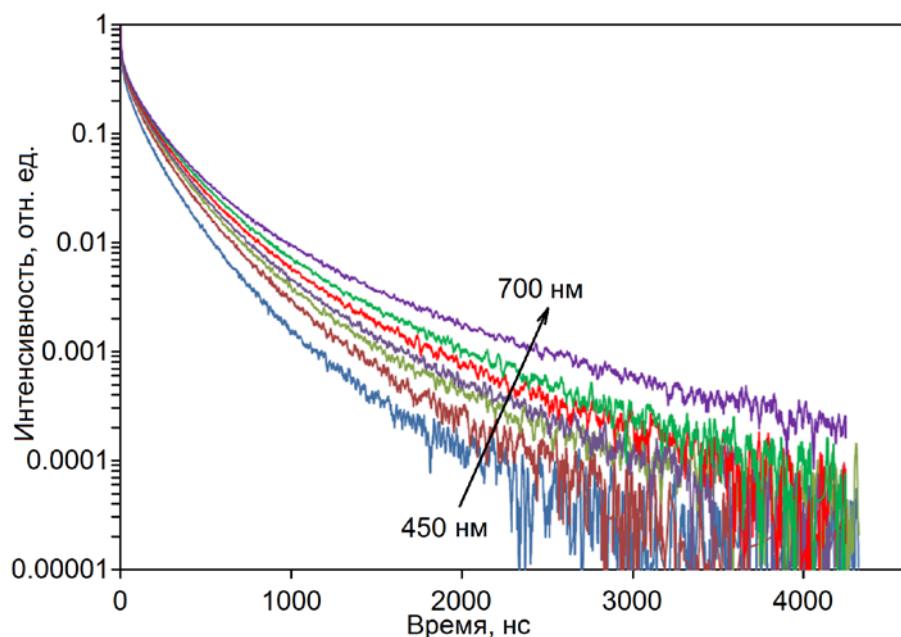


Рисунок 1.37 – Кривые затухания люминесценции для образца коллоидных КТ CdS со средним размером 2.7 нм, записанные на разных длинах волн

Вместе с тем замедление затухания люминесценции по мере продвижения к длинным волнам, также возможно вследствие обмена электронным возбуждением между центрами свечения соседних квантовых точек от мелких к более крупным на что указывалось в работе [246]. Основным фактором, определяющим перенос между КТ, является среднее расстояние между ними. Кривые затухания люминесценции в максимуме полосы для образцов КТ CdS диаметром 2.7 нм для обычного и разбавленного в 3 и 10 раз (соответствует средним расстояниям, оцененным из наполняемости полимера, 11.5 нм, 16.5 нм и 24.8 нм) оказались идентичны друг другу. Поэтому переносом энергии между КТ, можно пренебречь и длинноволновый сдвиг полосы люминесценции по мере затухания определяется ДАП механизмом излучательной рекомбинации в КТ CdS.

Исходя из модели донорно-акцепторной люминесценции КТ CdS, оценим влияние дисперсии нанокристаллов по размеру на полуширину спектра люминесценции для равномерно распределенных доноров и акцепторов в объеме КТ CdS. В модели выбрано равномерное распределение двух частиц в объеме шара. Функция распределения донора и акцептора в шаре дается выражением [247]:

$$\Omega\left(\frac{r}{d}\right) = 12\left(\frac{r}{d}\right)^2\left(1 - \frac{r}{d}\right)^2\left(2 + \frac{r}{d}\right), \quad (1.23)$$

где d – диаметр шара, r – расстояние между донором и акцептором.

Энергия кулоновского взаимодействия донора и акцептора в водородоподобной модели для КТ заданного размера дается выражением:

$$E_Q = \frac{e^2}{\varepsilon r_{da}}, \quad (1.24)$$

где $r_{da} = |r_d - r_a|$ - расстояния между донором и акцептором, где $\varepsilon = 5.5$ - диэлектрическая проницаемость КТ [207].

После замены переменных с учетом (1.24) плотность вероятности обнаружить донор и акцептор с энергией кулоновского взаимодействия E_Q на расстоянии r_{da} внутри шара примет вид:

$$\Omega(E_Q, D) = 12 \left(\frac{e^2}{\varepsilon \cdot E_Q \cdot D} \right)^2 \left(1 - \frac{e^2}{\varepsilon \cdot E_Q \cdot D} \right)^2 \left(2 + \frac{e^2}{\varepsilon \cdot E_Q \cdot D} \right), \quad (1.25)$$

где D - диаметр КТ CdS.

Зависимости плотности вероятности нахождения донора и акцептора от энергии кулоновского взаимодействия E_Q при их равномерном распределении внутри КТ в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 5.5$ приведены на рисунке 1.38 для КТ размерами 2.5, 3.0 и 3.5 нм. Их полуширины составили 129, 108 и 91 мэВ, соответственно. По сути, эти зависимости отражают форму и полуширину спектра люминесценции КТ одного размера. Наблюдаемая в эксперименте полуширина спектра люминесценции значительно больше и составляет величину 0.8-1.0 эВ.

На основе размерной зависимости максимума спектров люминесценции $E_{lum}(D) + E_Q(D)$, полученной путём аппроксимации экспериментальной зависимости максимума полосы люминесценции от размера КТ CdS и с учётом выражения (1.25) восстанавливали спектр люминесценции ансамблей КТ. С учётом распределения нанокристаллов по размеру $f(D)$, полученного из микрофотографий ПЭМ:

$$I_{люм}(\hbar\omega) \sim \int f(D) \cdot E_{люм}^{эксн}(D) \cdot \Omega(E_Q, D) \cdot dD, \quad (1.26)$$

Оказалось, что теоретические полуширины спектров люминесценции (0.45, 0.42 и 0.33 эВ) меньше экспериментальных на величину порядка 0.4 эВ (рисунок 1.39). Для сравнения было использовано нормальное распределение КТ

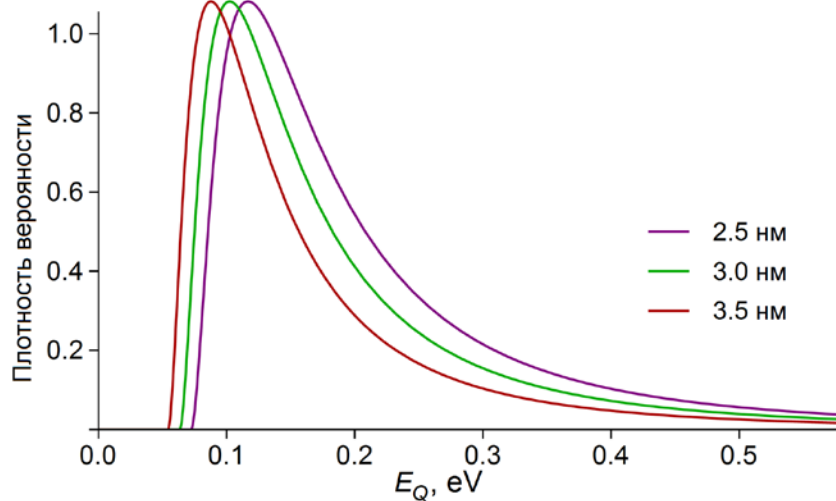


Рисунок 1.38 – Плотность вероятности нахождения донора и акцептора от энергии кулоновского взаимодействия E_Q при равномерном распределении внутри КТ

по размеру. Однако, даже в этом случае расхождение между теорией и экспериментом в значении полуширины спектра люминесценции более 40-50 % (рисунок 1.39), что указывает на распределение уровней донора и акцептора по энергии относительно уровней размерного квантования КТ CdS.

Следует заметить также и отсутствие значительного вклада в уширение фотолюминесценции температурных эффектов. Для КТ CdS средним диаметром 2.7 нм спектр люминесценции, измеренный при 10 К имеет полуширину 0.74 эВ, в то время как при 300 К около 0.81 эВ.

Таким образом, форма спектра люминесценции обусловлена как механизмом люминесценции – рекомбинация ДАП, так и размерной зависимостью с учётом распределения КТ по размерам в образце. Заметный вклад в формирование контура спектра люминесценции также вносит распределение донора и акцептора по энергии. Вместе с тем модель излучательной рекомбинации на ДАП с высокой достоверностью описывает длинноволновое смещение спектра люминесценции при затухании свечения, а также изменение времени жизни люминесценции при сканировании по спектру свечения образца КТ CdS, имеющих дисперсию по размеру.

Несоответствие между теоретической и экспериментальной полушириной спектра свечения позволяет заключить, что есть физические причины, которые вызывают изменение энергетического положения донора и акцептора по глубине для КТ одного размера, что приводит к увеличению полуширины спектра люминесценции. Одной из таких причин является зависимость положения

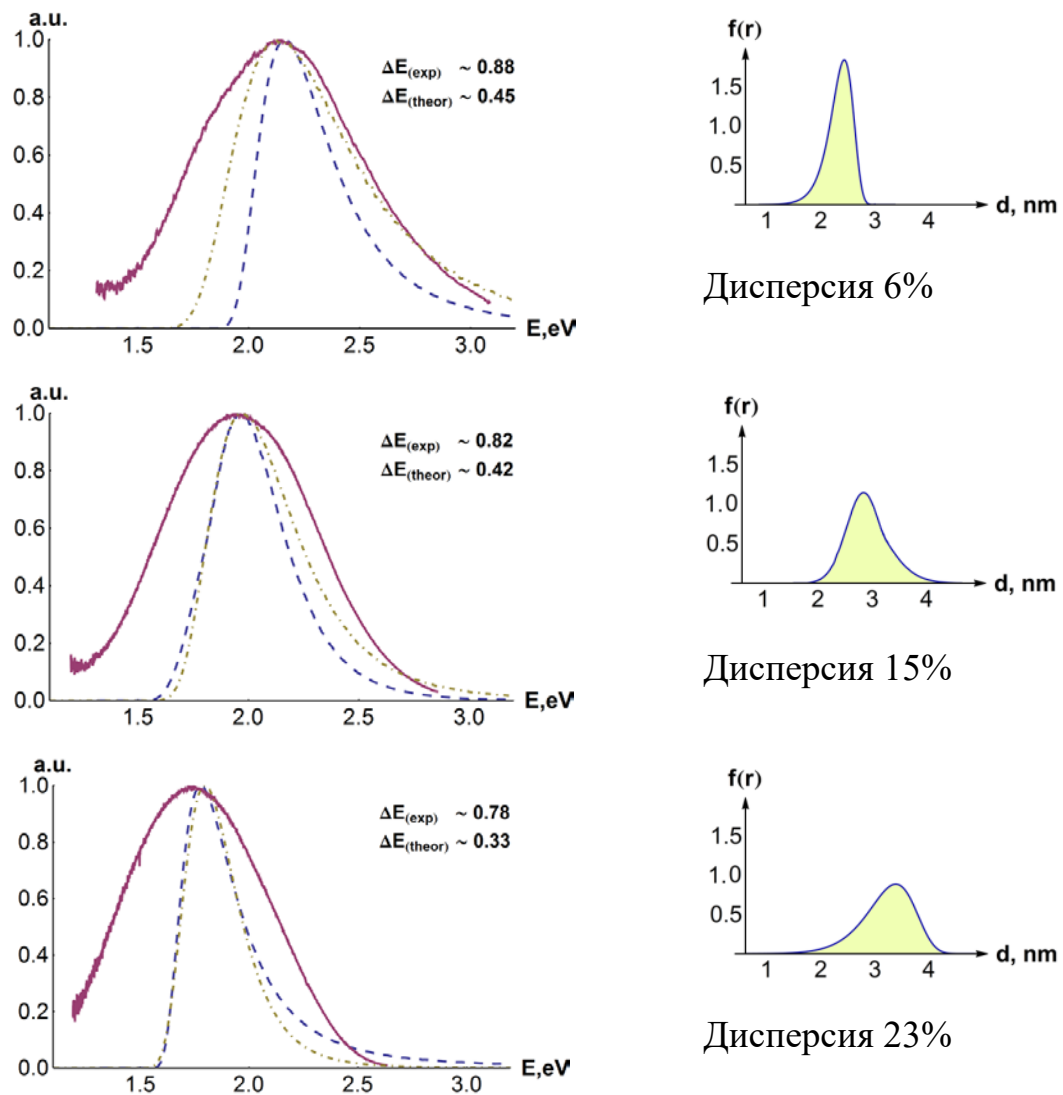


Рисунок 1.39 – Спектры люминесценции КТ CdS: экспериментальные (сплошная линия), теоретические – для асимметричного (пунктирная линия) и нормального (штрих-пунктирная линия) распределений нанокристаллов по размеру

энергии уровня донора и акцептора от их геометрического расположения в КТ, на что указывалось в ряде работ [104]. Однако такой учет при рассмотрении размерного эффекта в спектре фотолюминесценции КТ CdS не выполнен и требует решения сложной задачи расчета зависимости уровней энергий донора и акцептора от их геометрического расположения в КТ.

Далее обратим внимание на некоторые кинетические особенности рекомбинации на ДАП в КТ CdS. Оценка скорости затухания люминесценции для КТ CdS средним размером 2.7 нм осуществлена с учетом дисперсии по размерам наночастиц в образце. Положим, что скорость затухания люминесценции при сканировании по спектру обусловлена вкладом от КТ преимущественно одного размера. Вероятность рекомбинации в ДАП, для которой D (донор) – мелкая

водородоподобная электронная ловушка, A (акцептор) – глубокая дырочная ловушка, волновая функция которой представляется дельта-функцией, будет [245]:

$$W(r) = W_0 \cdot \exp[-2r/a_B], \quad (1.27)$$

где W_0 – не зависит от r расстояния между донором и акцептором, и определяется типом полупроводника, a_B – боровский радиус донора. Для донора, глубиной 0.12 эВ [55] получим

$$a_B = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e E_d}} = 1.8 \text{ нм}. \quad (1.28)$$

Для случая равномерно распределённых донора и акцептора внутри КТ максимально вероятное расстояние между донором и акцептором будет

$$r_{DA} \approx 0.68 \cdot D, \quad (1.29)$$

где D – диаметр КТ.

Восстановленная по экспериментально измеренной размерная зависимость максимума спектров люминесценции позволяет связать диаметр КТ CdS и энергию кванта люминесценции.

$$D(\text{nm}) = \sqrt{\frac{4.86}{\hbar\omega_{lum}(\text{eV}) - 1.392}}. \quad (1.30)$$

Тогда для скорости рекомбинации получим

$$W(r) = W_0 \cdot \exp\left[\frac{1.36\sqrt{2m_e E_d}}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{4.86}{\hbar\omega_{lum} - 1.392}}\right]. \quad (1.31)$$

Для сравнения полученной зависимости с экспериментально наблюдаемой, находили среднее время затухания люминесценции,

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i a_i \tau_i}{\sum_i a_i} \text{ при } I = \sum_i a_i \cdot \exp(-t/\tau_i). \quad (1.32)$$

Экспериментальные данные и теоретические данные приведены в таблице 1.3, из которой видно удовлетворительное согласие эмпирических и оценочных данных. Некоторые различия между теоретически рассчитанном времени затухания и его экспериментальными значениями, по-видимому, могут быть обусловлены учётом в теоретической модели только одного донора и акцептора в каждой КТ. Вместе с тем представленная статистическая модель и проведённые рассуждения, выполненные в рамках излучательной рекомбинации на ДАП, с высокой достоверностью описывают изменение постоянной времени

затухания люминесценции при сканировании по спектру свечения.

Таблица 1.3 – Результаты оценки скорости рекомбинации при сканировании по спектру по (1.31) и среднего времени жизни люминесценции (1.32).

	500 нм	550 нм	575 нм	600 нм	625 нм	650 нм	700 нм
	2.48эВ	2.25эВ	2.16эВ	2.07эВ	1.98эВ	1.91эВ	1.77эВ
$\langle \tau \rangle$, нс	25.4	39.7	44.9	51.9	52.0	59.4	63.5
Теор.	$4.93/W_0$	$6.01/W_0$	$6.71/W_0$	$7.59/W_0$	$8.71/W_0$	$10.17/W_0$	$14.9/W_0$

W_0 – обычно порядка 10^8 сек^{-1} [245].

В пользу представленного обоснования механизма люминесценции в КТ CdS отметим, что приведенная на рисунке 1.40 размерная зависимость энергии максимума полосы люминесценции не противоречит модели рекомбинации на ДАП. Эта зависимость наиболее близка к размерной зависимости энергии

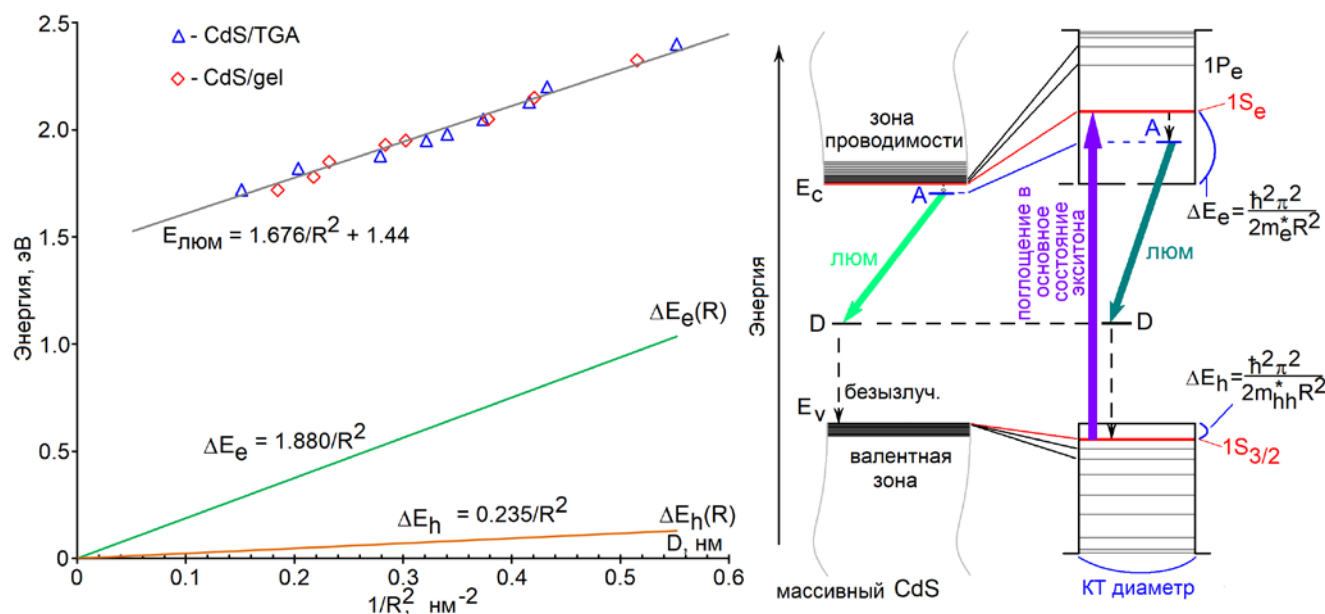


Рисунок 1.40 – Размерная зависимость положения максимума полосы люминесценции для коллоидных КТ CdS/TGA и CdS/gel и Энергетическая диаграмма, поясняющая размерный

электрона в состоянии проводимости. Однако обе эти зависимости имеют несколько разный наклон в координатах $E(R^{-2})$, что обусловлено вкладом в размерную зависимость люминесценции размерного эффекта для локализованных электрона и дырки. Таким образом, полученные результаты указывают на

донорно-акцепторный механизм люминесценции в КТ CdS. Строгое рассмотрение деталей возникновения рекомбинации на ДАП требует учета распределения доноров и акцепторов по глубине залегания состояний в пределах эффективной запрещенной зоны. При этом следует учесть влияние конфайнмента как на мелкий донор (слабосвязанный электрон), так и на глубокий акцептор (сильно связанная дырка). В заключение на рисунке 1.41 представлены результаты сопоставления полученных в эксперименте и известных из литературы данных о размерной зависимости энергии максимума полосы люминесценции коллоидных КТ CdS, демонстрирующие их удовлетворительное согласие.

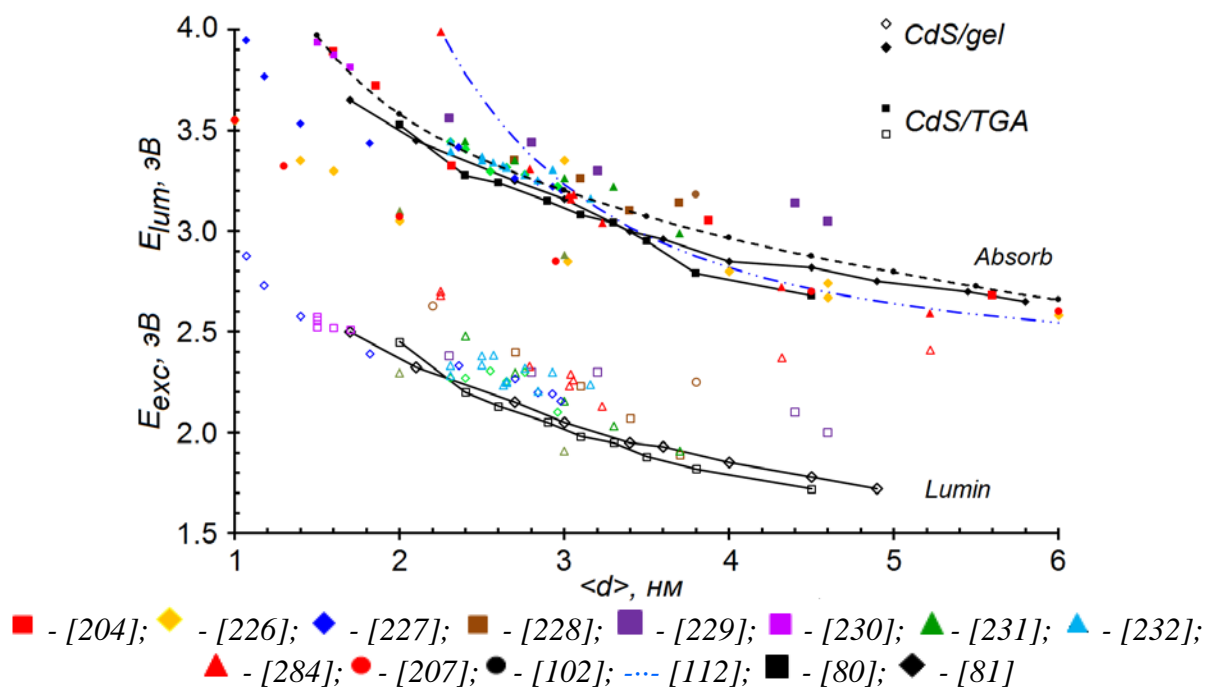


Рисунок 1.41 – Размерная зависимость энергии экситонного поглощения и максимума полосы люминесценции коллоидных КТ CdS. Заполненными маркерами представлены максимумы полос поглощения, пустыми маркерами – максимумы спектров люминесценции

1.4.2 Механизм размерно-зависимой люминесценции коллоидных КТ Ag₂S [84-89]

Для коллоидных КТ Ag₂S к настоящему времени отсутствует однозначное понимание размерного эффекта в спектрах люминесценции, природе стоксова сдвига, тонкой структуры края поглощения. Для КТ Ag₂S, покрытых меркаптокислотами, в частности, тиогликолевой кислотой, проанализирован размерный эффект для экситонной люминесценции [100,146,248,249]. Исследования размерного эффекта для рекомбинационного свечения в области 800-1000 нм до

начала данной работы отсутствовали.

При возбуждении образцов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ излучением с длиной волны из области собственного поглощения (< 450 нм), наблюдали люминесценцию в области 900-1400 нм (рисунок 1.42). Спектр люминесценции образца № 1 (спектры поглощения даны на рисунке 1.30) имеет две полосы с максимумами при 1085 и 1230 нм. Образцы № 3-5 содержат только одну полосу люминесценции, с максимумами около 1215, 1190 и 1255 нм, соответственно. Для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ стоксов сдвиг максимума полосы люминесценции относительно максимума полосы экситонного поглощения сильно зависит от среднего размера КТ в образце и составляет 1.1-1.9 эВ.

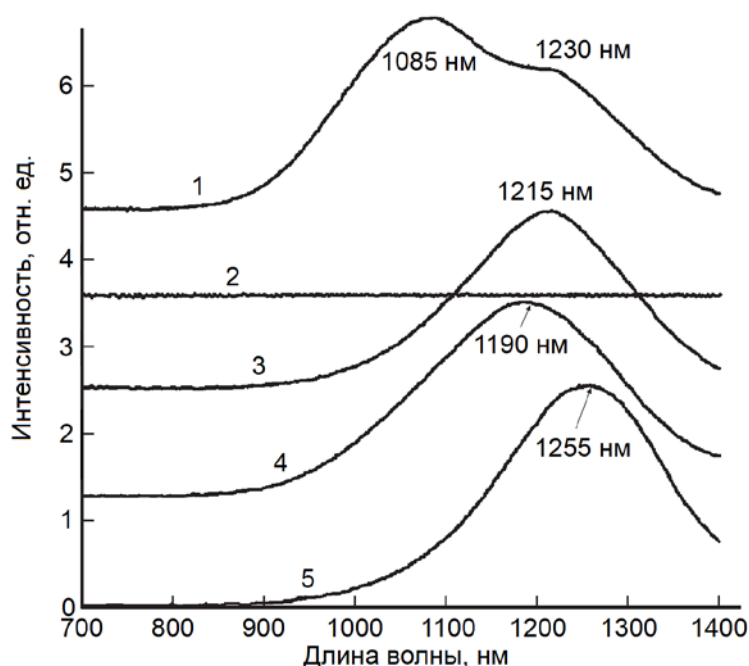


Рисунок 1.42 – Спектры люминесценции коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$

Значение стоксова сдвига более 1 эВ указывает на участие локализованных состояний, определяющих излучательную рекомбинацию, что неоднократно отмечалось в работах [53,126,195,220,250]. Отсутствие экситонной люминесценции образцов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ обусловлено конкуренцией быстрого захвата электронов или дырок дефектами с излучательной аннигиляцией экситона. Это свойственно нестехиометрическим коллоидным нанокристаллам, синтезированным методиками золь-гель синтеза в воде.

Несмотря на то, что энергия максимума полосы экситонного поглощения для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ при переходе от образца 1 к образцу 5 изменяется от 2.50 до 2.87 эВ (0.37 эВ), положение максимума полос люминесценции заключено в

пределах 1.14-0.98 эВ (0.16 эВ). Более наглядно рост величины стокова сдвига при уменьшении среднего размера КТ продемонстрирован для $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (рисунок 1.43). Так, при уменьшении среднего размера КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ от 1.7 нм до 3.0 нм максимум полосы экситонного поглощения сдвигается от 3.1 эВ к 1.55 эВ. При этом максимум полосы люминесценции смещается от 1.88 эВ к 1.24 эВ, а стоков сдвиг уменьшается от 1.22 эВ до 0.31.

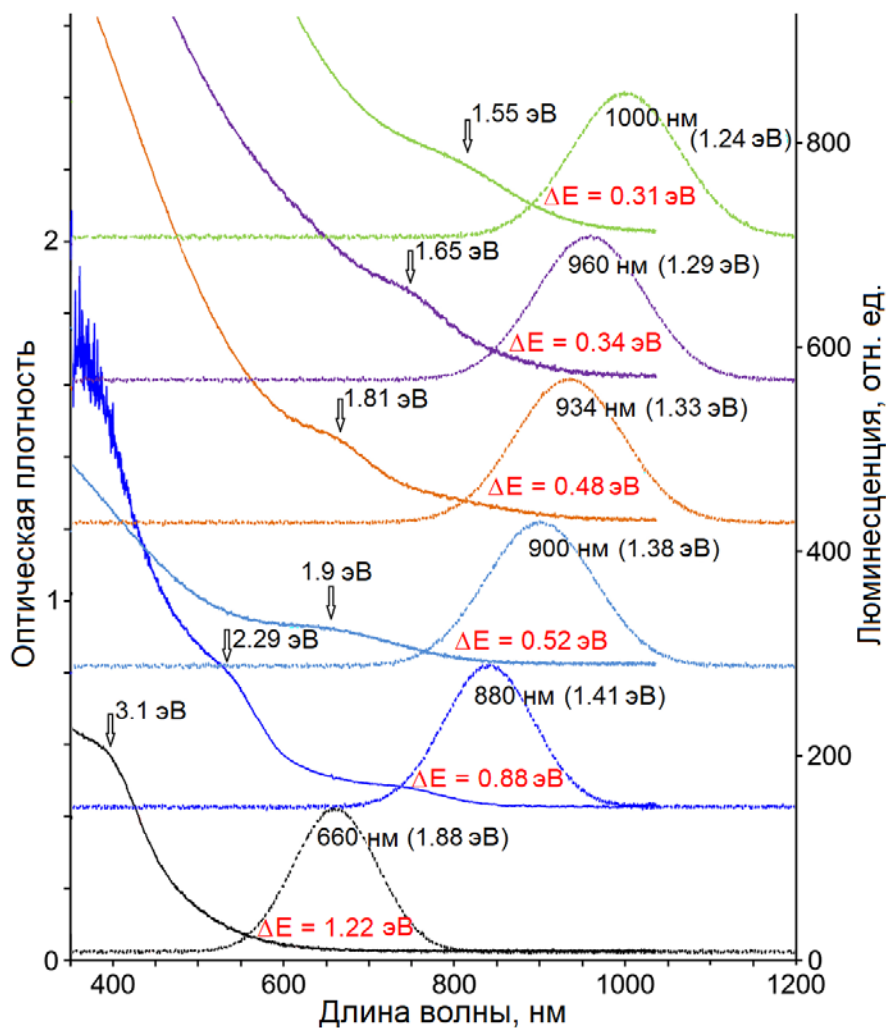


Рисунок 1.43 – Спектры поглощения и люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, ΔE – величина стокова сдвига

При анализе люминесцентных свойств КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ обнаружен ряд новых закономерностей. В частности, показана возможность изменения характера люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ от излучательной рекомбинации в области 660-1000 нм к экситонной люминесценции с максимумом при 620 нм при использовании в качестве прекурсора серы молекул TGA. Обнаружено, что увеличение концентрации атомов серы за счет внесения раствора сульфида натрия в раствор КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ при синтезе способствует формированию центров

ИК рекомбинационной люминесценции, а также подавлению экситонного свечения.

Формируемые люминесцентные свойства КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ демонстрируют также наличие в спектре возбуждения люминесценции существенно меньшей, чем в случае КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ длинноволновой области за полосой экситонного поглощения (рисунок 1.44). Этот факт также свидетельствует о возможности непосредственного возбуждения центра рекомбинационной люминесценции, минуя экситонное поглощение (рисунок 1.46). Это примесное поглощение, как будет показано в главе 2 и 6 также проявляется в динамике нестационарного поглощения и формировании нелинейно-оптического отклика накопительного характера.

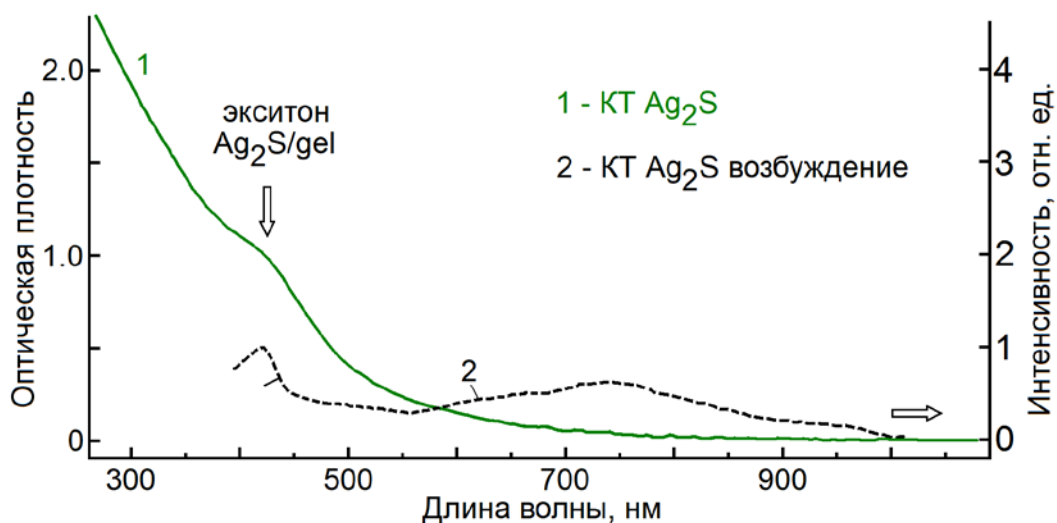


Рисунок 1.44 – Спектры поглощения и возбуждения ИК люминесценции коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ средним размером 1.6 нм

Размерные зависимости максимума полосы люминесценции получены также и для КТ Ag_2S , стабилизированных в *n*-поливинилпирролидоне, 2-МРА, сус. Максимум полосы люминесценции расположен около 750 нм для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PVP}$ средними размерами 2.5 нм и при 970 нм – для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PVP}$ размером 4.5 нм. Синтезированные в воде КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-МРА}$ люминесцируют в полосах с максимумами при 850 нм и 1050 нм для образцов со средними размерами КТ 2.0 и 2.5 нм соответственно. Полосы люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$ расположены около 750 нм и 800 нм для КТ размерами 2.1 нм и 2.5 нм соответственно [85].

Представленные спектрально-люминесцентные данные показывают заметное влияние поверхностного окружения нанокристаллов Ag_2S на люминесцентные свойства синтезируемых коллоидных растворов. Положение

максимумов полос ИК рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S для всей серии исследуемых образцов зависит не только от размера нанокристаллов, но от типа используемого пассиватора. Этот факт принципиально отличает люминесценцию КТ CdS и Ag_2S , а также свидетельствует о локализации центров рекомбинационной люминесценции на интерфейсах нанокристаллов. Изменение состояния интерфейсов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ сопровождается тушением экситонной люминесценции и возникновению рекомбинационного свечения. Сделан вывод, что рост концентрации ионов серы способствует формированию локализованных состояний центров рекомбинационной люминесценции, что сопровождается тушением экситонного свечения. К тому же при формировании core/shell КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ наблюдали значительное увеличение интенсивности пика люминесценции при 900 нм в 5 и 10 раз, а для $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{-MPA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$ – увеличение интенсивности пика при 800 нм в 5 и 2 раза, соответственно. При этом не возникает новых полос, практически не изменяется полуширина полосы исходной люминесценции. Эта закономерность указывает на уменьшение концентрации поверхностных дефектов, участвующих в безызлучательной рекомбинации, при формировании core/shell КТ.

Для обоснования механизма люминесценции КТ Ag_2S далее сопоставим размерный эффект в ИК люминесценции для разных образцов КТ Ag_2S , пассивированных тиокарбонными кислотами, gel и PVP. На рисунке 1.45 приведены экспериментально полученные размерные зависимости максимума полосы рекомбинационной люминесценции всех указанных образцов КТ Ag_2S . Для каждого из них эти зависимости представляют собой параллельные прямые в координатах $E(R^{-2})$. Оказалось, что размерный эффект в ИК люминесценции КТ Ag_2S значительно слабее, чем размерный эффект в оптическом поглощении.

Оценим размерный эффект для различных механизмов рекомбинационного свечения в рамках сильного конфайнмента. Для этого упростим формулу Brus (1.3). Учтём, что уровень центра люминесценции – это глубокая ловушка, что подтверждается значением величины стоксова сдвига, поскольку он примерно равен глубине (энергии связи) уровня, относительно состояний размерного квантования электронов и дырок. Такой дефект описывается моделью точечного дефекта, и область локализации носителя заряда много меньше размера КТ, а энергия локализованного состояния не зависит от размера КТ. Также

пренебрежём кулоновским взаимодействием электрона и слагаемым обменного взаимодействия, значение которого для КТ Ag₂S не превышает величину 0.03 эВ. Это позволяет оценить размерный эффект для электрона и дырки по отдельности, учитывая только их кинетическую энергию, т.е.:

$$\Delta E_{e(h)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e(h)}^* R^2}, \quad (1.33)$$

где $m_e^* = 0.42 \cdot m_0$ и $m_h^* = 0.81 \cdot m_0$ - эффективные массы электрона и дырки соответственно [124].

Результаты численной оценки размерного эффекта для низшего уровня размерного квантования электрона ΔE_e и дырки ΔE_h , а также энергии максимума полосы люминесценции представлены на рисунке 1.45. На этом же рисунке приведена размерная зависимость максимума полосы люминесценции для коллоидных КТ Ag₂S/gel, Ag₂S/PVP, Ag₂S/2-MPA, Ag₂S/cys. Размерные зависимости для максимумов полос рекомбинационной люминесценции КТ Ag₂S, стабилизированных различными органическими лигандами, представленные в координатах $E(1/d^2)$, параллельны между собой. Более того, они также параллельны размерной зависимости энергии основного уровня квантования для дырок. Таким образом, наблюдаемая закономерность является общей для сильно отличающихся лигандов. Перечисленные закономерности свидетельствуют об общем механизме возникновения ИК люминесценции КТ Ag₂S в результате рекомбинации локализованного электрона со “свободной” дыркой.

Отметим также, при замене лиганда значительно изменяется стоксов сдвиг, что определяется расположением центра люминесценции на интерфейсе КТ Ag₂S. Несколько позже нашей работы [87] авторы статьи [146] также пришли к аналогичному выводу о механизме свечения в КТ Ag₂S. Схема оптических переходов в рамках обсуждаемого механизма представлена на рисунке 1.46. Следует отметить, что ИК люминесценция КТ Ag₂S имеет существенные отличия от рекомбинационной люминесценции в КТ CdS и CdSe: i) полуширина пика ИК люминесценции в КТ Ag₂S составляет 0.1 эВ, что значительно меньше, чем для КТ CdS и CdSe; ii) размерная зависимость ИК люминесценции слабая, по сравнению с размерной зависимостью энергии экситона. Эти факты свидетельствуют о справедливости предложенной модели ИК люминесценции в КТ Ag₂S. Кроме того, спектры возбуждения люминесценции демонстрируют

возможность ее прямого возбуждения, что вероятно только в рамках предложенной модели возбуждения люминесценции.

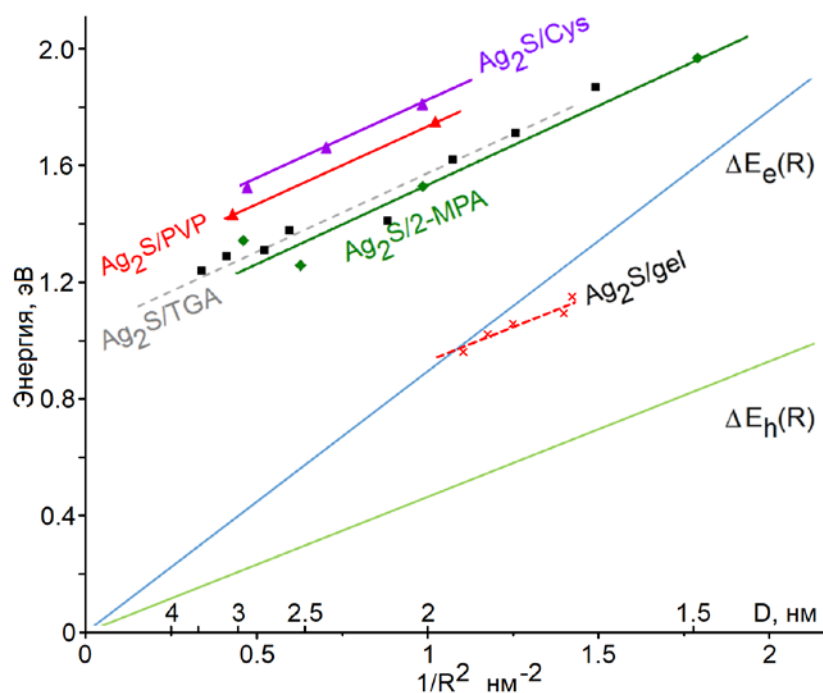


Рисунок 1.45 – Размерные зависимости максимума полосы рекомбинационной люминесценции (экспериментальные) и энергетических состояний электронов ΔE_e и дырков ΔE_h

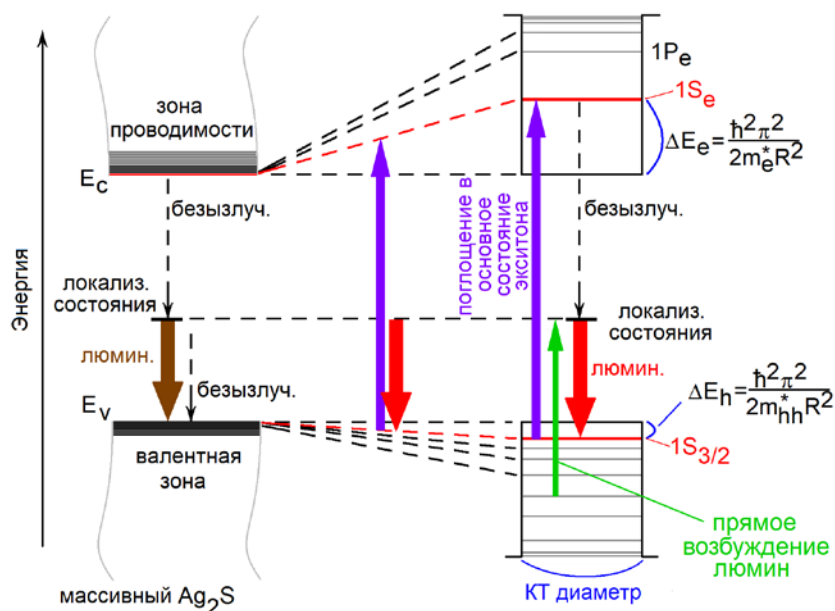


Рисунок 1.46 – Энергетическая диаграмма, поясняющая размерный эффект рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S , с учетом спектра возбуждения

ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ

1. Разработаны оригинальные приемы синтеза коллоидных КТ CdS и $Zn_xCd_{1-x}S$ с кубической кристаллической решеткой, стабилизированных желатиной и покрытых тиогликолевой кислотой средними размерами от 1.7 до 5.8 нм и размерно-зависимой люминесценцией, с максимумами полос в диапазоне от 490 нм до 710 нм.
2. Разработаны новые приемы и методики формирования коллоидных КТ Ag_2S с моноклинной кристаллической решеткой, обладающими полосами люминесценции в пределах 620-1200 нм, управляемым за счет размерного эффекта и свойств молекул пассиваторов (желатина, поли- n-винилпирролидон, меркаптокислоты).
3. Обнаружено заметное влияние поверхностного окружения на люминесцентные свойства КТ Ag_2S . Показано, что использование молекул TGA в качестве пассиватора интерфейсов, а также прекурсора серы обеспечивает формирование КТ Ag_2S с экситонной люминесценцией с максимумом при 620 нм. С увеличением концентрации серы в синтезе КТ Ag_2S/TGA установлено подавление экситонной люминесценции и при использовании раствора Na_2S в качестве дополнительного источника серы при кристаллизации формируются центры ИК рекомбинационной люминесценции, наблюдаемой в области 660-1000 нм. Зависимость положения максимумов полос ИК рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S от типа используемого пассиватора указывает на локализацию центров рекомбинационной люминесценции на интерфейсах нанокристаллов. При этом увеличение интенсивности люминесценции при формировании core/shell КТ $Ag_2S/ZnS/TGA$ и $Ag_2S/SiO_2/TGA$ в максимуме при 900 нм в 5 и 10 раз, соответственно, а также в 5 и 2 раза в максимуме при 800 нм для $Ag_2S/ZnS/2-MPA$ и $Ag_2S/SiO_2/2-MPA$ указывает на заметную концентрацию поверхностных дефектов, участвующих в безызлучательной рекомбинации, уменьшающуюся при формировании core/shell КТ.
4. Выполнена разработка подхода к установлению механизмов размерно-зависимой рекомбинационной люминесценции в КТ Ag_2S и CdS, основанного на

сопоставлении размерной зависимости максимума полосы люминесценции с размерными зависимостями энергий основного уровня квантования для электронов и дырок, а также анализе спектров возбуждения и наносекундной кинетики люминесценции.

5. На основании анализа размерного эффекта в люминесценции, а также длинноволнового смещения максимума спектра люминесценции по мере ее затухания в наносекундном диапазоне времени сделан вывод о том, что размерно-зависимая люминесценция коллоидных КТ CdS, стабилизированных в желатине, а также покрытых тиогликолевой кислотой, возникает в результате донорно-акцепторной излучательной рекомбинации на уровнях дефектов.

6. Слабая размерная зависимость ИК люминесценции для всех синтезированных образцов коллоидных КТ Ag₂S по сравнению с размерной зависимостью энергии экситонного поглощения, а также приближающаяся к размерной зависимости основного уровня квантования для дырок свидетельствует о том, что их ИК люминесценция возникает в результате рекомбинации электрона, локализованного на уровнях интерфейсных дефектов со свободной дыркой.

ГЛАВА 2 ДИНАМИКА РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ СУЛЬФИДОВ СЕРЕБРА, КАДМИЯ И ЦИНКА [80,81,83,251-256]

2.1 Проблема релаксации возбуждений в полупроводниковых коллоидных квантовых точках с локализованными состояниями

В последние десятилетия сформировался устойчивый интерес к исследованиям динамики электронных возбуждений в полупроводниковых коллоидных КТ [257-283]. Характерные параметры динамики фотофизических и фотохимических процессов в КТ определяют механизмы и квантовый выход люминесценции. Они зависят не только от материала полупроводника, но и состояния интерфейсов (концентрация и тип дефектов, их энергетические и оптические свойства), физико-химических свойств стабилизирующих наночастицы оболочек и т.д. Таким образом, вопросы динамики электронных возбуждений в коллоидных КТ имеют принципиальное значение для прогнозирования и управления люминесцентными свойствами КТ.

К настоящему времени наиболее подробно исследованы процессы релаксации экситонов в коллоидных КТ CdSe и CdSe/ZnS [259-267]. В работах Т. Inoshita, Н. Sakaki, V.I. Klimov, D.W. McBranch показано, что возникающая в результате поглощения кванта света с энергией, превышающей энергию экситона в основном состоянии КТ, связанная электрон-дырочная пара – “горячий” экситон имеет кинетику распада в КТ, отличающуюся от аналогичной кинетики в массивном полупроводнике.

Методом фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения обнаружена быстрая субпикосекундная релаксация за времена порядка 300 фс из первого возбужденного (1P) в низшее (1S) электронное состояние КТ CdSe. Релаксация дырки происходит также за субпикосекундное время (200-500 фс) [263-265]. При этом разность энергий между уровнями 1S – 1P составляла 16 квантов продольных оптических фононов (LO), что противоречит наблюдающейся быстрой релаксации горячего экситона. Как ожидалось, процесс охлаждения экситона должен иметь низкую вероятность, вследствие ограничений, накладываемых законами сохранения энергии и импульса («фононное

бутылочное горло») [261,263,265]. Однако скорость охлаждения “горячего” электрона растет с уменьшением размера КТ, несмотря на возрастание разности энергий между уровнями размерного квантования электронов (рисунок 2.1) [261,262,268]. Таким образом, предположение о том, что рассеяние носителей на фононах может происходить только посредством слабых многофононных процессов не нашло подтверждения (рисунок 2.2).

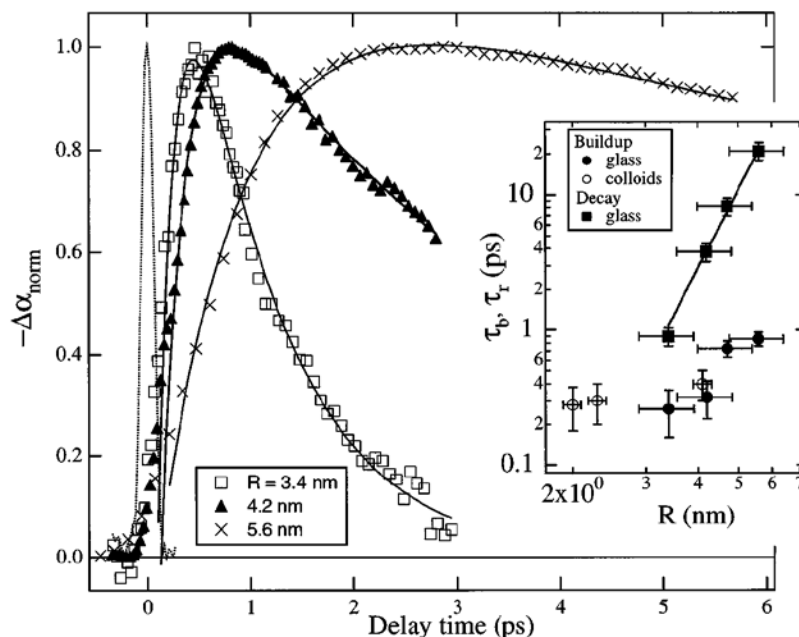
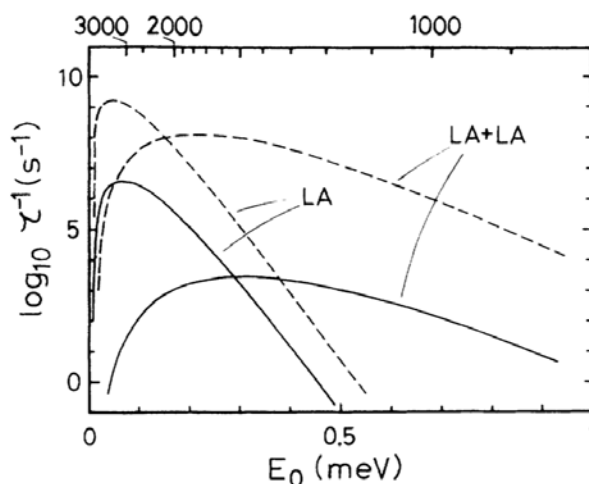


Рисунок 2.1 – Динамика 1S-обесцвечивания для трех образцов КТ в стекле и аппроксимирующие экспоненциальные кривые. Постоянные времена распада заселённости 1S состояния, показаны на врезке, по материалам [268]

Установленная зависимость скорости внутризонной релаксации “горячих” электронов от размера КТ CdSe указывает на принципиальную роль электрон-дырочного взаимодействия [259-265]. К тому же, в отличие от релаксации электронов из 1S состояния, зависящей от качества пассивации поверхности, динамика уменьшения заселённости возбужденных дырочных состояний идентична для КТ с различными интерфейсами. Этот факт позволил предположить, что “дырочная” динамика обусловлена релаксацией по собственным состояниям в “валентной зоне”. Таким образом, “горячий” экситон охлаждается за субпикосекундные времена вследствие электрон-дырочного взаимодействия. Дальнейшая динамика электронов и дырок определяется как излучательными, так и безызлучательными каналами релаксации. В числе последних – захват и рекомбинация носителей на локальных состояниях. Однако число исследований этой проблемы крайне незначительное [260,262,266,267].

Прежде всего, обнаружено, что конкурирующим с процессом релаксации горячих экситонов является прямой захват горячего экситона на поверхностные ловушки [262,266,267]. Этот процесс сильно запутывает детализацию динамики релаксации экситонов в экспериментах по нестационарной спектроскопии наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением.



сплошные кривые при 0 K, штриховые кривые 300 K

Рисунок 2.2 – Зависимость расчётной скорости релаксации электронов $1/\tau$ для малых энергий E_0 , по материалам [269]

Еще одним каналом релаксации горячих экситонов в КТ является Оже-рекомбинация, обусловленная резко возрастающим перекрытием волновых функций электрона и дырки при уменьшении размера нанокристаллов [260,264]. Однако этот процесс существенен в мультиэкситонном режиме возбуждения КТ.

После быстрой внутризонной релаксации экситона в основное состояние дальнейший распад электронного возбуждения происходит по нескольким конкурирующим каналам. Первый из них – излучательная аннигиляция экситона. Это – наиболее медленный (десятки наносекунд) процесс в динамике экситона. Его длительность сильно зависит от температуры [270] и варьируется в нано- и микросекундном диапазоне времени [271]. Второй – рекомбинация с участием ловушек. Вероятна как излучательная, так и безызлучательная рекомбинация. Соотношение их вероятностей определяется качеством нанокристаллов, наличием пассивирующих оболочек из органических ПАВ, широкозонных полупроводников, полимеров и т.д. В отдельных случаях достигают высокого квантового выхода не только экситонной, но и рекомбинационной люминесценции [52].

Установлено, что присутствие локализованных состояний резко уменьшает

время жизни экситона. Так, в работе [272] одновременно исследовали динамику фотолюминесценции и наведённого поглощения в КТ CdSe, синтезированных в ТОРО. Показано, что за времена порядка 1 пс происходит захват носителей заряда из экситонного состояния ловушками. Разгорание примесной люминесценции имеет крайне малое время (400-700 фс) и определяется быстрым захватом носителей на ловушки. В работе [273] методом фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения при исследовании динамики распада экситона было обнаружено для малых времён (до 2.5 пс) красное смещение полосы просветления экситона, связанное с релаксацией дырок по ловушкам, т.к. этот процесс не зависит от адсорбции акцепторов электронов. Таким образом, время захвата дырки оказалось равным 2.5 пс. Адсорбция акцепторов электронов на КТ показала, что захват электронов, как правило, происходит на поверхностные ловушки за времена 25-55 пс [272,274,275]. Позже было обнаружено, что полоса просветления основного состояния экситона ($1S_e-1S_{3/2}$) в КТ CdSe и CdS обусловлена динамикой электронов [259,276]. Для исследования динамики релаксации дырки исследовали наведённое поглощение с красной стороны ($1S_e-1S_{3/2}$) полосы просветления.

Исследования динамики распада экситона и механизмов релаксации экситонов в КТ Ag₂S практически отсутствуют. Более того, до сих пор обсуждают причины отсутствия разрешённой полосы экситонного поглощения в стационарных спектрах [126,127,146,180]. В работе М.С. Brelle с соавт. предположено, что НК Ag₂S не проявляют особенностей экситонного поглощения из-за непрямой запрещенной зоны [277]. На нескольких длинах волн около первой гармоники Ti-сапфирового лазера (720 нм, 790 нм, 820 нм, 900 нм) анализировали сигнал наведённого поглощения [277]. Обнаружено, что на начальном этапе формировалось наведённое поглощение, переходящее в просветление. Однако интерпретация бесструктурных спектров стационарного и сигналов наведённого поглощения сомнительна. Позже Q. Wang и соавторы [101] объясняли отсутствие экситонных переходов в НК Ag₂S, как «особое электронное свойство». Однако конкретизация этого свойства не была выполнена. В редких случаях демонстрировали экситонный пик в стационарном поглощении и кинетику испускания в КТ Ag₂S [53]. Исследования нестационарного наведённого поглощения также отсутствовали. В работе [146] представлены результаты

исследований наведённого поглощения в двух разных образцах коллоидных КТ Ag_2S (рисунок 2.3): i - получены путём катионного обмена из КТ CdS , характеризовались бесструктурным спектром стационарного поглощения и рекомбинационной люминесценцией в области 900-1300 нм; ii - синтезированы в этиленгликоле и стабилизированы 3-МРА, обладали структурой стационарной полосы экситонного поглощения. Было предположено, что за размытие структуры экситонного поглощения ответственны дефекты, которые обуславливают поглощение по всему спектру.

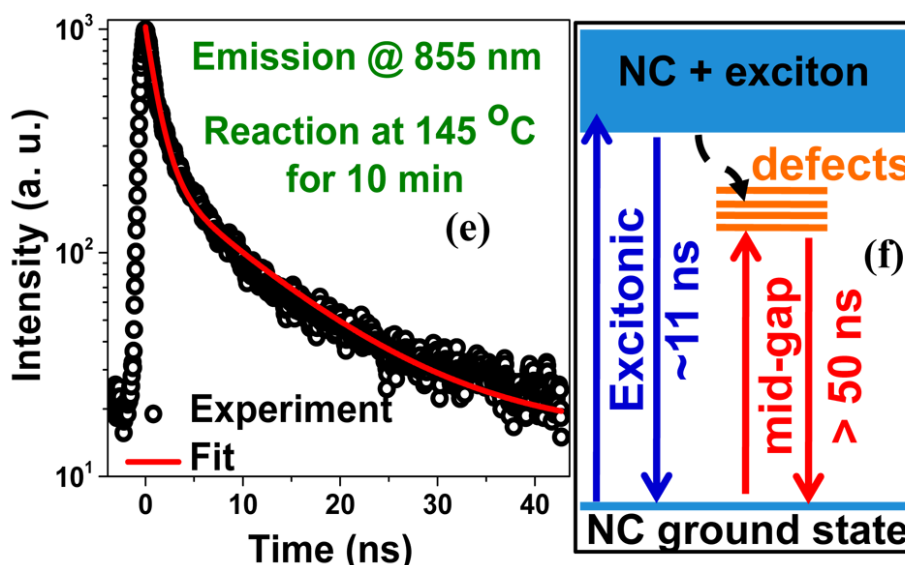


Рисунок 2.3 – Кинетика затухания экситонной люминесценции $\text{Ag}_2\text{S}/3\text{-МРА}$ и схема процессов распада возбуждений, по материалам работы [146]

Для КТ Ag_2S с экситонной структурой стационарного спектра поглощения была обнаружена полоса люминесценции с малым Stokes-сдвигом (экситонная люминесценция) и квантовым выходом люминесценции около 20 %, обладающая неэкспоненциальной кинетикой затухания. В спектральной области от 520 нм до 730 нм обнаружено наведённое поглощение, которое распадается за несколько пс. Данные о динамике экситона по наведённому поглощению в работе [146] отсутствуют.

При сильном превышении энергии падающих квантов над энергией основного состояния экситона наблюдается многоэкситонная генерация (МЭГ) [278]. Возможность оптимизации МЭГ для эффективного преобразования энергии фотонов солнечного излучения определяет интерес к исследованию в этом направлении и оценивалась несколькими группами с использованием различных КТ, включая PbS , PbSe , CdSe и др [278,279]. В последнее время МЭГ в фототоке

солнечных элементов на основе КТ демонстрирует внешнюю квантовую эффективность (число собранных электрон-дырочных пар к числу падающих фотонов) около 114% при пороговом значении энергии кванта на уровне $2.6 E_g$ [280]. Ключевым процессом, обеспечивающим МЭГ является Оже-ударная ионизация горячим экситоном, которая из-за сильно возросшего при квантовом ограничении кулоновского взаимодействия, имеет значительно более высокую вероятность по сравнению с массивным полупроводником. Исследования МЭГ в КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{3-MPA}$ [248] методом спектроскопии наведённого поглощения показали, что независимо от размера КТ время жизни мультиэкситонов в КТ Ag_2S примерно на 1-2 порядка больше, чем у КТ PbS , что делает КТ Ag_2S перспективными для солнечных элементов. В спектрах наведённого поглощения в условиях низкоинтенсивного возбуждения регистрировалась полоса просветления в области экситонного поглощения, а динамика восстановления показала, что время жизни экситона значительно превышает временное окно измерений и находится в наносекундном диапазоне времени. Количественные результаты исследований динамики экситона в работе [248] также отсутствуют. Полоса просветления в спектрах наведённого поглощения в области 900-1100 нм также была обнаружена в работе [281]. Несмотря на отсутствие в спектрах стационарного поглощения экситонной структуры эту полосу просветления также интерпретировали как полосу, обусловленную формированием экситона. Были определены времена распада возбуждений: постоянная времени “охлаждения” носителей заряда – $\tau_{th} = 40.9$ пс; постоянная времени Оже рекомбинации $\tau_{au} = 27.9$ пс; постоянная времени рекомбинации экситона $\tau_{re} = 3$ нс. Полученное время жизни экситона не учитывает его безызлучательный распад за счёт рекомбинации или захвата носителей заряда и является нижней границей данной величины. Таким образом, в КТ Ag_2S остаются неустановленными причины различной формы экситонной полосы в спектрах стационарного и наведённого поглощения, а также вклад в динамику распада возбуждений дефектов, их природа и концентрации.

Еще одним мощным инструментом исследования динамики электронных возбуждений является наносекундная кинетика люминесценции. Основное состояние экситона распадается двумя путями: (i) – излучательная аннигиляция экситона; (ii) – захват носителей заряда на локализованные состояния, в том числе излучательные (центры рекомбинационной люминесценции) и безызлучательные.

На определяющую роль в процессах распада возбуждений в КТ локализованных состояний указывалось в работах [259,260,262,266]. Как правило, кинетика затухания рекомбинационной люминесценции неэкспоненциальна. В некоторых работах предполагается множественность каналов распада возбуждений, определяющих закон затухания люминесценции [52,282]. Так, в работе [56] сложный закон затухания люминесценции (сумма трёх экспонент) удалось связать с наличием трёх центров люминесценции, обнаруженным по спектрам. Оказалось, что температурные зависимости интенсивности люминесценции этих трёх полос связаны сложным образом и определяются перелокализацией носителей заряда между центрами люминесценции при изменении температуры. Однако в подавляющем большинстве работ многообразие каналов распада возбуждений, а также роль локализованных состояний, определяющих сложный закон затухания люминесценции, остаётся предположительным.

Накоплен большой экспериментальный и теоретический объём информации по фотонике одиночных КТ. Для одиночных коллоидных КТ кинетика затухания экситонной люминесценции оказывается в ряде случаев неэкспоненциальной [283] (рисунок 2.4). Это связано с эффектом мерцания люминесценции КТ, при котором в результате Оже-рекомбинации КТ переходят в не люминесцирующее состояние. Теоретические модели, описывающие поведение КТ в режиме мерцания, многообразны. Однако данный вопрос не является предметом данного диссертационного исследования и подробно описан в обзоре [284].

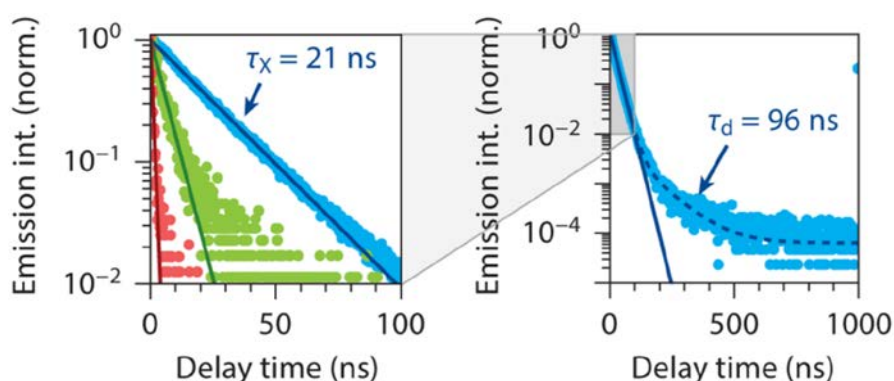


Рисунок 2.4 – Кинетика затухания экситонной люминесценции одиночной КТ CdSe, по материалам работы [284]

Таким образом, для КТ многих полупроводниковых соединений, включая сульфиды кадмия, цинка и серебра, сохраняется проблема стадий и механизмов распада экситонов, а также динамики рекомбинационной люминесценции, характерной для нестехиометрических коллоидных КТ.

2.2 Свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфида серебра и кадмия [83,251-253,255]

Фотофизические процессы, протекающие в коллоидных КТ, определяют их люминесцентные свойства и возможности прикладных применений. Локализованные состояния способны выступать в роли центров захвата фотовозбуждённых носителей заряда, а также их безызлучательной рекомбинации, определяя каналы распада электронных возбуждений. Локализованные состояния неизбежно формируются на стадии синтеза коллоидных КТ. Вариацией условий синтеза удастся управлять не только типом и концентрацией возникающих центров, но и местом их преимущественной локализации. Пассивация поверхности КТ слоем из более широкозонного полупроводника резко снижает эффективность безызлучательной рекомбинации на уровнях поверхностных дефектов и увеличивает квантовый выход экситонной люминесценции [49,285].

В данном разделе представлены результаты разработки методик и исследования спектров локализованных состояний в коллоидных КТ методами фото- и термостимулированной люминесценции. В качестве объектов исследований выступали образцы коллоидных КТ CdS/gel средними размерами от 2.5 до 4.5 нм, КТ CdS/TGA 3.6 нм и КТ CdS/ZnS/TGA (ядро 3.6 нм и 1,2,4 монослоя ZnS), а также КТ Ag₂S/gel средними размерами от 2.2 до 3.6 нм и Ag₂S/TGA 3.2 нм.

2.2.1 Анализ спектров глубоких локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфида кадмия методом фотостимулированной люминесценции [83,252]

Первой методикой, которую мы рассмотрим, является фотостимулированная вспышка люминесценции (ФСВЛ) (называемой также иногда фотостимулированной люминесценцией), наблюдаемая через некоторый темновой интервал после фотовозбуждения исследуемых КТ, под действием квантов, ионизирующих глубокие ловушки. Заполнение этих ловушек происходит на стадии фотовозбуждения нанокристаллов. После выключения возбуждения

люминесценция постепенно затухает, а неравновесные носители сохраняются на ловушках.

Для коллоидных КТ CdS/gel для всех трёх размеров регистрировалась вспышка в полосе рекомбинационной люминесценции при освещении квантами с энергией, варьируемой в диапазоне от 0.6-2.0 эВ после затухания стационарного свечения [252]. Обнаружено, что запасание светосуммы вспышки под действием УФ излучения с энергией, близкой к энергии экситонного поглощения, происходит за времена возбуждения в 10-15 с. Высвечиваемая светосумма выходит на стационарный уровень, что указывает на малые концентрации самих локализованных состояний и конкурирующих с ними центров. За время около 1.0-2.5 с в случае КТ CdS высвечивалась вся светосумма S , характеризующая полную концентрацию электронов (в случае рекомбинации на донорно-акцепторных парах), запасаемых на локализованных уровнях:

$$I_{всн}(t) = \omega_j \cdot n_j \cdot \exp[-\omega_j \cdot t] \quad (2.1)$$

и

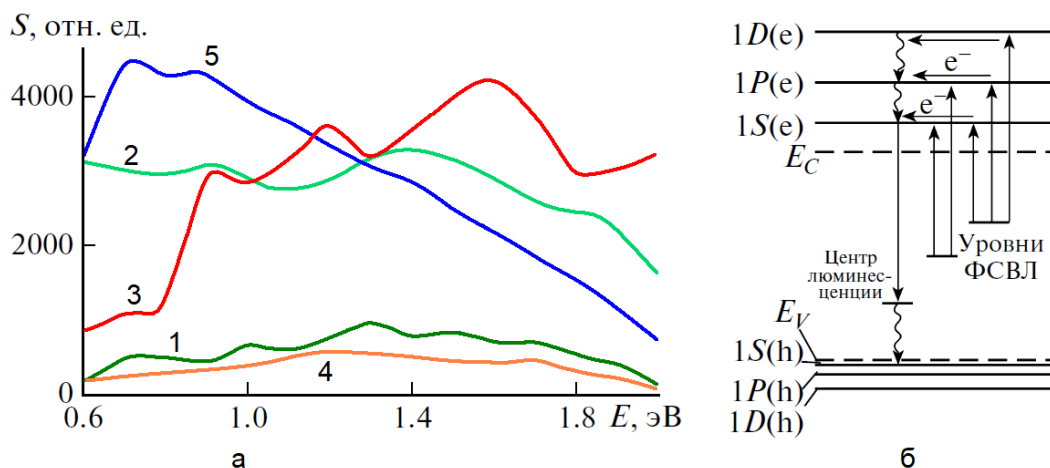
$$S = \int_0^{\infty} I_{всн}(t) \cdot dt = n_j, \quad (2.2)$$

где $I_{всн}(t)$ – зависимость от времени (относительно начала стимуляции ИК излучением) интенсивности свечения вспышки люминесценции, ω_j – скорость поглощения стимулирующего излучения и n_j – концентрация для j -того типа уровней захвата носителей заряда.

Люминесценция, возникающая в виде вспышки в КТ CdS, затухает за несколько секунд. Значения светосуммы вспышки люминесценции в спектрах стимуляции корректировали на изменение относительного квантового выхода фотолюминесценции у каждого из исследованных образцов. Вспышку люминесценции наблюдали по всему диапазону энергий стимулирующих квантов (рисунок 2.5 а).

Минимальной светосуммой вспышки люминесценции обладали КТ средним размером 2.5 нм, для которых квантовый выход люминесценции максимален. У образцов КТ большего размера (3.5 и 4.2 нм) светосумма возрастала в 3-4 раза. Эти закономерности действительно свидетельствуют о низкой концентрации локализованных состояний в коллоидных КТ CdS/gel, имеющих рекомбинационную люминесценцию в области 480-580 нм. Тогда возрастание

концентрации локализованных состояний определяет уменьшение квантового выхода люминесценции.



а – спектры стимуляции вспышки люминесценции: 1 – КТ CdS 2.5 нм; 2 – КТ CdS 3.5 нм; 3 – КТ CdS 4.2 нм; 4 - ядро-оболочка CdS/ZnS 3.5 нм ядро; 5 КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S;
б - энергетическая схема

Рисунок 2.5 – Спектры стимуляции вспышки люминесценции КТ CdS/gel и энергетическая схема

Важной наблюдаемой особенностью является осциллирующий вид спектра фотостимуляции по всей области сканирования. При этом положения максимумов и особенностей в спектре стимуляции не совпадают у КТ CdS с отличающимися средними размерами. Полученные спектры интерпретировали с учетом возможности фотоионизации локализованного состояния и оптических переходов на несколько уровней размерного квантования (рисунок 2.5 б). Имеющиеся в работе [286] данные о различии всего в 2-3 раза сил осцилляторов переходов с одного примесного центра на два соседних уровня размерного квантования указывают на возможность проявления в спектре стимуляции ФСВЛ набора максимумов, соответствующих одному центру.

Теоретические оценки разности энергий между соседними уровнями размерного квантования для электронов, участвующих во вспышке люминесценции осуществляли в рамках метода эффективной массы, т.е. энергия электрона даётся зависимостью

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} k_{n,l}^2, \quad (2.3)$$

при пренебрежении кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой, решение уравнения Шредингера с гамильтонианом:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e + V_e(\vec{r}_e, R), \quad (2.4)$$

для бесконечно глубокой потенциальной ямы, т.е. границы КТ задаются потенциалом

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & |\vec{r}| \leq R \\ \infty, & |\vec{r}| > R \end{cases}, \quad (2.5)$$

волновые функции будут:

$$\Psi_{nlm}(r_e, \theta_e, \varphi_e) = \frac{\sqrt{2}}{R\sqrt{r_e}} \cdot \frac{J_{l+1/2}(k_{n,l}r_e)}{J_{l+3/2}(k_{n,l}R)} \cdot Y_{lm}(\theta_e, \varphi_e), \quad (2.6)$$

n – радиальное квантовое число, определяемое порядком сферической функции Бесселя при данном l , где l – орбитальное квантовое число. Значение $k_{n,l}$ определялись численным решением уравнения:

$$J_{l+1/2}(k_{n,l}R) = 0. \quad (2.7)$$

Подстановка найденного значения $k_{n,l}$ в выражение (2.3) даёт энергии уровней размерного квантования. Оказалось, что оценка разности энергий между уровнями размерного квантования для электронов в КТ, отличающихся средними размерами, дает значение 0.44-0.94 эВ. Таким образом, вероятно участие нескольких уровней размерного квантования в оптических переходах при стимуляции вспышки люминесценции и фотоионизации одной ловушки [252]. Поэтому от одного примесного центра в спектре фотостимуляции вспышки должны наблюдаться несколько максимумов, отстоящих друг от друга на несколько десятых эВ (рисунок 2.5). Значительное размытие наблюдаемой структуры обусловлено дисперсией КТ CdS по размерам в образце [252].

Для core/shell КТ CdS/ZnS, стабилизированных в желатине, спектры фотостимуляции имели отличия от спектров люминесцирующих нанокристаллических ядер CdS. Уже при формировании одного монослоя ZnS наблюдали снижение светосуммы вспышки люминесценции [252]. Одновременно с этим значительно снижается контраст осциллирующих максимумов. Дальнейшее наращивание оболочки влечет за собой практически полное исчезновение светосуммы, что указывает на эффективную пассивацию поверхностных дефектов при формировании оболочки. Для сравнения следует

отметить, что у КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ средним размером (3.7 нм) интенсивность вспышки оказалась значительно выше, чем интенсивность вспышки в CdS [252].

Таким образом, обнаружено наличие локализованных состояний с энергией фотоионизации в диапазоне 0.6-2.0 эВ в коллоидных КТ CdS. Показано, что локализованные состояния в КТ CdS, определяющие спектры фотостимуляции вспышки люминесценции, имеют поверхностную природу. Интерпретация спектров фотостимуляции вспышки люминесценции нетривиальна и должна учитывать процессы фотоионизации одной ловушки на систему уровней размерного квантования в состояниях проводимости.

2.2.2 Термостимулированная люминесценция в коллоидных квантовых точках CdS и Ag₂S [251,253,255]

Наряду с глубокими ловушками, существенную роль в формировании люминесцентных свойств КТ CdS и Ag₂S играют также и мелкие локализованные состояния. Поэтому в качестве второго метода исследования локализованных состояний использовали метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) при постоянном возбуждении. Данные о мелких локализованных состояниях КТ CdS/TGA, CdS/ZnS/TGA и CdS/gel получали в диапазоне температур нагрева и охлаждения образца 80-320 К. Для этого образец помещали в оптический криостат и медленно с постоянной скоростью в 0.1 К/сек охлаждали при постоянном УФ возбуждении. При этом регистрировали спектры фотолюминесценции для каждой температуры. В это время происходит заполнение локализованных состояний носителями заряда. Далее образец медленно нагревали при постоянной скорости 0.05 К/сек, возбуждении и регистрации спектров свечения. При этом носители заряда, захваченные на ловушки на первом этапе, освобождаются и обеспечивают возрастание интенсивности свечения по сравнению с процессом охлаждения. Разностная кривая даёт информацию о глубинах локализованных состояний. Ниже рассмотрим условия возникновения ТСЛ и ее свойства для КТ CdS и Ag₂S, обладающих рекомбинационной люминесценцией, возникающей по различным механизмам.

Случай излучательной донорно-акцепторной рекомбинации

На рисунке 2.6 представлены спектры люминесценции КТ CdS/gel средним размером 4.5 нм в диапазоне температур 90-320 К. В этом диапазоне обнаруженные ранее полосы люминесценции испытывают сильное температурное тушение. Для ДАП полосы с $E_{max} = 1.68$ эВ оно достигало 25 раз. Для КТ CdS остальных размеров температурная зависимость аналогична. Однако величина температурного тушения уменьшается с уменьшением размера КТ CdS. Так, для КТ CdS средним размером 3.1 нм интенсивность ДАП люминесценции при повышении температуры от 90 до 320 К уменьшилась всего в 7.5 раза. На рисунке 2.7 изображены нормированные температурные зависимости интенсивности люминесценции в максимуме полосы рекомбинационной и экситонной люминесценции.

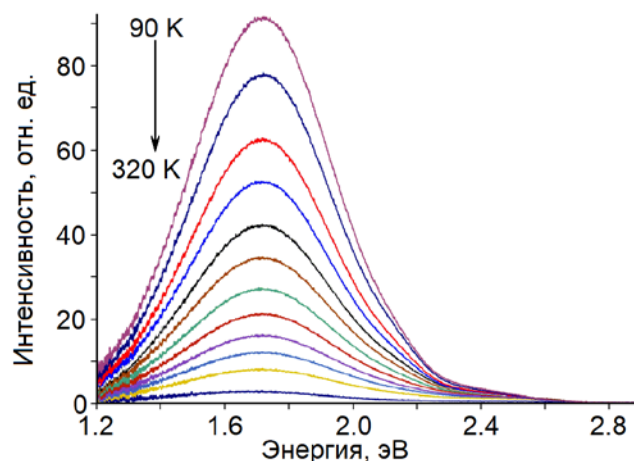


Рисунок 2.6 – Спектры люминесценции КТ CdS/gel средним размером 4.5 нм в диапазоне температур 90-320 К

Для определения энергетических параметров состояний центра люминесценции, использовали модель переходов в КТ, включающую следующие фотопроцессы (врезка к рисунку 2.7): 1 - излучательную аннигиляцию экситона с вероятностью γ_1 не зависящей от температуры; 2 - безызлучательную аннигиляцию экситона с испусканием пакета фононов, вероятность которой зависит от температуры в виде $\gamma_1'(T) = \gamma_1'(0) \cdot \exp[-\Delta E_1/kT]$; 3 - захват электрона на донор с вероятностью, не зависящей от температуры γ_3' ; 4 - освобождение с донора электрона с вероятностью $\gamma_3''(T) = \gamma_3''(0) \cdot \exp[-\Delta E_3/kT]$, определяемой глубиной залегания донора E_3 ; вероятность обнаружить дырку на акцепторе β ; $\alpha = 1 - \beta$ вероятность обнаружить дырку на уровне 0 и она не зависит от температуры. n_i - заселённость i -го уровня электроном, G -

интенсивность возбуждения [253].

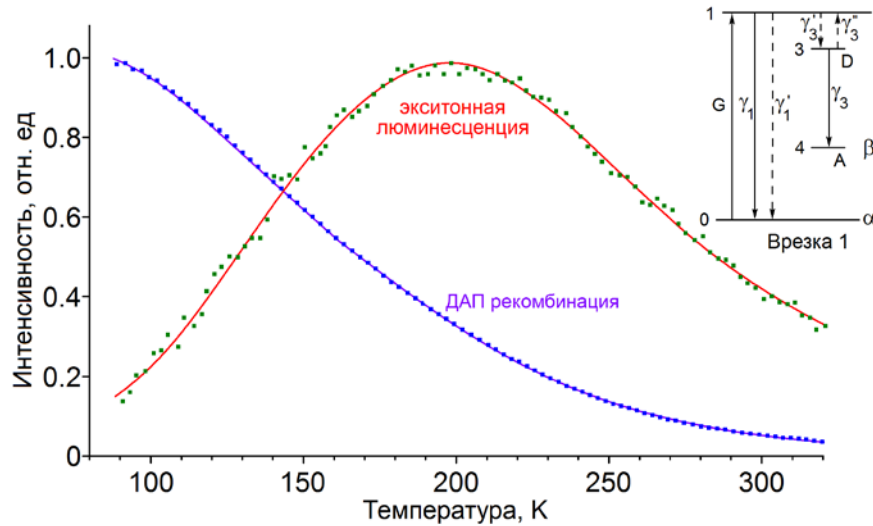


Рисунок 2.7 – Температурные зависимости в максимуме полос рекомбинационной и экситонной люминесценции для КТ CdS/gel, средним размером 4.5 нм

Система уравнений баланса будет [253]

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G - n_1(\alpha\gamma_1 + \alpha\gamma_1' \cdot \exp(-\Delta E_1 / kT) + \gamma_3') + \gamma_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT) \cdot n_3 \\ \dot{n}_3 = n_1\gamma_3' - n_3 \cdot (\gamma_3\beta + \gamma_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)) \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases} \quad (2.8)$$

Тогда интенсивность экситонной люминесценции (с учётом того, что скорость охлаждения мала и $dn_3/dt \approx 0$) будет [253]

$$I_{exc} = \alpha n_1 \gamma_1 = \frac{G \alpha \gamma_1}{\alpha[\gamma_1 + \gamma_1' \cdot \exp(-\Delta E_{nonrad} / kT)] + \gamma_3' \left[\frac{\gamma_3 \beta}{\gamma_3 \beta + \gamma_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)} \right]} \quad (2.9)$$

В свою очередь интенсивность ДАП люминесценции будет [253]

$$I_{DA} = \beta n_3 \gamma_3 = \beta \gamma_3 n_1 \frac{\gamma_3'}{\gamma_3 \beta + \gamma_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)} \quad (2.10)$$

Аппроксимация экспериментальных данных выражениями (2.9) и (2.10) для всех исследованных размеров КТ CdS/gel дало значения энергии активации температурного тушения экситона E_1 , глубину донора E_3 (таблица 2.1) [253].

Полученное значение глубины донорного уровня около 110-120 мэВ близки к значениям, полученным в работе [54,55], что подтверждает адекватность выбранной модели и составленных балансных уравнений. Тогда акцепторный

уровень центра люминесценции расположен выше основного состояния дырки в “валентной зоне” на 0.9-1.0 эВ [253].

Таблица 2.1 – Параметры аппроксимации температурных зависимостей полос люминесценции для КТ CdS/gel

Диаметр КТ CdS/gel, нм	Температурное тушение		Локализованные состояния	
	E_1 , эВ	E_3 , эВ	E_2 , эВ	E_4 , эВ
3.1	0.048	0.123	0.084	0.180
3.3	0.053	0.120	0.081	0.168
3.5	0.052	0.118	0.086	0.125
3.8	0.045	0.115	0.083	0.180
4.5	0.047	0.115	0.082	0.150

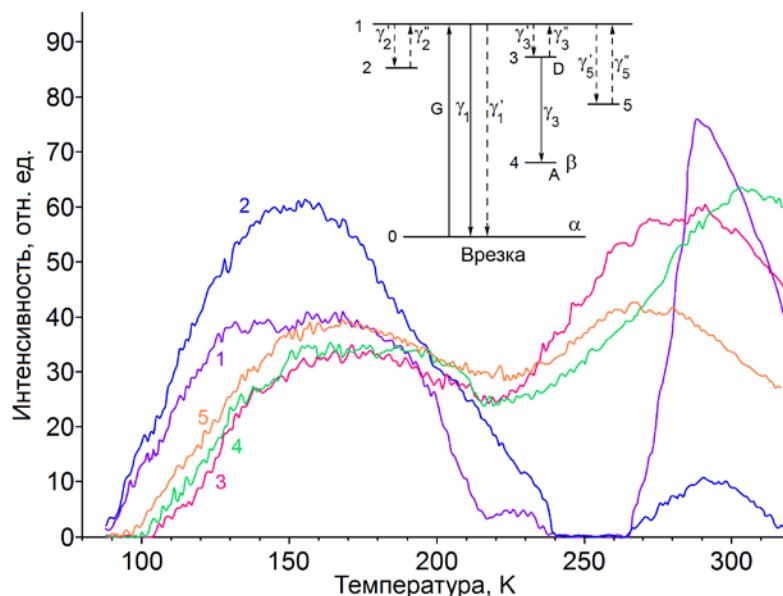
На рисунке 2.8 представлены разностные кривые интенсивности люминесценции в максимуме рекомбинационной полосы, полученные вычитанием из кривой на нагревание кривой на охлаждение. Практически все кривые содержат два максимума термовысвечивания: в области 130-180 К, и в области 260-320 К. Эти максимумы отнесены к двум типами ловушек, захватывающих носители заряда [253]. Система балансных уравнений (2.8) дополняется ловушками 2 и 5 и соответствующими процессами с их участием (схема на врезке к рисунку 2.8). Захват на ловушки с вероятностью γ_2' и γ_5' не зависит от температуры. Вероятность освобождения зависит от температуры в виде $\gamma_2''(T) = \gamma_2''(0) \cdot \exp[-\Delta E_2/kT]$, и аналогично для уровня 5. Тогда система кинетических уравнений будет [253]

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G - n_1\alpha \cdot (\gamma_1 + \gamma_1') - n_1(\gamma_3' + \gamma_5' + \gamma_2') + n_2\gamma_2'' + n_5\gamma_5'' + n_3\gamma_3'' \\ \dot{n}_2 = n_1\gamma_2' - n_2\gamma_2'' \\ \dot{n}_5 = n_1\gamma_5' - n_5\gamma_5'' \\ \dot{n}_3 = n_1\gamma_3' - n_3(\gamma_3\beta + \gamma_3'') \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases} \quad (2.11)$$

При исследовании ТСЛ образец долго выдерживали при температуре 80 К и постоянном возбуждении. Тогда уровни локализации 2 и 5 заполнены. При постепенном повышении температуры наступает такой момент, когда вероятность освобождения с уровня 2 значительно возрастает и число освобождаемых

электронов в единицу времени становится много больше числа захватываемых на ловушку. Таким образом, мы имеем дополнительную “накачку” на уровень 1, обусловленную этими электронами. Для постоянной температуры условие равновесия [253]

$$G = I_1 + I_{\text{безызлуч}} + I_{DA}. \quad (2.12)$$



1 – средним размером КТ 3.1 нм; 2 – 3.3 нм; 3 – 3.5 нм; 4 – 3.8 нм; 5 – 4.5 нм

Рисунок 2.8 – Разностные кривые температурных зависимостей интенсивности рекомбинационной люминесценции для коллоидных КТ CdS/gel

Разность интенсивности люминесценции при охлаждении и нагревании будет обусловлена для температур до 230 К освобождением электронов преимущественно с уровня 2, т.е.:

$$n_2 \gamma_2'' - n_1 \gamma_2' = \Delta(I_1 + I_{\text{безызлуч}} + I_{DA}) \quad (2.13)$$

С учётом (2.10)

$$I_1 = \alpha \gamma_1 \cdot n_1 = \alpha \gamma_1 \cdot n_3 \cdot \frac{\gamma_3 \beta + \gamma_3''}{\gamma_3'} = I_{DA} \left[\frac{\alpha \gamma_1}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1 \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} \right] \quad (2.14)$$

$$I_{\text{безызл}} = \alpha \gamma_1' \cdot n_1 = \alpha \gamma_1' \cdot n_3 \cdot \frac{\gamma_3 \beta + \gamma_3''}{\gamma_3'} = I_{DA} \left[\frac{\alpha \gamma_1'}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1' \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} \right] \quad (2.15)$$

Тогда (2.13) примет вид [253]

$$n_2 \cdot \gamma_2'' - I_{DA} \cdot \gamma_2' \cdot \left[\frac{1}{\gamma_3'} + \frac{\gamma_3''}{\gamma_3 \beta \gamma_3'} \right] = \Delta \left(I_{DA} \cdot \left[\frac{\alpha \gamma_1}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1 \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} + \frac{\alpha \gamma_1'}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1' \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} + 1 \right] \right). \quad (2.16)$$

Справа в этом выражении стоят все измеряемые в эксперименте параметры, и слева второе слагаемое также известно. Второе уравнение в системе (2.11) решали

численно, используя эмпирические параметры. Определённые таким образом глубины мелких уровней локализации для КТ CdS/gel приведены в таблице 2.1.

Таким образом, несмотря на то, что желатина позволяет стабилизировать коллоидный раствор КТ CdS/gel и синтезировать КТ различного среднего размера, молекулы желатины при пассивации оставляют много локализованных состояний на поверхности КТ. Эти состояния не участвуют напрямую в излучении, но способны захватывать носители заряда и проявляются в термостимулированной люминесценции.

Рассмотрим влияние окружения на формирование мелких локализованных состояний в коллоидных КТ CdS. Для этого заменим пассиватор с желатины на тиогликолевую кислоту или ZnS.

На рисунке 2.9 представлены разностные кривые интенсивности рекомбинационной люминесценции для КТ CdS/TGA средним размером около 3.6 нм, а также CdS/ZnS в зависимости от температуры. Отмечено два пика термостимулированной люминесценции с максимумом в области 110 К и 265 К для всех образцов. Эти пики проявляют разную зависимость от толщины ZnS оболочки на ядре CdS/TGA. Первый пик с максимумом около 110 К не изменяется по мере наращивания оболочки. Напротив, второй пик уже для 1 монослоя (1 ML) становится заметно слабее. Для толщины оболочки в 2 и 4 монослоя этот пик практически полностью исчезает, что указывает на связь двух пиков с двумя различными типами локализованных состояний. Важным является то, что концентрация одного из двух типов локализованных состояний осталась практически без изменений. По-видимому, в условиях синтеза КТ в воде и невысокой температуре оболочка ZnS не способна эффективно покрыть ядро CdS/TGA. Однако, как показано в главе 1, при наращивании ZnS оболочки интенсивность рекомбинационной люминесценции для толщины ZnS оболочки около 2 ML возросла более чем в 2 раза.

Модель процессов, включающая уровни локализации, излучательные и безызлучательные переходы, аналогична представленной на рисунке 2.8. Энергетические уровни центра люминесценции, энергия активации температурного тушения, а также глубины локализованных состояний устанавливались при численном решении системы (2.11) и представлены в таблице 2.2.

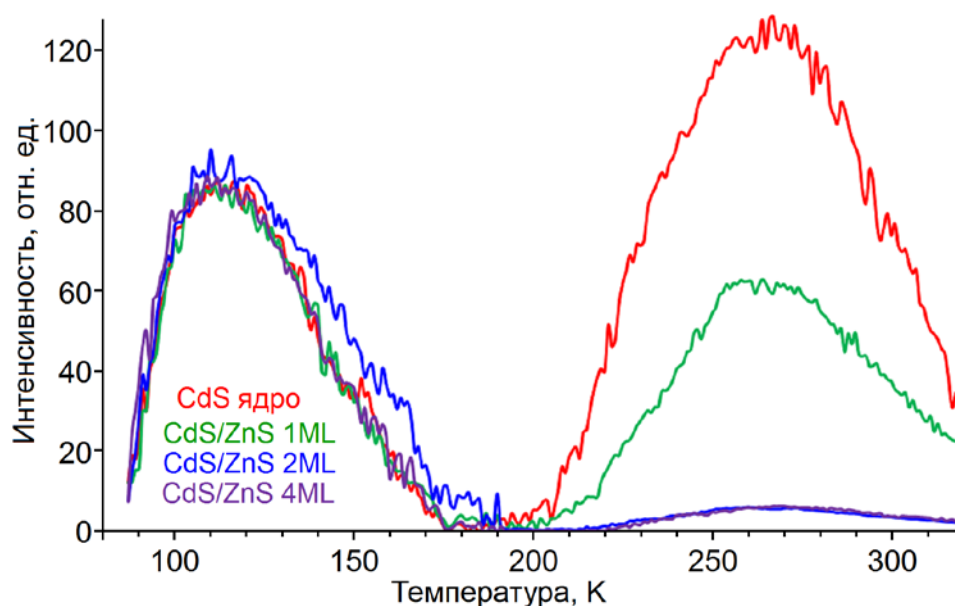


Рисунок 2.9 – Разностные кривые интенсивности люминесценции рекомбинационной полосы для КТ CdS/TGA и CdS/ZnS/TGA

Значение глубины донорного уровня для КТ CdS/TGA, а также CdS/ZnS около 115-117 мэВ (E_3 в таблице 2.2) совпадает с аналогичной величиной для КТ CdS/gel (таблица 2.1). Два типа мелких локализованных состояний обнаруженных здесь также присутствовали и в КТ CdS/gel. Таким образом, обнаруженные локализованные состояния методиками фото- и термостимулированной люминесценции являются свойством КТ CdS синтезированных золь-гель методикой в воде, и не зависят от используемого органического (желатина или TGA) или неорганического (ZnS) пассиватора.

Таблица 2.2 – Параметры аппроксимации температурных зависимостей полос люминесценции для КТ CdS/TGA и CdS/ZnS

толщина ZnS, ML	Температурное тушение		Локализованные состояния	
	E_1 , эВ	E_3 , эВ	E_2 , эВ	E_5 , эВ
0	0.05	0.115	0.086	0.123
1	0.051	0.117	0.085	0.124
2	0.049	0.116	0.087	0.127
4	0.050	0.115	0.086	0.125

Реализованная нами методика термостимулированной люминесценции позволила обнаружить мелкие локализованные состояния в КТ CdS, которые

захватывают электрон. Эти локализованные состояния не испускают излучение. Однако, как отмечается в работах [200,201,262,266], такие локализованные состояния оказывают важное значение в электрических применениях КТ, захватывая носители заряда и, уменьшая, тем самым, проводимость устройств, построенных на базе КТ.

Случай излучательной рекомбинации дырки с локализованным на центре свечения электроном

Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ средними размерами 2.2 нм, 2.5 нм и 3.6 нм и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ размером около 3.2 нм также наблюдалась термостимулированная люминесценция в полосе с максимумом, расположенным в области 850-1250 нм. В отличие от КТ CdS излучение в КТ Ag_2S возникает в результате рекомбинации локализованного на центре люминесценции электрона с дыркой в квантово-размерном состоянии “валентной зоны”. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ наблюдалось сильное температурное тушение. Так для КТ средним размером 2.2 нм интенсивность люминесценции возрастала в 40 раз при охлаждении образца до 80 К.

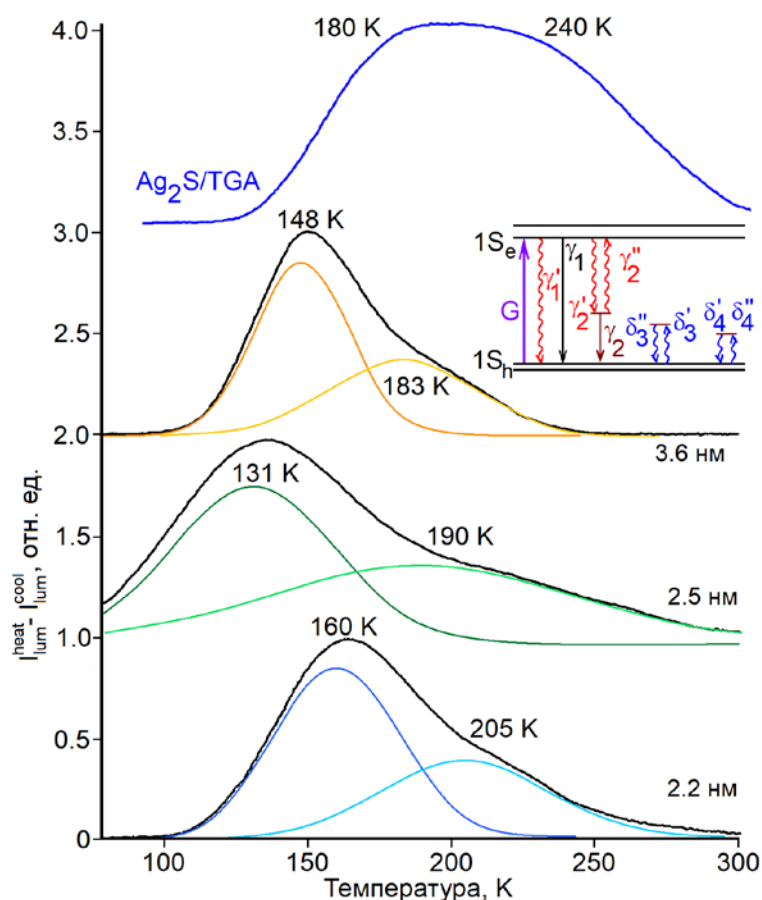


Рисунок 2.10 – Разностные кривые интенсивности рекомбинационной люминесценции для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$. На врезке схема уровней и переходов

На рисунке 2.10 представлены разностные кривые интегральной интенсивности люминесценции образцов коллоидных КТ Ag₂S/gel и Ag₂S/TGA. Как и в случае коллоидных КТ CdS кривые термостимулированной люминесценции для КТ Ag₂S/gel содержат два пика термовысвечивания. Для образцов КТ Ag₂S/TGA эти пики оказались не разрешены, что, видимо, обусловлено распределением уровней локализации по энергии. Температуры, соответствующие положению максимумов составляющих полос термовысвечивания также указаны на рисунке 2.10. Для нахождения энергии активации температурного тушения, а также глубин локализованных состояний составлена система балансных уравнений с учётом механизма люминесценции. Схема переходов включает: 1 – излучательную аннигиляцию экситона с вероятностью γ_1 ; 2 – безызлучательную аннигиляцию экситона $\gamma'_1(T) = \gamma'_1(0) \cdot \exp(-\Delta E_1/kT)$. 3 – захват электрона на центр люминесценции γ'_2 ; 4 – инжекция электрона из центра люминесценции $\gamma''_2(T) = \gamma''_2(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)$; 5 – инжекция из локализованного состояния 3 как $\delta''_3(T) = \delta''_3(0) \cdot \exp(-\Delta E_3/kT)$ и локализованного состояния 4 как $\delta''_4(T) = \delta''_4(0) \cdot \exp(-\Delta E_4/kT)$; n_0 – заселенность уровня 1S^h дырками; n_i – заселенность i -го уровня дырками; G – интенсивность возбуждения образца. Система балансных уравнений:

$$\begin{cases} \dot{n}_0 = G - n_0 n_1 (\gamma_2 + \gamma_1 + \gamma'_1) - n_0 (\delta_3' + \delta_4') + n_3 \delta_3'' + n_4 \delta_4'' \\ \dot{n}_1 = G + \gamma_2'' n_2 - ((\gamma_1 + \gamma'_1) n_0 + \gamma_2') n_1 \\ \dot{n}_2 = n_1 \gamma_2' - n_2 (\gamma_2'' + \gamma_2 n_0) \\ \dot{n}_3 = n_0 \delta_3' - n_3 \delta_3'' \\ \dot{n}_4 = n_0 \delta_4' - n_4 \delta_4'' \end{cases}, \quad (2.17)$$

где уравнения для n_0 , n_3 и n_4 записаны для дырок, а n_1 и n_2 для электронов, решалась численно при допущении, что при охлаждении образца населенность уровня 1S^h порядка 1, а при охлаждении осуществляется равновесие между возбуждением и потерями энергии на излучение. Определённые параметры системы представлены в таблице 2.3. Таким образом, методом термостимулированной люминесценции обнаружены два типа мелких локализованных состояний в коллоидных КТ Ag₂S/gel средними размерами 2.2 нм, 2.5 нм, 3.6 нм и Ag₂S/TGA 3.2 нм с энергией ионизации (глубиной) в диапазоне 0.05-0.11 эВ.

Таблица 2.3 – Параметры аппроксимации температурных зависимостей полос люминесценции для КТ Ag₂S/gel и Ag₂S/TGA

d, нм	Максимум полосы люминесценции	Температурное тушение		Локализованные состояния	
		E ₁ , эВ	E ₂ , эВ	E ₃ , эВ	E ₄ , эВ
2.2	1190	0.01	1.90	0.08	0.11
2.5	1200	0.01	1.85	0.05	0.10
3.6	1240	0.01	1.60	0.07	0.09
3.2	960	0.01	1.3	от ~0.06	до ~0.12

Данные о локализованных состояниях в коллоидных КТ будут использованы при обсуждении динамики распада возбуждений, как в отдельных КТ, так и в гибридных ассоциатах на их основе.

2.3 Механизмы фотопроцессов, определяющих люминесценцию в КТ CdS [83,251,253,254]

Как было показано в главе 1, для коллоидных КТ, синтезированных из преимущественно нестехиометрических соединений CdS и Ag₂S, характерна преимущественно рекомбинационная и отсутствует экситонная люминесценция. Причиной этого, по-видимому, являются локализованные состояния, на которые захватываются носители заряда и резко сокращается время жизни экситона. В пункте 2.2 рассмотрены основные результаты исследования локализованных состояний в этих КТ. Однако для обоснования реальных моделей оптических переходов, возникающих при фотовозбуждении КТ, в том числе, сопровождающихся люминесценцией, необходимы данные о динамике распада экситонов. Основными методами, которые использованы для получения этих данных, были метод фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения (“pump-probe” метод) и наносекундной кинетики люминесценции.

2.3.1 Динамика экситонов в коллоидных КТ CdS с участием локализованных состояний [251,253,254]

В исследованиях методом “pump-probe” использовали экспериментальную установку Института физики НАН Беларуси (Лаборатория инфракрасных лучей). Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.11. В методе “pump-probe” временное разрешение составляло 230 фс. Лазерная система действует по схеме задающий титан-сапфировый генератор – стрэтчер – усилитель – компрессор. Для возбуждения использовали вторую гармонику титан-сапфирового лазера с длиной волны около 400 нм. В качестве пробного луча использовали излучение фемтосекундного континуума, генерируемого первой гармоникой титан-сапфирового лазера в кювете с H₂O. Зондирование исследуемых объектов после возбуждения осуществляли в спектральном диапазоне 400-750 нм. Диапазон изменения задержек пробного луча составлял от – 0.6 до 1600 пс.

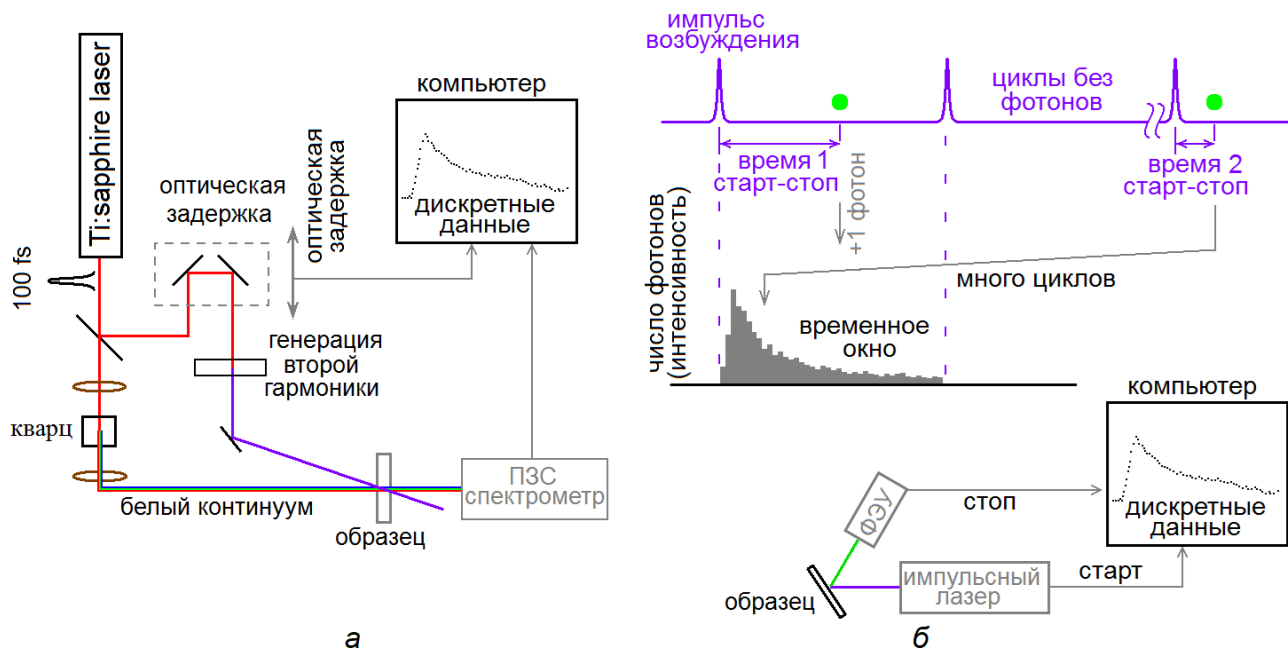
В рамках данного подхода разработана методика исследования фемтосекундной динамики экситонов в синтезированных образцах КТ и ассоциатов коллоидных КТ CdS и AgS. В главах 3 и 4 эта же методика применена для анализа динамики электронных возбуждений в ассоциатах.

При выполнении исследования спектров наведенного поглощения для исследуемых образцов КТ использовали режим накачки, при котором для КТ наблюдается преимущественно моноэкситонная динамика.

Спектры наведённого поглощения гидрофильных коллоидных КТ CdS/gel средними размерами от 3.1 до 4.5 нм, записанные через 2.2 пс после возбуждающего импульса 400 нм и длительностью 230 фс при энергии в импульсе 2 мкДж, представлены на рисунке 2.12. Наблюдала полосу наведённого просветления в области от 405 нм до 455 нм, для КТ CdS исследуемых образцов. Сравнение положения максимумов полос наведённого просветления со спектрами стационарного поглощения позволяет сделать заключение о том, что наблюдаемая полоса связана с экситоном в основном состоянии ($1S_e-1S_{3/2}$) в КТ CdS/gel. Действительно при возбуждении КТ CdS излучением с длиной волны 400 нм, во всех образцах экситон возникает в возбуждённом состоянии.

Как уже отмечалось, возможно несколько путей релаксации, описываемых простейшими кинетическими моделями, которые учитывают начальные

процессы, происходящие после возбуждения в нанокристалле, содержащем локализованные состояния. Это (i) - быстрое охлаждение горячего экситона, которое, как правило, происходит за сотни фемтосекунд в коллоидных КТ [260-264] с последующим захватом; (ii) - захват горячего экситона на поверхностные ловушки, который идёт параллельно с охлаждением [259,260,262,266].



а – установка памп-проб; б – установка время-коррелированного однофотонного счёта

Рисунок 2.11 – Принципиальные схемы установок для исследования время-разрешённого поглощения и люминесценции

Спустя несколько сотен фемтосекунд, по-видимому, аналогично случаю нанокристаллов CdSe из-за ультрабыстрой релаксации экситон переходит в основное состояние [258-262]. Это подтверждается спектральными данными для времени задержки 2.2 пс. Положение полос наведённого просветления совпадает с положением экситонного поглощения в стационарных спектрах.

На рисунке 2.13 представлены временные зависимости спектров наведённого поглощения для КТ CdS/gel средним размером 3.5 нм. Данные зависимости являются типичными для всех исследованных образцов КТ CdS/gel. Для времени задержки после импульса возбуждения в 600 фс возникает полоса наведённого просветления в области основного состояния экситона, которая затем исчезает. При этом отсутствуют изменения как положения полосы просветления, так и её полуширины, составившей 0.165 эВ. На врезках к рисунку 2.13 представлена динамика восстановления поглощения в максимуме экситонной полосы для времён от 0 до 50 пс и от 0 до 1600 пс. Видно, что динамика затухания

мультиэкспоненциальная. Результаты аппроксимации экспериментальных данных суммой нескольких экспонент

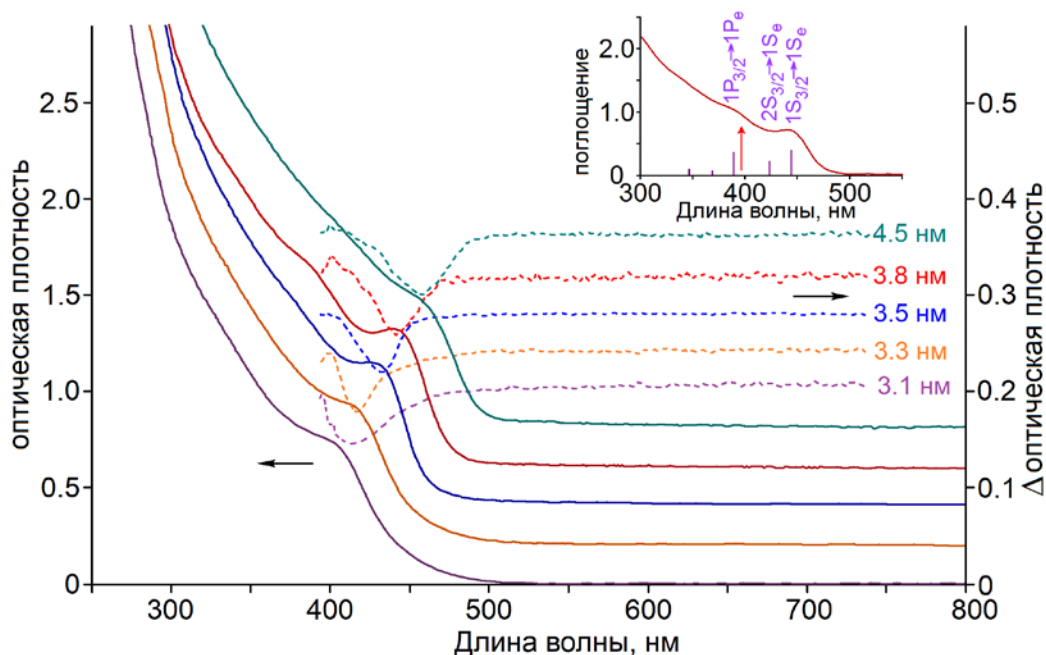


Рисунок 2.12 – Спектры стационарного (сплошные) и наведённого (пунктир) поглощения через 2.2 пс после возбуждения для коллоидных КТ CdS/gel. На врезке спектр поглощения КТ CdS/gel размером 3.8 нм, красная стрелка – положение линии возбуждения 2-ой гармоники Ti:сапфирового лазера

$$\Delta D(t) = -(1 - \exp[-(t - t_0)/\tau_{rise}]) \sum_{i=1}^3 a_i \exp[-(t - t_0)/\tau_i] \quad (2.18)$$

где τ_{rise} – время нарастания просветления, a_i и τ_i – амплитуда и время жизни i компоненты, t_0 – время действия импульса, представлены в таблице 2.4. Аналогичную мультиэкспоненциальную динамику распада полосы наведённого просветления, наблюдали ряд авторов [272,274,275,287].

Таблица 2.4 – Результаты аппроксимации экспериментальных данных суммой экспонент

Размер КТ, нм	a_1	τ_1 , пс	a_2	τ_2 , пс	a_3	τ_3 , пс
3.1	0.021	4500	0.0120	100	0.0090	3.5
3.3	0.0345	10000	0.0130	100	0.0100	4.0
3.5	0.072	4000	0.0250	92	0.0080	4.0
3.8	0.0158	4500	0.0097	95	0.0045	4.0
4.5	0.0136	5500	0.0210	92	0.0110	4.5

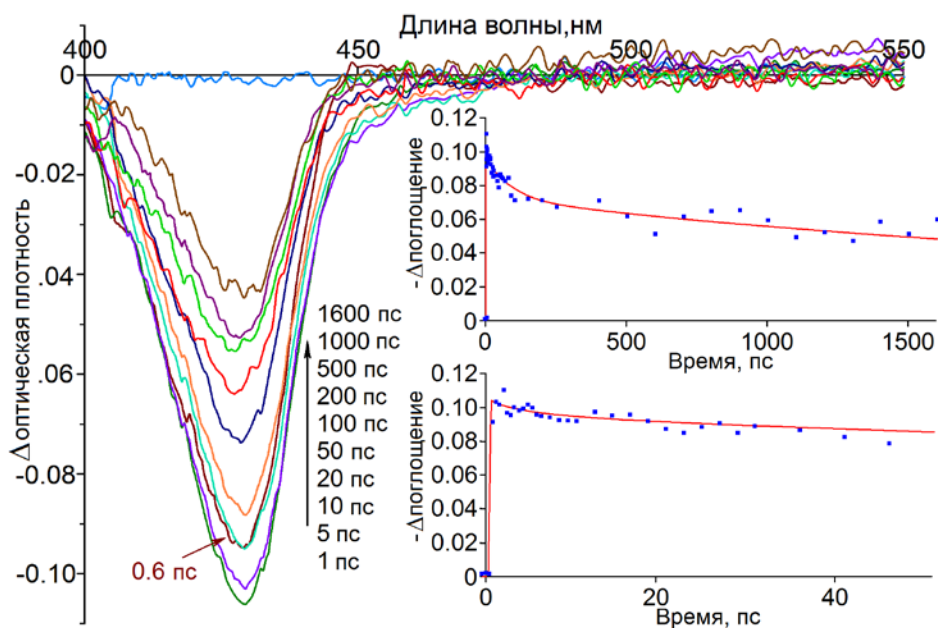


Рисунок 2.13 – Динамика спектров наведённого поглощения для КТ CdS/gel размером 3.5 нм. На врезке динамика восстановления экситонного поглощения, точки – экспериментальные результаты, красная – аппроксимация выр. (2.18)

Кроме описанного выше наведённого просветления экситонной полосы также была обнаружена полоса наведённого поглощения в длинноволновой области относительно полосы поглощения экситона (рисунок 2.14 и 2.15). Для КТ CdS/gel средним размером 3.3 нм для наведённого поглощения на временной шкале до 5 пс в диапазоне длин волн от 500 нм до 700 нм есть участок нарастания сигнала. Этот сигнал совпадает с начальным этапом восстановления экситонного поглощения в максимуме полосы. Для КТ CdS/gel размером 3.8 и 4.5 нм отсутствует сигнал наведённого поглощения в области 500-750 нм (рисунок 2.15), несмотря на присутствие быстрой компоненты в динамике восстановления экситонного поглощения.

Обнаруженная сложная динамика, указывает на участие в распаде экситона в коллоидных КТ CdS/gel локализованных состояний [259,260], которые проявляют себя в термо- и фотостимулированной люминесценции.

Для исследованных образцов коллоидных КТ CdS/gel обнаружена размерная зависимость в спектрах наведённого просветления. Положения экситонного перехода в спектрах стационарного поглощения и полосы наведённого просветления не отличаются друг от друга, что указывает на общую природу обеих полос (экситон в основном состоянии $1S_e-1S_{3/2}$). В условиях проводимых экспериментов, вероятно, реализовали одноэкситонный режим возбуждения. Действительно для всех исследуемых образцов оптическая

плотность линейного поглощения в области экситона была около 2.0. При возбуждении импульсом уменьшение поглощения (просветление) составило величину, не превышающую 0.1 для всех образцов КТ CdS/gel.

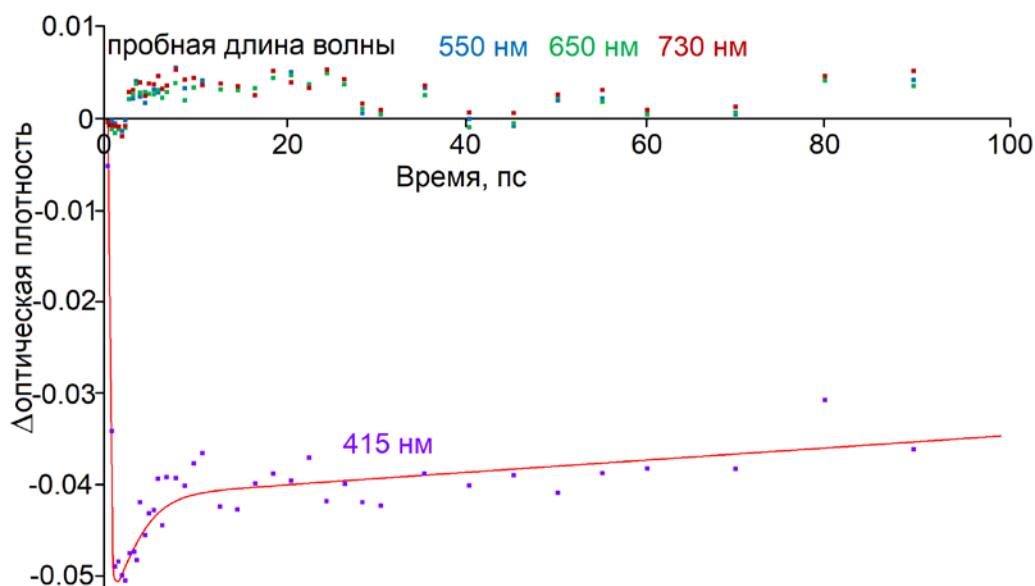


Рисунок 2.14 – Динамика восстановления поглощения на разных длинах волн для образца КТ CdS/gel диаметром 3.3 нм

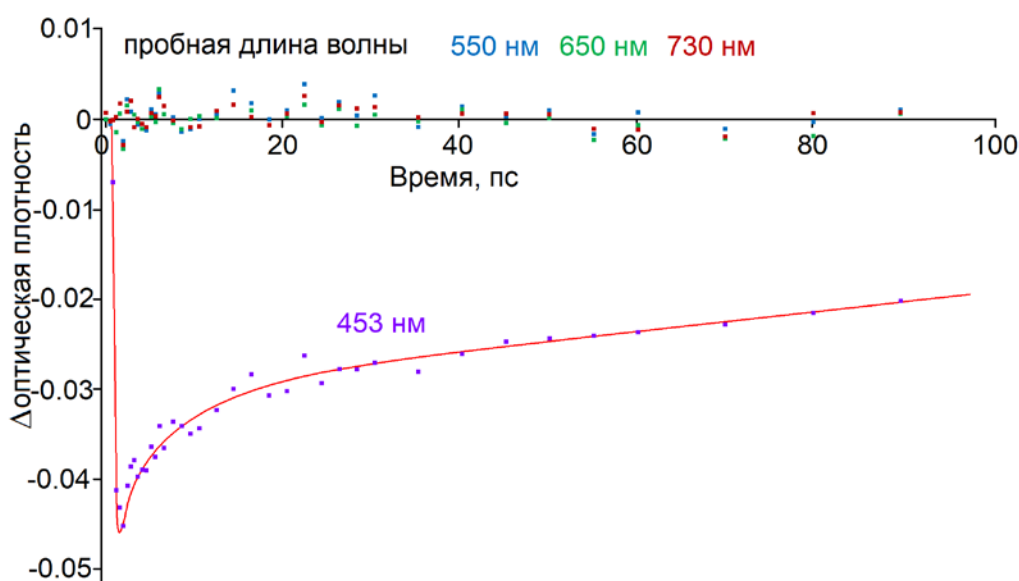


Рисунок 2.15 – Динамика восстановления поглощения на разных длинах волн для образца КТ диаметром 4.5 нм

Отбелить поглощение в КТ способна одна электрон-дырочная пара [288]. Однако для полного исчезновения поглощения, с учётом двухкратного вырождения $1S_e$ состояния необходимы две электрон-дырочные пары [262].

Оценим среднее число экситонов, генерируемых в одной КТ в условиях нашего эксперимента на основании закона Бугера:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (2.19)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, C – концентрация невозбуждённых КТ, l – толщина кюветы. Тогда концентрация невозбуждённых КТ уменьшилась на $\Delta D/D = 0.05$, а среднее число экситонов составило $\langle N \rangle = 0.1$. С другой стороны, среднее число экситонов, возбуждаемых в одной КТ, оцененное для энергий возбуждения 2 мкДж, диаметра пучка 1.3 мм, молярного коэффициента поглощения КТ 10^5 литр/моль·см, оказалось равным 0.05. Тогда с учётом Пуассоновского распределения числа экситонов

$$P(N) = e^{-\langle N \rangle} \cdot \frac{\langle N \rangle^N}{N!}, \quad (2.20)$$

для $\langle N \rangle = 0.1$ получим, что вероятность поглощения двух фотонов одной КТ и образования биэкситона менее 0.005. Таким образом, вероятность возбуждения биэкситона в 20 раз меньше, чем вероятность возбуждения экситона при используемых нами интенсивностях возбуждения. Учитывая, что энергия кванта возбуждения 3.1 эВ не превышает две энергии экситона в основном состоянии, исследуемая динамика распада полосы наведённого просветления имеет одноэкситонный режим. Оже-рекомбинацией мультиэкситона в этом случае можно пренебречь [228]. Также эту точку зрения подтверждает отсутствие спектрального сдвига максимума полосы фотообесцвечивания на начальных временах (несколько пс), который в работе [288] связывали с экситон-экситонным взаимодействием.

Обнаруженная в наших экспериментах сложная динамика восстановления фотообесцвечивания содержала несколько компонент (таблица 2.4). В работах по спектроскопии наведённого поглощения в КТ CdSe [259,260,266] показано, что полоса наведённого просветления $1S_e-1S_{3/2}$ обусловлена только динамикой электрона из-за высокой плотности дырочных состояний. Динамику дырки исследуют по узкой, расположенной на длинноволновом хвосте полосы экситонного просветления, полосе наведённого поглощения [259,260]. Для всех исследованных нами образцов оказалось, что дырка захватывается за время меньшее 1 пс. В таком случае этот процесс определяет отсутствие экситонной люминесценции в КТ CdS.

Обнаруженная нами мультиэкспоненциальная динамика восстановления экситонного поглощения обусловлена динамикой релаксации электрона: (i) – это захват на локализованные состояния – донор центра люминесценции, мелкие и

глубокие локализованные состояния, обнаруженные методами фото- и термостимулированной люминесценции; (ii) – рекомбинация экситона.

Начиная с 1 пс времени после импульса возбуждения, электрон находится в 1S состоянии. Поскольку число локализованных состояний распределены по КТ в образце в соответствии с законом Пуассона (в образце присутствуют КТ в которых нет электронных локализованных состояний, есть одно, два и так далее), то воспользуемся подходом, предложенным [289] для описания динамики люминесценции. Пусть скорость захвата электрона одним локализованным состоянием будет k , а для n локализованных состояний будет $n \cdot k$. Тогда изменение во времени заселенности N_n электроном 1S состояния в КТ:

$$\frac{dN_n}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_{rad}} + nk\right)N_n, \quad (2.21)$$

где, τ – время жизни “свободного” электрона в КТ при отсутствии уровней локализации. Тогда

$$N_n(t) = N_n(0) \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau} + nk\right)t\right]. \quad (2.22)$$

Для исследуемого образца, необходимо усреднить заселённость по всем КТ. Тогда

$$-\Delta D \propto \sum_{n=1}^{\infty} N_n(t). \quad (2.23)$$

Число КТ, содержащих n локализованных состояний, будет

$$p(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \exp[-\langle n \rangle], \quad (2.24)$$

где $\langle n \rangle$ - среднее число локализованных состояний в одной КТ.

$$\begin{aligned} -\Delta D &\propto \sum_{n=1}^{\infty} N(0) \cdot \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \cdot e^{-\langle n \rangle} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau} + nk\right)t\right] = \\ &= N(0) \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau} - \langle n \rangle [1 - \exp(-kt)]\right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Для $t \sim 0$ присутствует быстрая компонента в ΔD , обусловленная захватом электронов. Чем больше уровней локализации в КТ, тем быстрее захват электронов. Для больших времён останутся электроны только в тех КТ, в которых отсутствуют ловушки и выражение (2.25) будет иметь вид:

$$\Delta D \propto N(0) \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau} - \langle n \rangle\right], \quad (2.26)$$

то есть ΔD – экспоненциально зависит от времени, а амплитуда сигнала - меньше в $\exp[\langle n \rangle]$ раз. Результаты аппроксимации экспериментальных данных выражением (2.25), приведены в таблице 2.5. Достоверность аппроксимации для всех образцов превышала 90%.

Итак, $\Delta D \sim N(0)/\exp[\langle n \rangle]$ – это амплитуда сигнала наведённого просветления от КТ, в которых отсутствуют локализованные состояния, а $1/\exp[\langle n \rangle]$ – доля КТ, в которых отсутствуют локализованные состояния. Сигнал наведённого просветления обусловлен электронами в $1S$ состоянии, а экситонная люминесценция также определяется заселённостью дырок в $1S_{3/2}$ состоянии. С другой стороны, рекомбинационная люминесценция на донорно-акцепторных парах (ДАП) определяется локализованными электронами и дырками. Для КТ CdS/gel всех исследованных средних размеров интегральная интенсивность экситонной люминесценции меньше интегральной интенсивности ДАП люминесценции более чем в 40 раз. А доля долгоживущих электронов для всех образцов больше 0.36 (таблица 2.5). Таким образом, низкая эффективность экситонной люминесценции, в противоположность большой доли КТ с долгоживущими электронами в $1S$ состоянии и высокой эффективности ДАП люминесценции обусловлена быстрой локализацией дырок на центры ДАП люминесценции. Быстрый захват дырок локализованными состояниями был также обнаружен в КТ CdSe другими авторами [260,262].

Наряду с обнаруженной полосой наведённого просветления, обусловленной электронами в $1S$ состоянии, также была обнаружена красно смещённая широкая

Таблица 2.5 – Параметры аппроксимации экспериментальных данных выражением (2.25)

Диаметр КТ, нм	τ , пс	$\langle n \rangle$	k , пс ⁻¹	$1/\exp(\langle n \rangle)$
3.1	2800	0.58	0.042	0.55
3.3	3670	0.352	0.062	0.7
3.5	5080	0.398	0.017	0.67
3.8	2590	0.486	0.028	0.62
4.5	3280	1.03	0.0275	0.36

бесструктурная полоса наведённого поглощения в области 500-700 нм для КТ CdS/gel средними размерами от 3.1 нм до 3.5 нм. В работе [290] предположено, что наведённое поглощение связано с выбросом электронов из КТ в окружающий растворитель. Однако такой процесс эффективен только при возбуждении нескольких электрон дырочных пар в одной КТ [290]. Позже для КТ CdSe показано, что длинноволновая полоса поглощения обусловлена захватом на локализованные состояния [266]. В наших экспериментах для полосы наведённого поглощения в области 500-700 нм на начальной стадии 0-5 пс присутствует нарастание. Оно синхронно с быстрой компонентой сигнала экситонного просветления. Таким образом, связали быструю компоненту с захватом электронов на локализованные состояния.

Несмотря на то, что желатина позволяет стабилизировать коллоидный раствор КТ CdS и получать различные размеры, по-видимому, молекулы желатины при пассивации создают заметную концентрацию локализованных состояний на поверхности КТ. Эти состояния проявляются в фото- и термостимулированной люминесценции, а также в виде длинноволновой полосы наведённого поглощения.

Таким образом, сложная динамика восстановления поглощения обусловлена захватом электронов на локализованные состояния, обнаруженные нами методиками фото- и термостимулированной люминесценции. Учёт распределения числа локализованных состояний в КТ в соответствии со статистикой Пуассона приводит к описанию сложной динамики восстановления экситонного поглощения. Сравнение амплитуды медленной компоненты в сигнале наведённого просветления с интегральной интенсивностью экситонной и примесной люминесценции приводит к выводу о существовании быстрого канала захвата дырок на центр ДАП люминесценции.

2.3.2 Динамика экситонов в коллоидных КТ CdS/ZnS с участием локализованных состояний [83, 251]

Успешное применение КТ основано на детальном понимании процессов распада возбуждений. Одним из факторов, определяющих пути распада возбуждений, являются локализованные состояния. В случае применения КТ в

качестве люминофоров с локализованными состояниями борются, покрывая КТ различными органическими и неорганическими оболочками, как правило, ZnS. Для фотокатализа и некоторых других применений локализованные состояния важны, поскольку увеличивают эффективность разделения носителей заряда. Роль локализованных состояний, которые позволяют расширить спектральную область чувствительности солнечного элемента за счет двухквантовых переходов через промежуточную полосу, подробно изучали в [291]. По данным фото- и термостимулированной люминесценции, в КТ CdS имеется значительная концентрацией мелких и глубоких локализованных состояний. Концентрацию некоторых из них удаётся уменьшить, другие оказываются нечувствительны к формированию ZnS оболочки в рамках методик водного синтеза.

Рассмотрим влияние формирующейся оболочки из ZnS на КТ CdS/TGA средним размером 3.5 нм на процессы распада возбуждений. На рисунке 2.16 представлены спектры поглощения КТ CdS/ZnS в зависимости от толщины оболочки ZnS. По мере наращивания оболочки из ZnS положение полосы экситонного поглощения испытывала длинноволновое смещение на 0.05 эВ, что косвенно указывает на формирование оболочки [292]. Также при формировании ZnS оболочки возрастает поглощение в области 300-350 нм, что соответствует поглощению в сульфиде цинка. Таким образом, в спектрах поглощения наблюдаются изменения, характерные для систем ядро-оболочка.

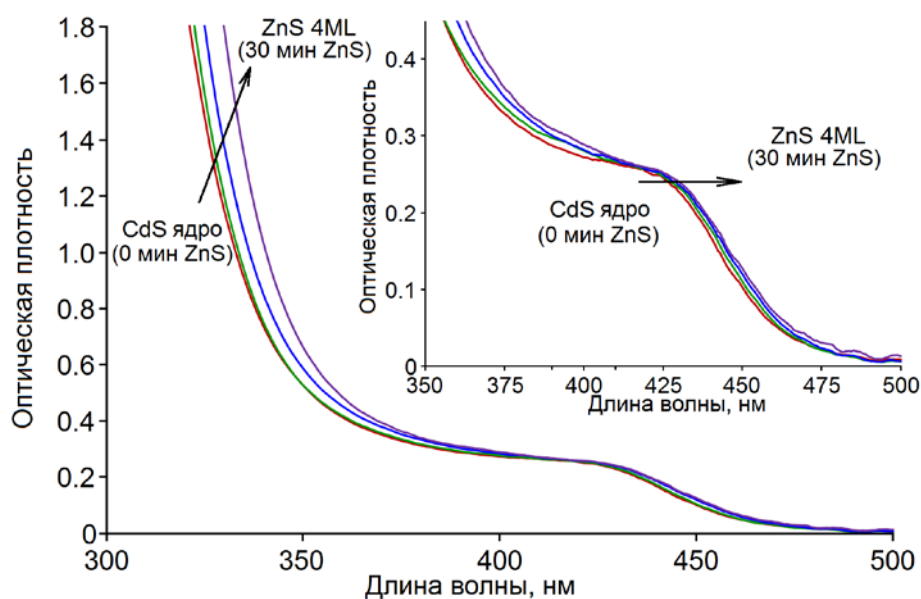


Рисунок 2.16 – Спектры поглощения коллоидных КТ CdS/ZnS/TGA в зависимости от толщины оболочки ZnS

На рисунке 2.17 представлены спектры люминесценции CdS и CdS/ZnS в зависимости от толщины оболочки. Для всех образцов в спектре присутствует широкая полоса с максимумом около 700 нм, полушириной в 220 нм и стоксовым сдвигом около 1 эВ, что указывает на рекомбинационную природу люминесценции [251].

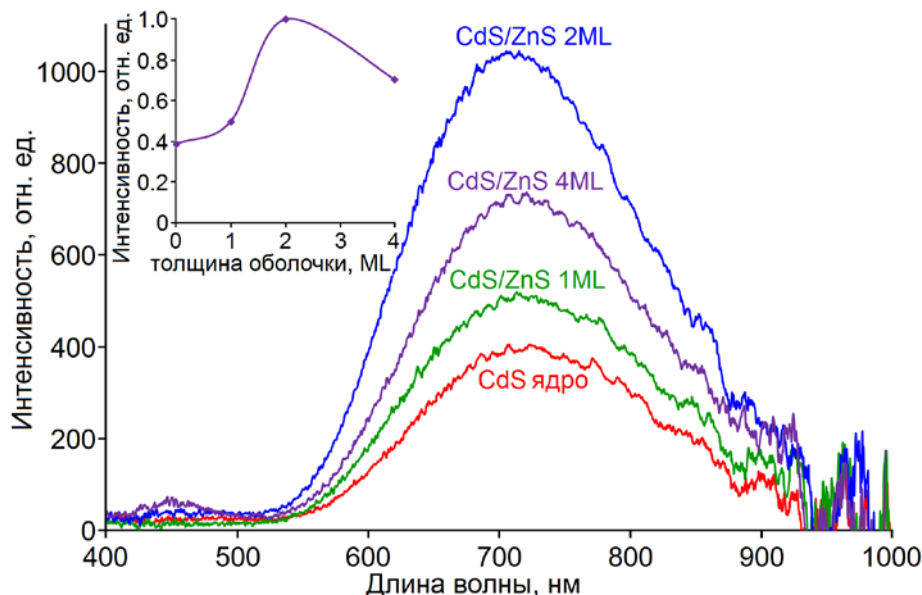


Рисунок 2.17 – Спектры люминесценции коллоидных КТ CdS/ZnS/TGA в зависимости от толщины оболочки ZnS

По мере увеличения толщины оболочки интенсивность рекомбинационной люминесценции возрастает для толщины оболочки в один и два монослоя, и падает для толщины оболочки в 4 монослоя. Главной особенностью является отсутствие для всех образцов экситонной люминесценции. Это обусловлено выбранным подходом к синтезу КТ CdS в воде. В отличие от люминесценции КТ CdSe в спектре люминесценции CdS практически всегда присутствует полоса рекомбинационной люминесценции [196,200,293] за исключением редких случаев, когда удаётся получить только экситонную люминесценцию [294]. При наращивании оболочки из ZnS возрастает интенсивность люминесценции, как в экситонной полосе [197], так и в полосе рекомбинационной люминесценции [197]. Падение интенсивности люминесценции образцов КТ CdS/ZnS 4 ML, по-видимому, обусловлено возрастающим числом дефектов для толстой оболочки из-за заметного рассогласования периодов решётки CdS и ZnS, достигающего 10%. Аналогичное поведение интенсивности люминесценции ядра от толщины оболочки также обнаружили несколько авторов [50,229].

Изменение интенсивности люминесценции в полосе рекомбинационной

люминесценции обусловлено несколькими причинами: (i) – увеличение скорости захвата носителей заряда на центр люминесценции; (ii) – уменьшение числа локализованных состояний – центров безызлучательной рекомбинации; (iii) – уменьшение числа каналов тушения центра рекомбинационной люминесценции. Для разделения этих процессов представим результаты исследований динамики наведённого поглощения и времени жизни рекомбинационной люминесценции.

Итак, на рисунке 2.18 представлены кривые затухания КТ CdS/ZnS в максимуме полосы рекомбинационной люминесценции. По мере наращивания ZnS оболочки, затухание люминесценции замедляется (1 ML и 2 ML), а затем опять становится быстрее. Для аппроксимации кривых затухания люминесценции использовали сумму нескольких экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^5 a_i \cdot \exp(-t / \langle \tau \rangle) \quad (2.27)$$

и

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^5 a_i \cdot \tau_i}{\sum_{i=1}^5 a_i} \quad (2.28)$$

Результаты аппроксимации кривых затухания и определения среднего времени жизни люминесценции, а также данные об интенсивности в максимуме полосы, нормированной на интенсивность КТ CdS/ZnS, представлены в таблице 2.6. Отмечено, что изменение интенсивности в полосе люминесценции, представленное на врезке к рисунку 2.17, идентично изменению среднего времени жизни люминесценции, что указывает на динамический характер тушения именно центра люминесценции. По-видимому, в качестве тушителей выступают поверхностные дефекты КТ CdS, которые удаётся нейтрализовать оболочкой ZnS.

Таким образом, представленные спектрально-люминесцентные данные указывают на формирование оболочки из ZnS на КТ CdS. При этом, как было показано ранее методикой термостимулированной люминесценции, концентрация локализованных состояний с глубиной около 0.08-0.09 эВ, не изменяется при формировании оболочки из ZnS, а с глубиной около 0.12 эВ – значительно снижается.

На рисунке 2.19 представлены спектры наведённого поглощения CdS/ZnS для различной толщины оболочки через 0.6 пс после возбуждающего импульса с длиной волны 400 нм и длительностью 230 фс при энергии в импульсе 2 мкДж. В

спектре присутствует полоса наведённого просветления экситонной полосы с максимумом около 430 нм (2.88 эВ). Отмечено слабое смещение полосы наведённого просветления в длинноволновую сторону при наращивании оболочки из ZnS, аналогично полосе экситонного поглощения в спектре стационарного поглощения.

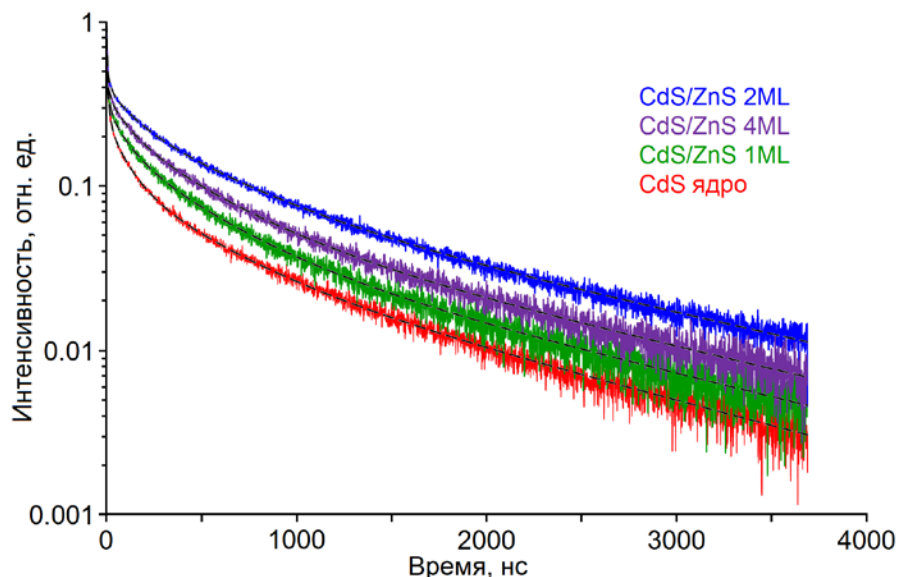


Рисунок 2.18 –Кривые затухания люминесценции КТ CdS/ZnS в зависимости от толщины оболочки ZnS

Таблица 2.6 – Данные аппроксимации кривых затухания люминесценции

	$a_1,$ (τ_1 , нс)	$a_2,$ (τ_2 , нс)	$a_3,$ (τ_3 , нс)	$a_4,$ (τ_4 , нс)	$a_5,$ (τ_5 , нс)	$\langle\tau\rangle$	I/I_{2ML}
CdS	0.04 (1435)	0.08 (396)	0.129 (95)	0.191 (13.5)	0.56 (2.5)	105.3	0.39
1 ML	0.05 (1550)	0.13 (405)	0.12 (99)	0.15 (14)	0.55 (2.5)	145.5	0.54
2 ML	0.098 (1700)	0.183 (470)	0.12 (121)	0.14 (16)	0.459 (2.6)	270	1
4 ML	0.067 (1620)	0.162 (425)	0.124 (108)	0.115 (15)	0.532 (2.5)	193.8	0.72

На врезке к рисунку 2.19 представлена временная эволюция полосы наведённого просветления для КТ CdS. С течением времени она исчезает без изменения положения максимума и полуширины. Это характерно и для остальных образцов. В области 500-750 нм не обнаруживается заметного

изменения поглощения образца. Отмечено, что для времени 0.6 пс после возбуждения в области 470 нм присутствовала слабая полоса наведённого поглощения для всех образцов. При увеличении времени задержки эта полоса быстро исчезала, и, начиная с 1 пс, была полностью неразличима. Учитывая, что эта полоса обусловлена “свободными” дырками [260,262], видно, что они локализируются за время менее 1 пс.

Динамика восстановления поглощения представлена на рисунке 2.19 в зависимости от толщины оболочки. Динамика восстановления поглощения в была неэлементарна и содержала несколько компонент. Результаты аппроксимации экспериментальных кривых суммой нескольких экспонент (см. выражение (2.18)) представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты аппроксимации кривых суммой экспонент для ΔD

Образец	a_1	τ_1 , пс	a_2	τ_2 , пс	a_3	τ_3 , пс
CdS	0.35	2400	0.43	75	0.26	5
CdS/ZnS 1ML	0.33	2600	0.41	80	0.3	5.5
CdS/ZnS 2ML	0.3	2500	0.4	80	0.3	5.3
CdS/ZnS 4ML	0.33	2500	0.41	78	0.26	5.2

Выше показано, что сложная динамика электрона в $1S_e$ состоянии обусловлена захватом его на локализованные состояния, обнаруженные по термостимулированной люминесценции. Здесь отмечено, что для образцов КТ CdS и CdS/ZnS зависимости от времени интенсивности полосы наведённого просветления для различных образцов практически идентичны друг другу. Сделан вывод о том, что, поскольку за полосу наведённого просветления отвечает электрон в $1S_e$ состоянии, то наращивание оболочки ZnS не изменяет скорости захвата электрона на локализованные состояния в коллоидных КТ CdS/TGA.

Интенсивность рекомбинационной люминесценции КТ CdS/ZnS при увеличении толщины оболочки от 1 ML до 4 ML изменяется. Сначала она возрастает, а для оболочки ZnS толщиной в 4 ML снижается. Аналогичную

зависимость интенсивности люминесценции от толщины оболочки также наблюдали для КТ CdSe/ZnS [50]. На отсутствие экситонной люминесценции для КТ CdS/ZnS также указывали в [198]. Синхронно с изменением интенсивности рекомбинационной люминесценции при изменении толщины оболочки ZnS происходило изменение среднего времени жизни люминесценции. Поскольку время жизни люминесценции является мерой квантового выхода, то его

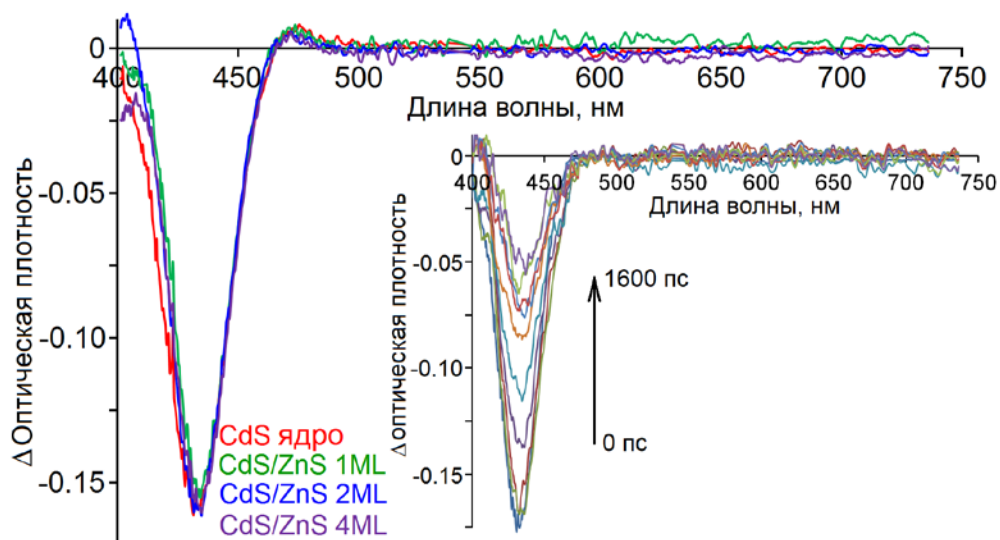


Рисунок 2.19 – Спектры наведённого поглощения CdS/ZnS для различной толщины оболочки через 0.6 пс после возбуждения

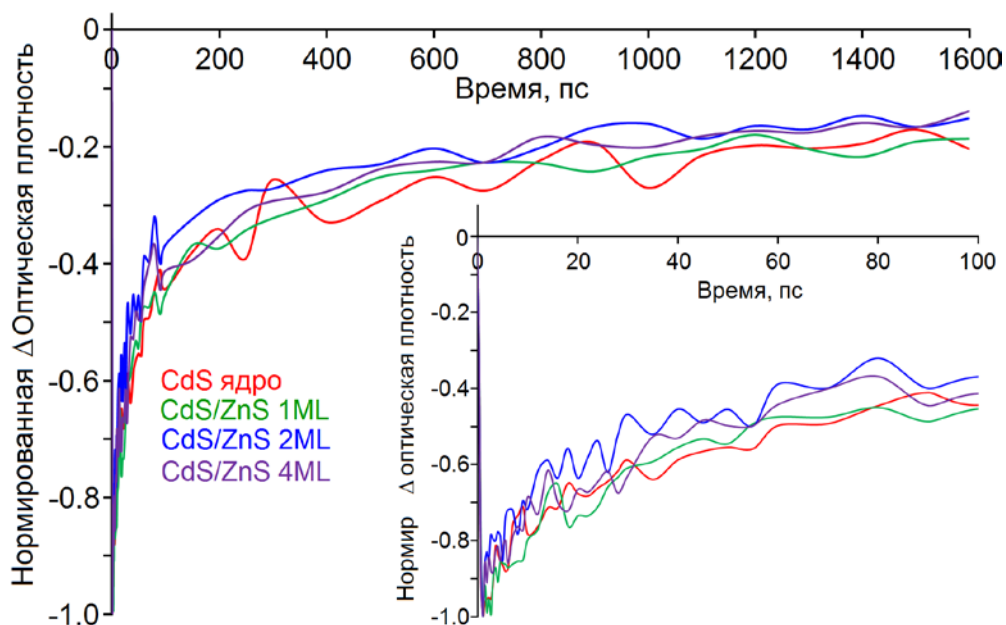


Рисунок 2.20 – Динамика восстановления экситонного поглощения для КТ CdS/ZnS

увеличение одновременно с увеличением интенсивности люминесценции указывает на блокировку безызлучательной рекомбинации. Аналогичное синхронное поведение интенсивности люминесценции и времени жизни

люминесценции при различных обработках поверхности КТ CdSe также обнаружено в [295]. Аналогичный результат получен и в ряде работ [292,296]. В них формирование оболочки ZnS также приводило к затягиванию затухания люминесценции и увеличению времени жизни люминесценции.

С другой стороны, по мере наращивания оболочки ZnS в наших экспериментах по исследованию термостимулированной люминесценции было обнаружено уменьшение концентрации только одного типа локализованных состояний, которые, по-видимому, выступали в качестве безызлучательного канала распада экситона. Однако любой безызлучательный канал может конкурировать как с экситонной люминесценцией, так и с рекомбинационной люминесценцией непосредственно.

Исследование методом спектроскопии наведённого поглощения показало, что для образцов КТ CdS и КТ CdS/ZnS сигналы восстановления поглощения практически идентичны друг другу. Поскольку за полосу наведённого просветления отвечает электрон в 1S состоянии, то можно заключить, что наращивание оболочки ZnS не изменяет скорости захвата электрона на локализованные состояния в гидрофильных коллоидных КТ CdS/TGA. Таким образом, постоянство времени жизни электрона в 1S состоянии при наращивании оболочки ZnS на КТ CdS в противоположность замедлению распада рекомбинационной люминесценции для 1 ML и 2 ML связано с механизмом канала безызлучательной рекомбинации. Совокупность экспериментальных данных позволяет заключить, что локализованные состояния составляют конкуренцию центрам люминесценции. При уменьшении концентрации локализованных состояний, выступающих в роли каналов безызлучательной рекомбинации, конкурирующих с испусканием рекомбинационной люминесценции, увеличивается время жизни люминесценции последнего.

Необходимо отметить, что, несмотря на значительный рост интенсивности люминесценции КТ CdS при наращивании оболочки ZnS, для наших образцов не удастся зарегистрировать интенсивную экситонную люминесценцию, что обусловлено быстрым захватом дырок за время менее 1 пс. Таким образом, нам удалось значительно повысить квантовый выход люминесценции КТ CdS и уменьшить концентрацию локализованных состояний, обнаруженных методом термостимулированной люминесценции.

2.3.3 Наносекундная кинетика люминесценции коллоидных КТ CdS [80,81]

В данном разделе будет представлено обобщение результатов исследований кинетики затухания рекомбинационной люминесценции в донорно-акцепторных парах в КТ CdS/TGA и CdS/gel.

В полосах фотолюминесценции коллоидных КТ CdS записывали кривые затухания люминесценции для различных длин волн, во временном диапазоне до $4 \cdot 10^3$ нс с разрешением в 0.2 нс. При используемой методике время-коррелированного однофотонного счета интенсивность возбуждения такова, что за импульс в образце возбуждается менее одного из 2000 нанокристаллов, то есть вероятность поглощения двух фотонов одной КТ CdS составляла менее $2.5 \cdot 10^{-7}$. В таком случае кинетика рекомбинации в КТ носит преимущественно мономолекулярный характер, т.е. возбуждается максимум одна электрон-дырочная пара в одной КТ. Скорость рекомбинации пропорциональна числу электрон-дырочных пар или числу возбуждённых КТ в образце, т.е.

$$dn/dt = - (k_{rad} + k_{nr}) \cdot n, \quad (2.29)$$

где k_{rad} – константа скорости рекомбинации электрона и дырки, k_{nr} – константа скорости безызлучательной рекомбинации, n – концентрация возбуждённых КТ. Закон затухания будет

$$I(t) = - k_{rad} \cdot dn/dt = k_{rad}/(k_{rad} + k_{nr}) \cdot \exp[-(k_{rad} + k_{nr}) \cdot t], \quad (2.30)$$

т.е. в простейшем случае, когда все КТ в образце одинаковые – ожидается моноэкспоненциальный закон затухания.

На рисунке 1.37 представлено затухание люминесценции КТ CdS диаметром 2.7 нм в полосе люминесценции с максимумом при 2.1 эВ на разных длинах волн регистрации люминесценции [80]. Против ожидания все кривые затухания люминесценции описываются сложным неэкспоненциальным законом затухания [80].

Установленный сложный характер поведения затухания люминесценции может указывать, как на многообразие каналов распада возбуждений, связанных как с процессами внутри КТ, так и с возможным процессом переноса электронного возбуждения между КТ от мелких к более крупным [297]. Результаты исследования кривых затухания люминесценции разбавленных растворов (рисунок 2.21 врезка) указывают, на пренебрежимо малую роль

процессов переноса возбуждений между КТ в кинетике затухания люминесценции. Основным фактором, определяющим перенос между КТ, является среднее расстояние между ними. На врезке к рисунку 2.21 представлено затухание люминесценции в максимуме полосы для образцов КТ CdS диаметром 2.7 нм для обычного и разбавленного в 3 и 10 раз (соответствует средним расстояниям, оцененным из наполняемости полимера, 11.5 нм, 16.5 нм и 24.8 нм). Кривые затухания люминесценции оказались идентичны друг другу. Поэтому взаимодействием между КТ, при рассмотрении закона затухания люминесценции можно пренебречь, и он определяется только внутренними процессами в КТ.

В главе 1 показано, что зависимость скорости затухания люминесценции коллоидных КТ CdS средним размером 2.7 нм от длины волны регистрации люминесценции в пределах спектра обусловлена излучательной рекомбинацией на ДАП. На рисунке 2.21 представлены также кривые затухания люминесценции в максимуме полосы люминесценции в зависимости от среднего размера КТ в ансамбле, подтверждающие ДАП характер излучательной рекомбинации.

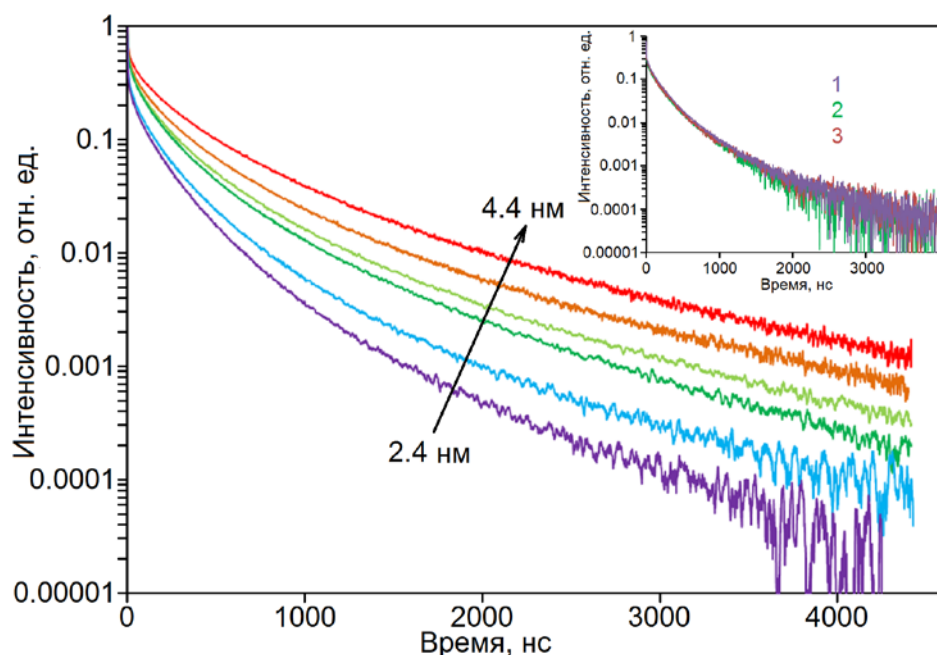


Рисунок 2.21 – Кривые затухания в максимуме полосы люминесценции для КТ CdS. На врезке – кривые затухания люминесценции разбавленных растворов КТ CdS/2.7 нм: 1 – $2 \cdot 10^{-2}$ м.д.; 2 – $0.7 \cdot 10^{-2}$ м.д.; 3 – $0.2 \cdot 10^{-2}$ м.д.

Действительно, при увеличении среднего размера КТ CdS следует ожидать увеличения также среднего расстояния между донором и акцептором в центре люминесценции, и, как следствие (выр. (1.27)), снижение скорости излучательной рекомбинации, что и наблюдается в эксперименте. Представленная модель ДАП

люминесценции с высокой достоверностью, описывает изменение постоянной времени затухания люминесценции при сканировании по спектру свечения. Кроме того, механизм излучательной рекомбинации на ДАП, удовлетворительно описывает полуширину спектра люминесценции (см. главу 1).

При выводе константы затухания (см таблицу 1.3) мы предполагали, что на каждой длине волны вклад дают только КТ одного размера. На самом деле из-за кулоновского взаимодействия между донором и акцептором спектр люминесценции для КТ одного размера неоднородно уширен до величин около 0.07 эВ. Таким образом, на конкретной длине волны вклад в свечение дают КТ разного размера, для которых соответственно есть распределение доноров и акцепторов по расстояниям. Тогда будет и распределение по скоростям излучательной рекомбинации для всех ДАП, в КТ разного размера, которые дают вклад в измеряемую кинетику рекомбинации.

Пусть число КТ, дающих вклад в кинетику затухания люминесценции с постоянной скоростью, распределено по Пуассону

$$N_n^*(0) = N^*(0) \cdot p(n) = N^*(0) \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \exp[-\langle n \rangle], \quad (2.31)$$

где n – число КТ, дающих вклад в затухание люминесценции со скоростью

$$N_n^*(t) = N_n^*(0) \cdot \exp[-(\langle k \rangle + n\alpha) \cdot t]. \quad (2.32)$$

Интенсивность люминесценции в каждый момент времени для всего ансамбля равна сумме интенсивностей от всех КТ:

$$I_{lum} \sim N^*(t) = \sum_{n=0}^{\infty} N_n^*(t) = N^*(0) \cdot \exp[-\langle k \rangle t - \langle n \rangle \cdot (1 - \exp[-\alpha \cdot t])]. \quad (2.33)$$

Таким образом, учёт пуассоновского распределения по скоростям рекомбинации для различных КТ приводит к неэкспоненциальному закону затухания свечения. Для другого распределения по скоростям рекомбинации закон затухания также будет неэкспоненциальным. Так как в более общем случае необходимо учесть ещё и тушение люминесценции (квантовый выход меньше 1) внешними или внутренними акцепторами возбуждения, то аналогичный приём с учётом числа тушителей m даст ещё в выражение сомножитель вида

$$\exp[\langle m \rangle \cdot (1 - \exp[-k_m \cdot t])]. \quad (2.34)$$

В случае сложного закона затухания люминесценции, обусловленного распределением по скоростям рекомбинации или по скоростям тушения люминесценции КТ, удобным параметром оказывается среднее время жизни люминесценции. При этом, независимо от закона затухания люминесценции замена его на моноэкспоненциальный закон с параметром $\langle \tau \rangle$ даст такое же число фотонов, испущенных при затухании люминесценции, т.е. такую же интенсивность свечения:

- для суммы экспоненциальных функций

$$N_{\text{фот}} = \int_0^{\infty} \sum_i a_i \exp(-t / \tau_i) dt = \sum_i a_i \tau_i = \langle \tau \rangle \sum_i a_i = \langle \tau \rangle I(0), \quad (2.35)$$

- для затянутой экспоненты

$$N_{\text{фот}} = I(0) \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right] dt = I(0) \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) = \langle \tau \rangle I(0). \quad (2.36)$$

В дальнейшем, при исследовании процессов безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в гибридных ассоциатах на основе КТ с рекомбинационной люминесценцией мы будем для аппроксимации кривых затухания люминесценции использовать сумму экспонент и затянутую экспоненту.

2.3.4 Модель рекомбинационной люминесценции в коллоидных КТ CdS с учетом полученных данных о свойствах локализованных состояний

На рисунке 2.22 представлена схема энергетических уровней и процессов, происходящих в коллоидных КТ CdS под действием возбуждающих квантов. Схема содержит уровни размерного квантования для электронов и дырок в пределах “зоны проводимости” и “запрещённой зоны”. Центр люминесценции состоит из электронной ловушки – донора D и дырочной – акцептора A. При этом, методикой наведённого поглощения памп-проб показано: охлаждение “горячего экситона” (электрона и дырки) осуществляется на субпикосекундной шкале времени. Захват электронов на центр люминесценции реализуется за время порядка 1-10 нс, дырок – менее чем за 1 пс. Последующая излучательная рекомбинация на донорно-акцепторных парах имеет характерное время 2-200 нс.

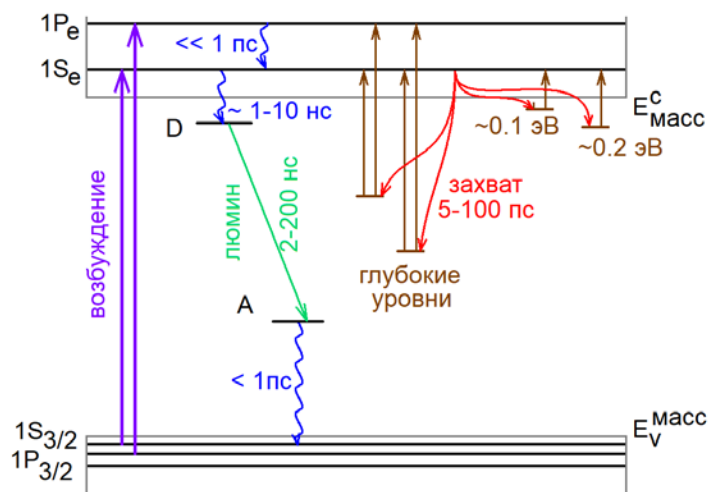


Рисунок 2.22 – Схема уровней коллоидных КТ CdS с рекомбинационной люминесценцией

Конкуренцию с захватом электронов донором центра люминесценции, составляет процесс захвата на локализованные состояния, обнаруженные методиками фото- и термостимулированной люминесценции, с энергиями ионизации 0.1-0.2 эВ и 0.6-2.0 эВ. Скорость захвата этими локализованными состояниями заключено в пределах 10^{10} - $2 \cdot 10^{11}$ с⁻¹. Распределение доноров и акцепторов по расстояниям в центре люминесценции и, следовательно, скоростей рекомбинации по величине в ансамбле КТ определяет неэкспоненциальную кинетику затухания донорно-акцепторной излучательной рекомбинации.

Таким образом, реальная схема состояний и процессов с их участием, сложна, и включает в себя не только уровни размерного квантования и центр рекомбинационной люминесценции (trap state luminescence), но и локализованные состояния, которые на прямую не участвуют в люминесценции, но определяют неэкспоненциальный закон распада экситона и затухания люминесценции.

2.4 Механизмы фотопроцессов, определяющих люминесценцию КТАg₂S [85,256]

2.4.1 Динамика экситона в коллоидных КТ Ag₂S/TGA с учётом локализованных состояний [85,256]

В данном разделе приведены закономерности фемтосекундной динамики электронных возбуждений для коллоидных КТ Ag₂S/TGA, учитывающие каналы

быстрого тушения люминесценции в КТ Ag_2S , стабилизированных gel, TGA, 2-MPA, cys.

Итак, вспомним спектрально-люминесцентные свойства коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. На рисунке 2.23 представлен спектр оптического поглощения и люминесценции для КТ Ag_2S средним размером около 3 нм с распределением от 1 до 7 нм. В отличие от коллоидных КТ CdS/TGA коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ имели широкий бесструктурный спектр линейного поглощения в области от 200 нм до 950 нм, обусловленный вкладом как от экситонных переходов нанокристаллов отличающихся размеров, так и уровней дефектов структуры нестехиометрического Ag_2S соединения [60-65]. Край поглощения, расположенный около 950 нм, оказался смещённым в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивного Ag_2S (1.0 эВ), что является проявлением квантового ограничения. Оценка эффективной ширины запрещённой зоны для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, спектр поглощения которых представлен на рисунке 2.23, сильно затруднена. Спектры люминесценции исследуемых образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ представлены на врезке к рисунку 2.23. Максимум полосы люминесценции коллоидных КТ Ag_2S расположен в ИК области вблизи 900 нм.

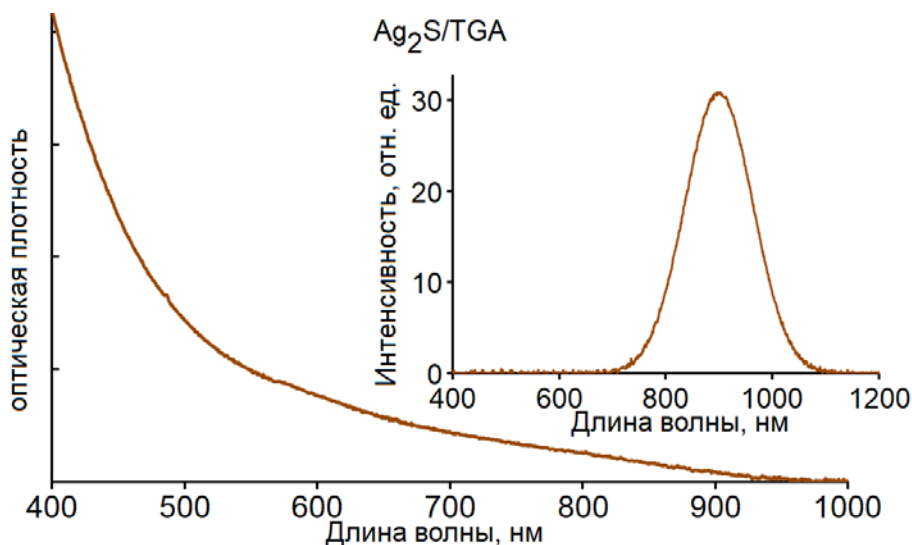


Рисунок 2.23 – Спектры поглощения и люминесценции коллоидных КТ Ag_2S

Отсутствие структуры в спектре поглощения коллоидных КТ Ag_2S , а также значительная ширина полосы люминесценции на половине высоты указывают на формирование КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, имеющих заметную плотность локализованных состояний.

Спектры наведённого поглощения регистрировали с на экспериментальном комплексе с временным разрешением около 230 фс. Для возбуждения использовали вторую гармонику титан-сапфирового лазера с длиной волны 400 нм. Спектры наведённого поглощения коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в спектральном диапазоне 500-1000 нм и временной шкале от -0.6 до 200 пс представлены на рисунке 2.24. Отметим наиболее важные особенности в спектрах наведённого поглощения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Все наблюдающиеся полосы поглощения в спектральной области 500-1000 нм формируются за субпикосекундные времена.

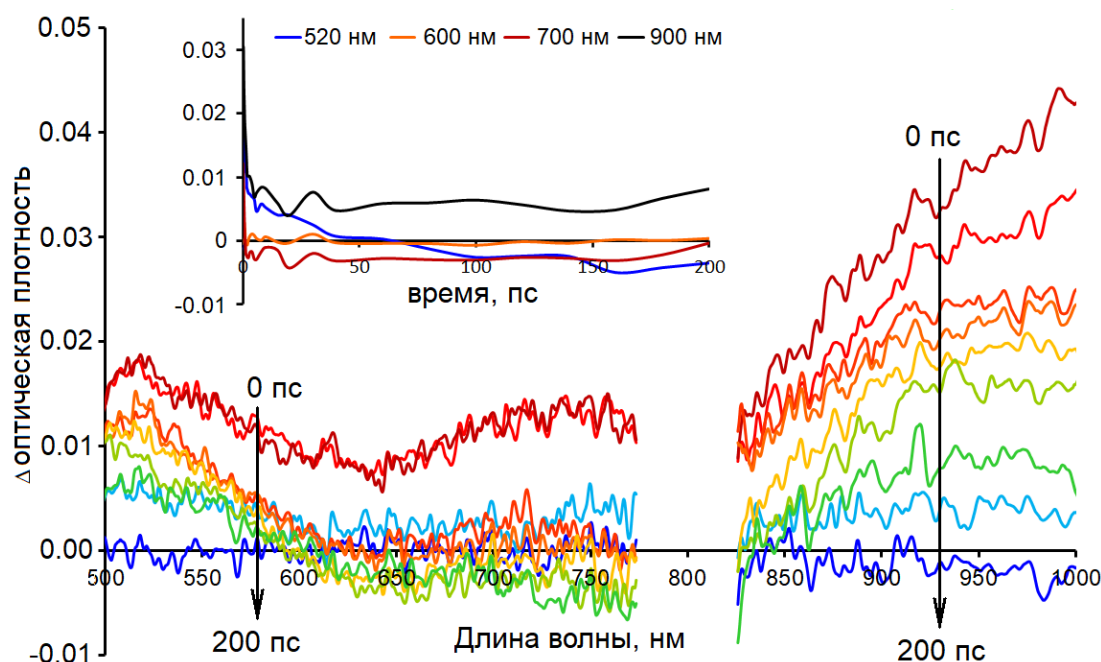


Рисунок 2.24 – Спектры наведённого поглощения коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ для энергии накачивающего импульса 2 $\mu\text{Дж}$ и кривые восстановления поглощения для некоторых длин волн

Для коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в нестационарном спектре за время, составляющее 0.5 пс, формируется широкая бесструктурная полоса наведённого поглощения во всей спектральной области, которая постепенно распадается, практически не изменяя своей формы. При этом уровень начального поглощения образца КТ Ag_2S восстанавливается. Для массивных полупроводниковых кристаллов бесструктурный спектр наведённого поглощения, интенсивность которого увеличивается с ростом длины волны, обусловлен поглощением свободными носителями заряда и возбуждением их внутри зоны проводимости. Для случая КТ такое объяснение наблюдающегося сигнала сомнительно, поскольку вместо непрерывной зоны проводимости наблюдается дискретный энергетический спектр электронов. В таком случае, в наведённом поглощении

должны наблюдаться полосы, обусловленные переходами между этими дискретными уровнями. Однако такие полосы в спектрах наведенного поглощения отсутствуют. Наиболее реалистичной причиной наблюдающейся бесструктурной полосы в спектре наведённого поглощения, аналогично, как и для стационарного поглощения, является примесное поглощение собственными дефектами КТ Ag_2S .

Таким образом, основным экспериментальным фактом, обнаруженным методикой время-разрешённых спектров поглощения для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, является наведённое поглощение в широкой спектральной области от 500 до 1000 нм. При этом эта полоса поглощения распадается по закону:

$$\Delta D(t) = 0.006 \cdot \exp[-t/2000] - 0.024 \cdot \exp[-t/2], \quad (2.37)$$

где время указано в пс.

Поскольку обе компоненты распада сигнала наведённого поглощения значительно превышают временное разрешение установки, то сигнал наведённого поглощения обусловлен исключительно реальными состояниями. Этот факт окажется крайне полезным в главе 6 при обсуждении механизмов накопительных нелинейностей, исследуемых методикой z-сканирования в КТ Ag_2S . Необходимо отметить, что в спектрах наведённого поглощения отсутствовала разрешённая полоса наведённого просветления, которую можно было сопоставить с экситонной полосой. Более того, изменение оптической плотности на временах до 200 пс, практически для всего спектра в области 500-1000 нм имеет положительный знак. Таким образом, динамика наведённого поглощения для коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ определяется наведённым поглощением, обусловленным высокой концентрацией локализованных состояний.

Одной из завершающих процесс распада экситона стадий является люминесценция КТ. Для коллоидных КТ Ag_2S механизм люминесценции отличен от КТ CdS . На основании исследования размерной зависимости стоковского сдвига и теоретических оценок величины размерного эффекта для уровней размерного квантования дырок и электронов показано, что люминесценция возникает в результате рекомбинации локализованного на центре свечения электрона с дыркой, находящейся в квантово-размерном состоянии “валентной зоны” (см. главу 1). Более того, положение максимума полосы люминесценции определяется не только размером КТ Ag_2S , но также зависит от используемого органического

лиганда.

Для коллоидных КТ Ag_2S в полосе рекомбинационного свечения также как и в КТ CdS обнаружен сложный закон затухания (рисунок 2.25). Причины мультиэкспоненциального закона затухания люминесценции для КТ Ag_2S : 1) наличие тушения молекулами растворителя или собственными дефектами [298] и распределение по константам скоростей тушения; 2) дисперсия КТ по размерам и уровней центров рекомбинации по энергиям. Установление преимущественной причины неэкспоненциальной кинетики – многопараметрическая задача.

Обратимся к зависимостям от размера (положения максимума полосы люминесценции) среднего времени жизни люминесценции, определённого в результате аппроксимации экспериментальных кривых затухания суммой четырёх экспонент, аналогично (2.27), и представленным в таблице 2.8. Для коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ при изменении среднего размера от 1.7 нм до 3.1 нм среднее время жизни люминесценции слабо меняется и заключено в пределах от 2.0 до 3.3 нс.

Для коллоидных КТ Ag_2S , покрытых другими органическими лигандами, ситуация аналогична – практически отсутствует зависимость от размера среднего времени жизни люминесценции. Это принципиальное отличие от КТ CdS для которых время жизни люминесценции возрастало при увеличении среднего размера КТ, что обусловлено разными механизмами рекомбинационной люминесценции. Оказалось, что определяющую роль для времени жизни

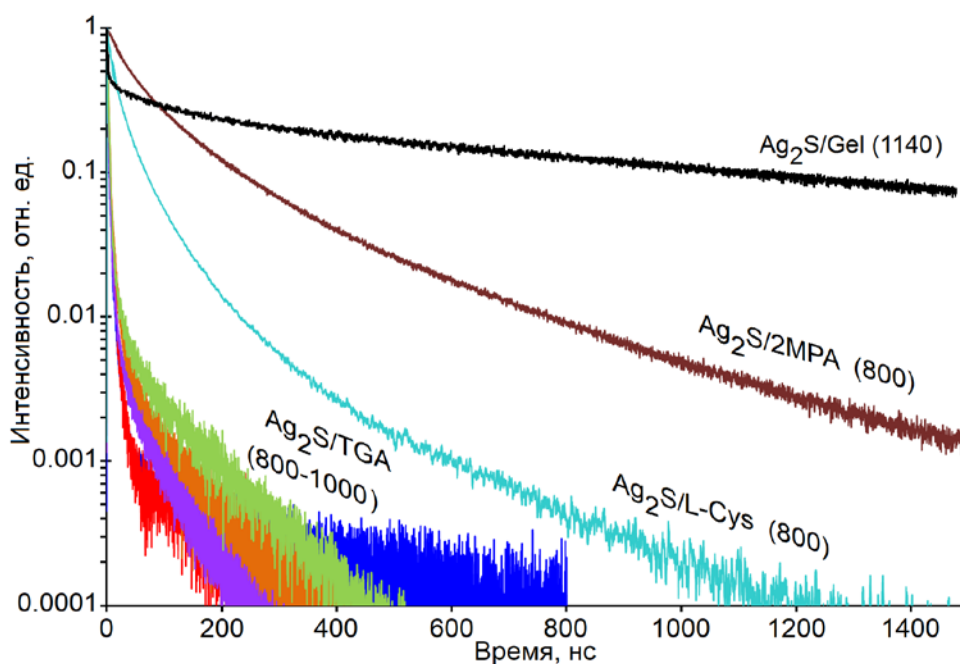


Рисунок 2.25 – Кривые затухания люминесценции некоторых образцов коллоидных КТ Ag_2S

Таблица 2.8 – Результаты определения времени жизни люминесценции по кривым затухания по (2.27), максимумов полос люминесценции (рисунок 2.25)

	Ag ₂ S/TGA					Ag ₂ S/TGA			
$d_{теор}$, нм	1.6	1.74	2.04	2.46	3.14	1.95	2.39	2.75	
$E_{люм}$, эВ	1.88	1.71	1.41	1.37	1.24	1.53	1.26	1.34	
$\langle\tau\rangle$, нс	32.8	2.5	2.0	2.6	3.3	38	41	36	
	Ag ₂ S/cys			Ag ₂ S/PVP		Ag ₂ S/gel			
$d_{теор}$, нм	2.00	2.33	2.88	1.95	2.96	1.90	1.74	1.69	1.67
$E_{люм}$, эВ	1.81	1.66	1.52	1.74	1.42	0.97	1.08	1.10	1.12
$\langle\tau\rangle$, нс	22	18	25	2	2.5	320	295	331	315

люминесценции играет тип органического пассиватора интерфейса КТ Ag₂S. При замене органического лиганда наблюдается значительное изменение среднего времени жизни люминесценции. Также и величина стокова сдвига максимума полосы люминесценции относительно максимума полосы экситонного поглощения определяется видом органического лиганда. Эти факты указывают на ключевую роль пассиватора в формировании люминесцентных свойств КТ Ag₂S. Это заключение характерно для всех рассматриваемых в данной работе образцов КТ Ag₂S и также является общей закономерностью.

Поскольку, как следует из таблицы 2.8, изменение размера КТ Ag₂S/TGA не приводит к заметному изменению среднего времени жизни люминесценции, то дисперсия по размеру КТ не должна приводить к распределению по константам скоростей для различных КТ в образце и сложному закону затухания люминесценции. В таком случае основной причиной неэкспоненциального закона затухания люминесценции может быть преимущественно распределение по числу тушителей люминесценции для КТ в образце. Кинетика затухания тогда будет аналогична (2.33).

$$I_{lum} \sim N^*(t) = \sum_{n=0}^{\infty} N_n^*(t) = N^*(0) \cdot \exp[-\langle k \rangle t - \langle m \rangle \cdot (1 - \exp[-k_m \cdot t])]. \quad (2.38)$$

В случае непуассоновского распределения по скоростям рекомбинации в ансамбле КТ (например, при наличии мерцания КТ) аналитическое выражение в виде (2.38) получить не удаётся. Однако становится понятным, что и в этом случае из-за распределения по константам рекомбинации будет

неэкспоненциальный закон затухания люминесценции ансамбля КТ.

Таким образом, учёт распределения как по числу тушителей люминесценции КТ, так и по величине константы рекомбинации для ансамбля КТ даёт сложный неэкспоненциальный закон затухания люминесценции. Причиной распределения по константе рекомбинации, по-видимому, можно считать локальную природу центра люминесценции, который находится для каждой КТ в различном окружении.

2.4.2 Модель рекомбинационной люминесценции в коллоидных КТ Ag_2S [85,255,256]

На рисунке 2.26 представлена схема энергетических уровней и процессов, происходящих в коллоидных КТ Ag_2S под действием возбуждающих квантов.

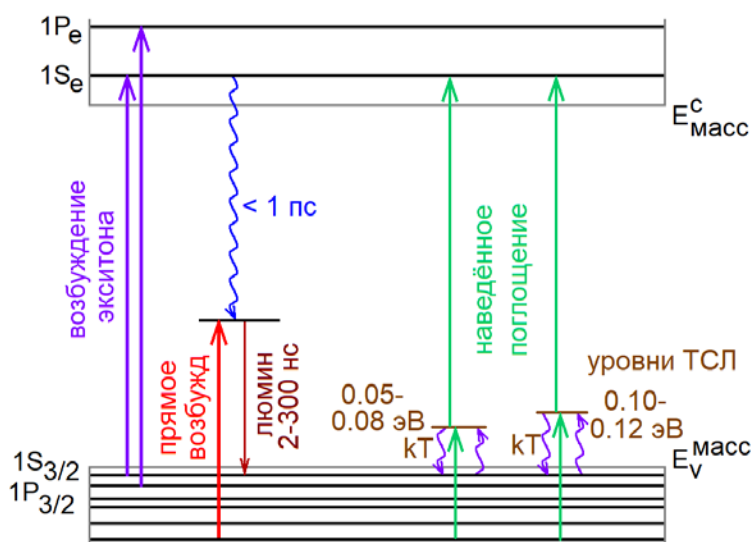


Рисунок 2.26 – Схема уровней коллоидных КТ с рекомбинационной люминесценцией

Схема содержит уровни размерного квантования для электронов и дырок в пределах “зоны проводимости” и “запрещённой зоны”. Центр люминесценции представляет собой электронную ловушку, что установлено из данных о размерной зависимости максимума полосы люминесценции и энергии электрона и дырки на уровнях размерного квантования. Методикой наведённого поглощения памп-проб показано, что просветление в области экситонного поглощения не наблюдается, что, по-видимому, обусловлено быстрым захватом носителей на локализованные состояния, в том числе и центры люминесценции. Более того, по

всему спектру преобладает наведённое поглощение, которое определяется переходами с участием структурных дефектов, в том числе и центров люминесценции, для которых показана возможность прямого возбуждения с участием глубоких состояний уровней размерного состояния для дырок. Излучательная рекомбинация на центре люминесценции имеет характерное время 2-300 нс. Конкуренцию с процессом излучательной рекомбинации составляет захват носителей заряда на локализованные состояния, обнаруженные методикой термостимулированной люминесценции, с энергиями ионизации 0.05-0.08 эВ и 0.1-0.12 эВ.

Таким образом, схема состояний и фотопроцессов с их участием, сложна, и включает в себя не только уровни размерного квантования и центр рекомбинационной люминесценции (trap state luminescence), но и локализованные состояния, которые на прямую не участвуют в люминесценции, но определяют неэкспоненциальный закон распада экситона и затухания люминесценции.

ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ

1. Впервые в коллоидных КТ CdS обнаружены локализованные состояния методом фотостимулированной вспышки люминесценции с энергиями фотоионизации в пределах 0.6-2.0 эВ. Показано, что полосовая структура спектра стимуляции вспышки люминесценции определяется набором оптических переходов с локализованного состояния на несколько уровней размерного квантования в “зоне проводимости”.
2. Методом термостимулированной люминесценции обнаружены мелкие локализованные состояния: в коллоидных КТ CdS, CdS/ZnS электронные состояния с глубиной 0.08-0.13 эВ, а в коллоидных КТ Ag₂S дырочные – с глубиной от 0.05 до 0.12 эВ.
3. Методом спектроскопии наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением для коллоидных КТ CdS показано, что распад экситона в коллоидных КТ CdS обусловлен быстрым захватом дырок на акцептор центра люминесценции за доли пикосекунд, что приводит к эффективному тушению экситонного свечения, при этом электрон в “зоне проводимости” живёт единицы наносекунд. Формирование оболочки из ZnS в рамках методики водного синтеза практически не влияет на скорость захвата электрона из “зоны проводимости”, но

приводит к возрастанию квантового выхода и среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции.

4. Для коллоидных КТ Ag_2S в спектрах наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением обнаружено формирование широкой бесструктурной полосы наведённого поглощения, что обусловлено, по-видимому, высокой концентрацией локализованных состояний, которые также определяют и бесструктурный спектр стационарного поглощения.

5. Показано, что неэкспоненциальный закон затухания рекомбинационной люминесценции в коллоидных КТ CdS определяется донорно-акцепторным механизмом свечения, что обеспечивает распределение по скоростям рекомбинации электронов и дырок в КТ по ансамблю.

ГЛАВА 3 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS И ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ [254,299-306]

3.1 Люминесцентные свойства и динамика возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек и молекул органических красителей

Исследование оптических свойств коллоидных квантовых точек (КТ) и наноструктур, сконструированных на их основе, является одним из актуальных направлений современной нанофотоники [307]. Новые свойства гибридных наноструктур определяются динамикой распада электронных возбуждений в них. Понимание путей и механизмов распада возбуждений имеет принципиальное значение для предсказания и управления свойствами новых гибридных материалов [28].

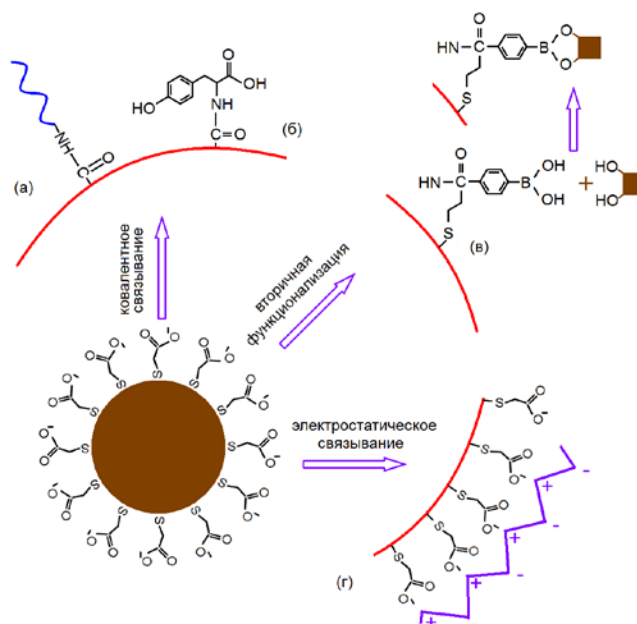
Принципиальной особенностью **коллоидных** КТ – является сам подход к их синтезу, в котором интерфейсы нанокристаллов находятся во взаимодействии с органическими молекулами ПАВ, полимеров, комплексообразователей, играющими роль пассиваторов КТ (рисунок 3.1). Таким образом, в реальной ситуации коллоидные КТ следует рассматривать как неорганно-органические (или гибридные) наносистемы. В них покрывающая органическая оболочка обеспечивает не только стабильность коллоидного раствора, но и возможность дополнительной функционализации КТ, путём соединения их с активными к различным процессам компонентами. Органическая компонента такого ассоциата может играть различную роль. В одних случаях органическая компонента совершенствует собственные свойства нанокристаллов полупроводников, обеспечивая стабилизацию (пассивацию) интерфейсов КТ, гидрофильность или гидрофобность соответствующего коллоидного раствора, управление концентрацией оборванных связей и, соответственно, квантовым выходом, временем жизни и другими люминесцентными параметрами самих нанокристаллов [99].

В других случаях органическая компонента расширяет набор свойств нанокристаллов за счёт формирования новых – “гибридных” свойств. Так ассоциация КТ с молекулами органических красителей, фрагментами ДНК и т.д., реализуется как в условиях ковалентного взаимодействия и водородных связей, так и диполь-дипольного взаимодействия (рисунок 3.1). Формирование широкого спектра “гибридных” свойств, происходит преимущественно за счет взаимодействия между органической и неорганической компонентами. Это позволяет расширить круг потенциальных приложений или найти оригинальные реализации в [40-47,308-321]:

- созданию фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии;
- разработке фотобактерицидных покрытий;
- реализации органо-неорганических систем разделения заряда;
- материалах нелинейной и адаптивной оптики;
- люминесцентных сенсорах на ионы металлов, температурных датчиках;
- материалах тераностики.

В литературе рассматривают несколько основных механизмов обмена возбуждениями в гибридных ассоциатах [300]: безызлучательный (Förster) резонансный перенос энергии (FRET) [40,318-321], обменно-резонансный перенос энергии [322], фотоиндуцированный перенос носителей заряда (PET) [40,312-314], люминесцентный резонансный перенос энергии (LRET), основанный на реабсорбции люминесценции донора акцептором [323]. Выявление доминирующего канала передачи возбуждения в ассоциатах типа “КТ-молекула красителя”, требует подробного обоснования в каждом конкретном случае [324]. Принципиальная возможность участия КТ в процессах безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения была отмечена в работах [90,325]. Показано, что в массиве КТ различных размеров, обладающих экситонной люминесценцией, осуществляется безызлучательный перенос энергии от КТ меньших размеров к КТ больших размеров. При этом наблюдается сильное перекрытие спектров излучения мелких КТ (доноры) энергии и спектров поглощения крупных КТ (акцепторы). Показано, что уменьшается интенсивность и ускоряется кинетика люминесценции доноров энергии при наличии в образце

акцепторов энергии, сопровождающееся разгоранием люминесценции последних, что однозначно указывает на безызлучательный перенос энергии.



a и б – ковалентное взаимодействие; в – водородные связи; г - диполь-дипольное взаимодействие

Рисунок 3.1 – Основные схемы устройства гибридных ассоциатов

В дальнейшем [326] также была продемонстрирована возможность переноса энергии в гибридных ассоциатах коллоидных КТ и органических красителей. В работе [326] КТ CdSe, помещённые в плёнку из полистирола, были отделены от цианинового красителя, помещённого также в плёнку из поливинилового спирта. При этом наблюдалось тушение люминесценции КТ и разгорание люминесценции красителя. Разделение КТ и красителя дополнительным слоем в 20 нм привело к блокировке процесса переноса энергии.

В последствии гибридные ассоциаты конструировали таким образом, что КТ, обладая широким спектром поглощения в видимой и УФ области спектра, выступали донором энергии электронного возбуждения [40,323,327] (рисунок 3.2) или электронов [328]. Органическая компонента, в таком случае оказывается акцептором энергии электронного возбуждения [329]. При эффективном переносе энергии от КТ к молекуле (агрегату) красителя, люминесценцию последней оказывается возможным возбуждать из широкой полосы поглощения КТ [40,323,327].

Для FRET, LRET и обменно-резонансного переноса энергии определяющим фактором является интеграл перекрытия спектра люминесценции донора энергии

и спектра поглощения акцептора энергии, фактически выражающий закон сохранения энергии:

$$R_0 = \left(\frac{9000(\ln 10)k^2 QY_D}{128\pi^5 n^4 N_a} \int_0^\infty I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right)^{\frac{1}{6}}, \quad (3.1)$$

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (3.2)$$

где τ_D - время жизни люминесценции (измеренное) донора, R – расстояние донор-акцептор, и R_0 – радиус Фёрстера или расстояние, при котором скорость безызлучательного переноса энергии равна скорости релаксации донора.

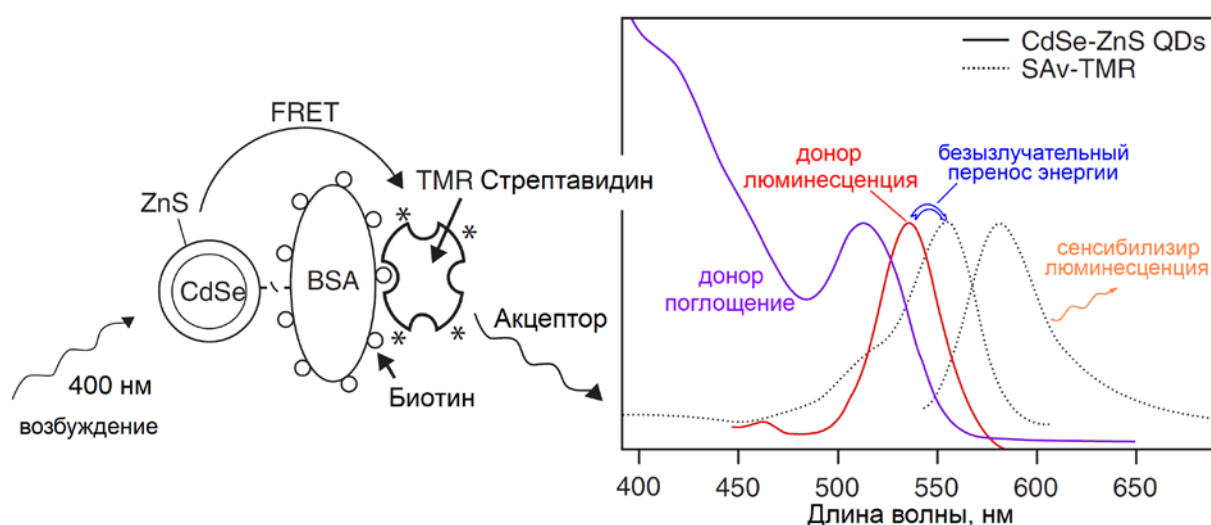


Рисунок 3.2 – Схема безызлучательного переноса энергии (FRET) в гибридных ассоциатах КТ и органической компоненты, по материалам работы [46]

При этом расстоянии эффективность переноса φ :

$$\varphi = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = \frac{k_{ET}}{1/\tau_D + k_{ET}}, \quad (3.3)$$

где время жизни и интенсивность люминесценции донора в отсутствии акцептора τ_D и I_D , в присутствии акцептора τ_{DA} и I_{DA} , k_{ET} – скорость безызлучательного переноса энергии, оказывается равной 0.5.

В случае FRET, PET и обменно-резонансного переноса энергии также важно расстояние между донором и акцептором энергии электронного возбуждения. Для PET, кроме расстояния между донором и акцептором, ключевым моментом является взаимное расположение их энергетических уровней (уровень донора электрона, заполненный электроном, должен располагаться выше по шкале энергий, чем уровень акцептора электрона).

Большинство исследований процесса переноса энергии в гибридных ассоциатах выполнены для КТ, обладающих экситонной люминесценцией [46,308-321,330-332] (рисунок 3.2). Известны отдельные исследования, когда в качестве донора энергии возбуждения выступают КТ с преимущественно дефектной люминесценцией, обусловленной излучательной рекомбинацией локализованного экситона [333].

На рисунке 3.3 представлены результаты исследований процесса безызлучательного переноса энергии от коллоидных КТ CdS к органическим молекулам [334]. Наблюдается тушение экситонной люминесценции КТ, являющихся донором энергии возбуждения с одновременным разгоранием люминесценции органического акцептора. При этом также ускоряется затухание экситонной люминесценции донора в наносекундном диапазоне, т.е. имеются все признаки безызлучательного переноса энергии.

Кроме того, известны гибридные ассоциаты, для которых наблюдается тушение люминесценции донора энергии (как правило, КТ) [6] при неизменной кинетике затухания их люминесценции. Более того, отсутствует разгорание люминесценции акцептора возбуждений.

В некоторых работах это интерпретируется как статическое тушение [6], т.е. формирование нелюминесцирующего комплекса, что, по мнению авторов, подтверждается большой константой Штерна-Фольмера. Измеряемая кривая затухания в таком случае обусловлена свободными КТ в растворе, которые не участвуют в формировании нелюминесцирующего комплекса.

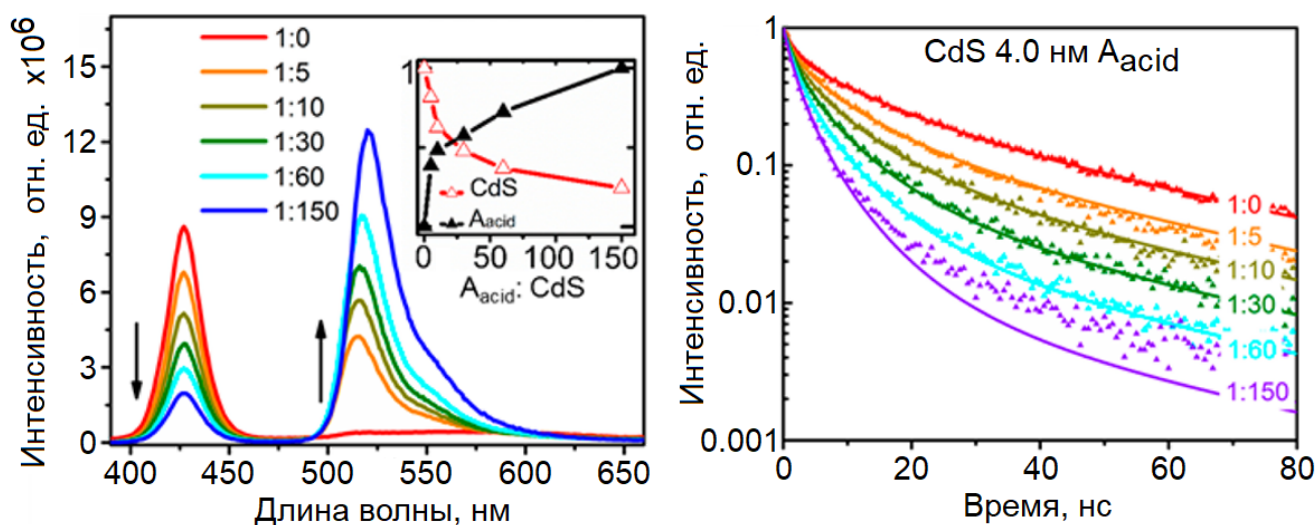


Рисунок 3.3 – Спектральные и кинетические проявления безызлучательного переноса энергии от КТ к органической компоненте, по материалам работы [334]

Уравнение Штерна-Фольмера в случае статического тушения:

$$\frac{I_D}{I_{DA}} = 1 + K_{ST} \cdot C_q, \text{ где } K_{ST} = \frac{C_{fq}}{C_f \cdot C_q}, \quad (3.4)$$

K_{ST} – константа Штерна-Фольмера для случая статического тушения, C_f – концентрация флуоресцирующих доноров (молекул или КТ), C_q – концентрация тушителей люминесценции, C_{fq} – концентрация не люминесцирующих комплексов, не отличается по виду от уравнения Штерна-Фольмера для случая динамического тушения

$$\frac{I_D}{I_{DA}} = \frac{\tau_D}{\tau_{DA}} = 1 + K_{Dyn} \cdot C_q = 1 + k_q \cdot \tau_D \cdot C_q, \quad (3.5)$$

k_q – скорость тушения, K_{Dyn} – динамическая константа Штерна-Фольмера.

В работе [335] при сборке гибридных ассоциатов КТ и молекул красителя крезилового фиолетового наблюдали тушение люминесценции КТ CdTe и сокращение времени жизни их люминесценции, но не обнаружили разгорание флуоресценции красителя. Кроме того, по спектрам наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением наблюдали ускоренное возвращение КТ CdTe в основное состояние. Было сделано заключение о фотоиндуцированном переносе заряда между компонентами ассоциатов, однако в спектрах наведённого поглощения не обнаружены новые полосы поглощения или просветления, которые могли быть обусловлены заряженной формой красителя.

В работе [336] показано, что формирование гибридных ассоциатов КТ CdSe и CdSe/ZnS с производными порфирина обеспечивает тушение люминесценции донора – КТ. Было обнаружено, что эффективность переноса энергии возрастает при увеличении концентрации порфирина, однако не превышает 0.14. Сделано заключение о малом вкладе в тушение люминесценции КТ процесса безызлучательного переноса энергии, и преимущественном вкладе фотоиндуцированного переноса заряда (электрона) на интерфейсный уровень, возникающий при адсорбции молекулы красителя.

Удачным приложением гибридных ассоциатов, для которых характерно формирование не люминесцирующих комплексов на основе КТ являются люминесцентные сенсоры. Так в работе [337] предложен интересный люминесцентный сенсор на иммуноглобулин мыши, состоящий из КТ CdTe двух размеров с экситонной люминесценцией в зелёной и красной области спектра. КТ

собираются в ассоциаты через молекулы иммуноглобулина что обеспечивает резкое уменьшение расстояния между КТ CdTe “зелёными” и “красными”, выступающими донором и акцептором для безызлучательного переноса энергии. При этом наблюдается тушение люминесценции коротковолновых КТ и разгорание люминесценции длинноволновых, а отношение интенсивности люминесценции акцептора к интенсивности люминесценции донора оказывается линейным по отношению к концентрации иммуноглобулина. Однако в этой работе отсутствуют данные о кинетике люминесценции и, соответственно, фёрстеровский перенос энергии остаётся предположительным.

Люминесцентные сенсоры на основе комплексов квантовых точек с молекулами органических красителей, являются высокочувствительными детекторами ионов металлов [338]. Удобство использования КТ определяется возможностью спектральной настройки за счёт квантово-размерного эффекта, высоким квантовым выходом и стабильностью люминесцентных параметров КТ по сравнению с органическими красителями.

Как правило, люминесцентные датчики конструируют таким образом, чтобы люминесценция КТ изначально была сильно потушена некоторой специфической примесью за счёт переноса к ней электронного возбуждения от КТ. При наличии в растворе определяемой примеси параметры тушения КТ модифицируются, например, за счёт уменьшения интеграла перекрытия спектров люминесценции КТ и поглощения тушителя, что способствует возрастанию квантового выхода КТ, и, соответственно, интенсивности их люминесценции [339]. Второй путь – формирование диссоциативного комплекса КТ, распадающегося при наличии анализируемого вещества в растворе. В таком случае также возрастает интенсивность люминесценции КТ, поскольку возрастает расстояние между КТ и молекулами тушителя в растворе.

В работе [416] предложен люминесцентный диссоциативный сенсор на основе гидрофобных КТ CdSe/ZnS (экситонная люминесценция в области 530 нм) и молекул азокрасителя 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН), связанного с интерфейсом КТ. При сборке нелюминесцирующего комплекса молекулы ПАН образуют хелатное соединение с интерфейсными ионами Zn, замещая молекулы триоктилфосфиноксида (ТОРО). Исследование затухания экситонной люминесценции показало идентичные кривые и среднее время затухания около

9 нс для чистых КТ и КТ + ПАН, что указывает на формирование нелюминесцирующих комплексов КТ, а остаточная люминесценция наблюдается от свободных КТ. Сделано предположение, что тушение люминесценции КТ наблюдается за счёт безызлучательного переноса энергии к молекулам ПАН, однако как было указано выше, отсутствует изменение среднего времени жизни люминесценции, что указывает на статическое тушение люминесценции КТ.

При добавлении в раствор КТ + ПАН растворов, содержащих ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , наблюдалось восстановление люминесценции КТ CdSe/ZnS за счёт разрушения комплекса КТ + ПАН при десорбции последнего. Причём интенсивность экситонной люминесценции КТ CdSe/ZnS оказалась прямо пропорциональной концентрации вводимых ионов Ni^{2+} , Co^{2+} .

В некоторых случаях сборки гибридных ассоциатов КТ и молекул органических красителей методикой спектров наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением показано, что статическое тушение обусловлено фотоиндуцированным переносом носителей заряда между компонентами ассоциатов. Квантовый выход (QY) люминесценции донора возбуждения, в таком случае будет равен

$$QY = \frac{1/\tau_D}{1/\tau_D + k_{PET}}. \quad (3.6)$$

При этом, поскольку скорость переноса носителей заряда обычно имеет величину порядка 10^{11} - 10^{13} с⁻¹, квантовый выход ассоциированных с тушителем КТ много меньше 1 и вклад интенсивность и кинетику люминесценции образца вносят только свободные КТ.

Для донорно-акцепторного механизма излучательной рекомбинации, характерного, например, для КТ CdS необходим учет разброса расстояний в донорно-акцепторных парах центра люминесценции, как это показано в главах 1 и 2. Дисперсия КТ по размеру в ансамбле также должна учитываться при анализе эффективности безызлучательного переноса энергии от КТ различного размера в ансамбле. Возникает необходимость ответа на вопрос об участии в безызлучательном переносе энергии КТ с центрами люминесценции, чьи параметры дают значительную отстройку от резонанса с переходом (спектром поглощения) в акцепторе (красителе).

Итак, одним из активно используемого инструмента при исследовании безызлучательного переноса энергии является методика время-разрешённой люминесценции (кинетика люминесценции). В случае безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в пренебрежении диффузионным переносом (вязкие растворы), для диполь-дипольного механизма кинетика затухания люминесценции будет

$$I(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D}\right] \cdot \exp\left[-\sqrt{\pi} \cdot C_q \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot R_0^3\right]. \quad (3.7)$$

Это случай смеси невзаимодействующих растворов молекул донора и акцептора.

В случае гибридных ассоциатов в предположении, что на каждый донор в растворе приходится некоторое количество акцепторов, число которых распределено по Пуассону, а скорость переноса энергии к одному акцептору является константой k_q , кинетика затухания люминесценции донора будет иметь вид:

$$I(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D}\right] \cdot \exp\left[-m \cdot (1 - \exp[-k_q \cdot t])\right], \quad (3.8)$$

где m – среднее число молекул тушителя, приходящихся на один донор. В обоих рассмотренных случаях закон затухания люминесценции при наличии процесса безызлучательного переноса энергии оказывается неэкспоненциальным.

Наносекундная кинетика люминесценции для коллоидных квантовых точек сульфидов металлов, находящихся в ассоциатах с молекулами красителей, демонстрирует признаки резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения [40]. Однако важны данные о скорости и направлении переноса фотовозбужденных носителей заряда между компонентами ассоциата. Наносекундная кинетика люминесценции в случае быстрого переноса носителей (10^{-12} с) показывает преимущественно динамику электронных возбуждений от молекул красителей или КТ, которые не участвуют непосредственно в процессе переноса.

Использование спектрально-люминесцентных методик, имеющих фемто- и пикосекундное временное разрешение, является более информативным в исследовании проблемы динамики электронных возбуждений в коллоидных КТ [267,276,341]. В ряде случаев продемонстрировано ультрабыстрое разделение зарядов в гибридных ассоциатах КТ полупроводников и органических красителей

[314,342]. Горячая инъекция, особенно в условиях генерации мультиэкситонов интересна для создания устройств фотовольтаики.

Для ассоциатов, построенных из молекул катионного красителя метиленового голубого (MB^+) и коллоидных КТ, методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения в видимой и ближней ИК области получены подобные интересные закономерности [313-316]. Ультрабыстрый перенос заряда установлен в ассоциатах метиленового голубого и КТ CdSe, CdTe, PbS. В частности, для возбужденных КТ PbS обнаружено разделение зарядов. Перенос $1S$ электронов от КТ к MB^+ с образованием MB^* и рекомбинация, обусловленная переносом $1S$ дырки от КТ к MB^* и возвращение в форму MB^+ , имеют разные скорости $(2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{12}$ и $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ соответственно [313]. Для КТ CdSe также обнаружена диссоциация экситона за счет сверхбыстрого ($\sim 2 \text{ ps}$) переноса электрона к катиону MB^+ [314]. Положительную роль играло свойство восстановления метиленового голубого в фотовозбужденном состоянии [343]. В указанных работах [313-316], не рассматривали ситуацию, характерную для водных растворов гибридных ассоциатов. В этом случае в распаде возбужденных состояний КТ наряду с фотовосстановлением MB^+ до MB^* , возможны конкурирующие процессы с участием димеров и H-агрегатов метиленового голубого, иных протолитических и гидролизных форм этого красителя. Возникает проблема поиска конкурирующих с флуоресцирующими формами красителя MB^+ иных эффективных каналов тушения люминесценции.

В данной главе рассматриваются стационарные и время-разрешённые спектрально-люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS средними размерами 2-4 нм с молекулами катионного тиазинового красителя метиленового голубого (MB), а также J-агрегатов анионного карбоцианинового красителя пиридиниевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакрбоцианинбетаина (DEC) органических красителей (рисунок 3.4).

3.2 Спектрально-люминесцентные свойства и динамика электронных возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS и молекул метиленового голубого [254,299,303-305]

Приготовление гибридных ассоциатов КТ CdS с молекулами MB осуществляли несколькими способами. Во-первых, водный (этанольный) раствор MB в необходимой концентрации вводили в желатиновый золь при 40 °С, на завершающей части активной стадии роста КТ CdS/gel. В другом случае смешивание молекул MB производили с КТ CdS/gel, формирование которых окончено. Первый способ обеспечивал взаимодействие молекулы MB с формирующимся интерфейсом КТ CdS, который в большей степени открыт и не занят взаимодействиями с желатиной, а второй – с уже сформированным интерфейсом КТ. Реакционная способность поверхности КТ CdS в этих разных условиях, как ожидалось, должна отличаться концентрацией оборванных связей,

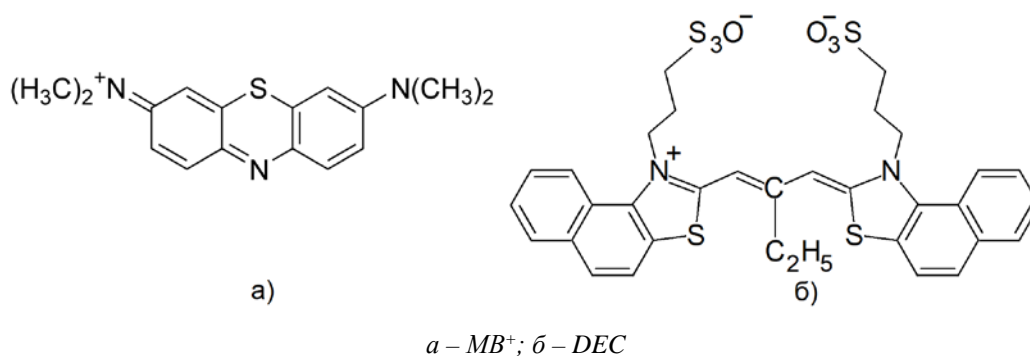


Рисунок 3.4 – Хромофоры красителей

готовых вступить во взаимодействие и присутствием на поверхности тонкой гидратной оболочки. Кроме того, в рамках примененного подхода формирования КТ CdS/gel приготовлены смеси ядро-оболочка КТ CdS/Cd(OH)₂ с молекулами MB. Оболочку из Cd(OH)₂ формировали путем медленного введения водных растворов NaOH и CdBr₂ в желатиновый золь уже сформированных коллоидных КТ CdS/gel, исходя из формирования двухслойной оболочки Cd(OH)₂. При формировании оболочки из Cd(OH)₂ с помощью ПЭМ LEO~912AB~OMEGA наблюдали увеличение среднего размера КТ CdS/Cd(OH)₂ на ~ 1.2 нм.

При максимальных концентрациях использованных молекул на одну КТ CdS диаметром 2.5-2.7 нм приходилось в среднем 3 молекулы MB. Полученные смеси наносили на кварцевые пластинки. Образцами сравнения служили

нанесенные на кварцевые пластинки желатиновые пленки, содержащие молекулы МВ. На данный объем водного 3% раствора желатины брали раствор МВ, содержащий количество молекул, эквивалентное вводимому в смесь с КТ CdS.

Кроме ассоциатов, построенных на основе КТ CdS/gel, была реализована гибридная ассоциация с КТ CdS/TGA. В этом случае использовали этанольный раствор МВ. Конечная концентрация МВ в растворе с КТ CdS/TGA составляла 5, 17, 47 и 85 мкМ. Указанные концентрации красителя обеспечивали соотношение числа молекул красителя и КТ, равное $[n_{\text{МВ}}]:[n_{\text{КТ}}] = 1:12, 1:4, 1:1.3$ и $1.4:1$.

3.2.1 Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS и молекул метиленового голубого [254,299,303-305]

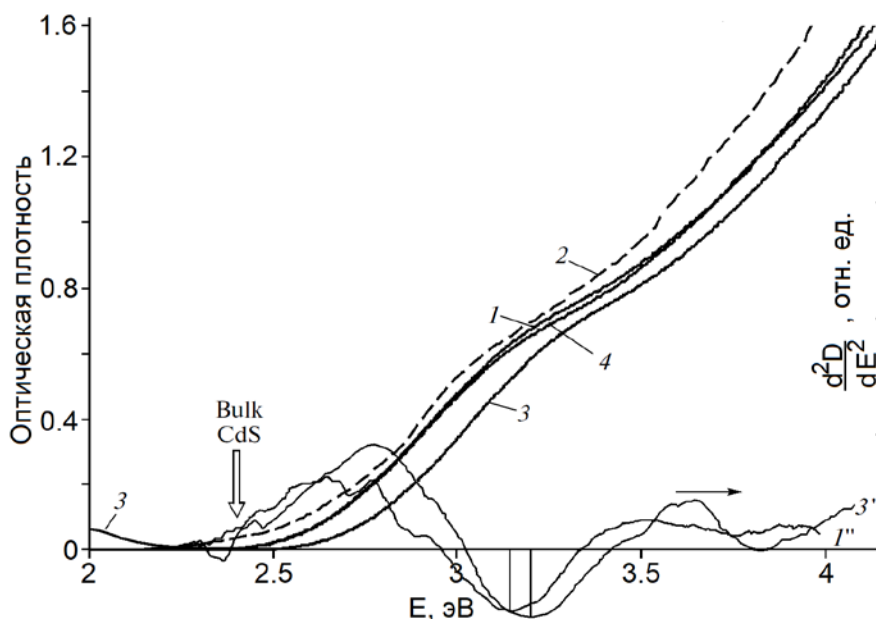
В данном параграфе рассмотрим спектральные проявления гибридной ассоциации КТ CdS с молекулами МВ. Основными методиками исследования являлись методики спектров поглощения в видимой и УФ области, фотолюминесценции, ИК спектров поглощения.

На рисунке 3.5 представлены спектры оптического поглощения КТ CdS, CdS/Cd(OH)₂ и их смесей с МВ в области 2.3-4.0 эВ. Для КТ CdS наблюдали широкий спектр поглощения с экситонной полосой в области 2.8-3.3 эВ. При формировании оболочки Cd(OH)₂ установлено незначительное длинноволновое смещение максимума экситонного поглощения на 0.1 эВ, что может быть обусловлено частичным проникновением неравновесных носителей заряда в оболочку [285]. Взаимодействие МВ с растущей поверхностью КТ CdS видимо лимитирует рост КТ и обеспечивает меньший размер 10-15 %.

Из нормированных спектров поглощения молекул МВ в растворах, желатине и в смеси с КТ CdS, представленных на рисунке 3.6, выделены следующие основные закономерности:

- Спектр поглощения молекул МВ, введенных в желатиновый золь на завершающей стадии роста КТ CdS, имеет максимум при 654 нм и особенность в области 620-630 нм, интенсивность которых усиливается с ростом, концентрации МВ. Полуширина полосы поглощения в смеси с КТ достигает 95-100 нм и значительно превышает эту величину для мономерной катионной формы МВ⁺ в растворе, равную 60 нм.

- Спектры, представленные кривыми 1 и 2, не содержат полосы поглощения димеров $[MB^+]_2$ в воде (610 нм) и Н-агрегатов (590 нм) для всех из использованных концентраций MB.



1 - $KT CdS$; 2 - $CdS/Cd(OH)_2$; 3 - $KT CdS + MB$ краситель введен на несформированный интерфейс; 4 - $KT CdS + MB$ – на сформированный интерфейс

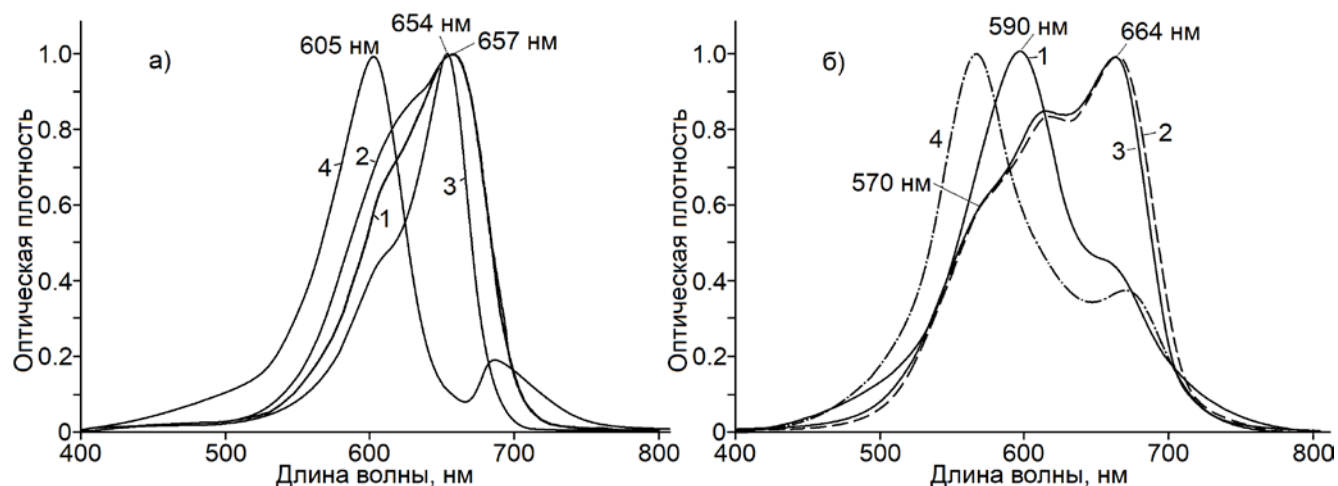
Рисунок 3.5 – Спектры поглощения $KT CdS/gel$

- Спектры, представленные кривыми 1 и 2, существенно отличаются от спектров поглощения молекул MB в желатине. Во-первых, максимум полосы поглощения MB в смеси с коллоидными $KT CdS$ оказывается гипсохромно сдвинутым к 654 нм относительно максимума спектра поглощения MB в желатине к 664 нм на 10 нм. Во-вторых, в спектре поглощения MB в желатине для всех из использованных концентраций имеется максимум при 613 нм и особенность при 570-580 нм.
- Спектр поглощения молекул MB, внесённых после завершения кристаллизации CdS, имеет полосы при 664 и 613 нм и особенность при 570-580 нм. Это спектр максимально близок к спектру MB в желатине.
- Спектр поглощения MB с $KT CdS/Cd(OH)_2$ имеет ярко выраженный максимум при 565 нм и существенно менее интенсивный – при 675 нм.

Для понимания перечисленных закономерностей следует учесть свойства молекул MB. В водных растворах при низких концентрациях (10^{-6} - 10^{-5} моль/л) и значениях $pH = 4 \div 7$ он присутствует в виде катион-радикала (мономер) MB^+ (рисунок 3.4 а) [344]. Максимум спектра поглощения распложен при 654 нм

($\epsilon_1 = 95000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}$, $S \rightarrow S^*$) и особенность при 615-620 нм (рисунок 3.6 а кривая 3). С ростом концентрации красителя МВ выше 10^{-4} M в воде формируются димеры $[\text{MB}^+]_2$ с полосой поглощения при $\lambda = 605 \text{ нм}$ (рисунок 3.6 а кривая 4) [344]. Последующий рост концентрации красителя приводит к Н-агрегации и постепенному смещению максимума полосы поглощения к $\lambda = 590 \text{ нм}$ [344,345]. Кроме того, для МВ характерны и другие формы. В результате реакции $\text{MB}^+ + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MBH}^0$ при $\text{pH} = 2 \div 7$ в присутствии ионов металлов переменной валентности [303] возникает нейтральная лейко-форма MBH^0 поглощающая только в УФ области при 314 и 256 нм [346]. В сильно кислой среде ($\text{pH} < 0.1$) формируется протонированный дикатион MBH^{2+} , имеющий сложную полосу поглощения с максимумами при 741-745 нм, 678 нм и особенностью 615 нм [347]. В щелочной среде при $\text{pH} > 11$ формируется нейтральная семихинонная форма MB^0 [303]. Эта форма имеет спектр поглощения с пятью максимумами в видимой области при 420, 436 и 585 нм имеют высокую интенсивность, а полосы при 610 и 640 нм – весьма слабую [348]. Отмечается, что семихинон MB^0 малоустойчив в растворе и протонируется до MBH^+ . Эта форма имеет широкую интенсивную полосу поглощения с максимумом, расположенным в пределах 520-560 нм. В случае формирования гидроксида метиленового голубого MBOH^+ максимум полосы поглощения смещается к 570 нм [303].

Сопоставление данных, представленных на рисунке 3.6 с результатами



а – внесённого на завершающей стадии формирования КТ в концентрациях: 1 – 10^{-2} м.д.; 2 – $5 \cdot 10^{-2}$ м.д.; 3 – мономеров в воде $[\text{MB}^+]$ (для 10^{-5} M); 4 – димеров $[\text{MB}^+]_2$ (для 10^{-3} M); б: 1 – водного раствора МВ 10^{-2} M ; 2 – МВ в желатине 10^{-2} м.д.; 3 – МВ 10^{-2} м.д. внесённого по завершении роста в КТ CdS; 4 – МВ 10^{-2} м.д. с КТ CdS/Cd(OH)₂

Рисунок 3.6 – Нормированные спектры поглощения молекул МВ и МВ в смеси с КТ CdS/gel

работ [344-348], свидетельствует о формировании гибридных ассоциатов при непосредственном взаимодействии молекул MB с КТ CdS. Эффективная ассоциация наблюдается, когда MB вносится на формирующийся интерфейс КТ CdS. Увеличение полуширины спектра, синее смещение максимума полосы поглощения в пределах 8-10 нм относительно максимума спектра поглощения MB в желатине указывает на взаимодействие MB с КТ CdS. Отсутствие димеризации MB в смеси с КТ CdS также подтверждает сборку ассоциатов, препятствующую выстраиванию димера $[MB^+]_2$.

Гипсохромное смещение максимума полосы поглощения мономеров MB^+ при ассоциации с КТ CdS может быть вызван зарядом интерфейса, характером взаимодействий или типом электронного перехода в MB^+ . Имеются точки зрения как о $\pi \rightarrow \pi^*$ [344], так и $n \rightarrow \pi^*$ [345] типах переходов, определяющих поглощение в полосе MB^+ . В случае $n \rightarrow \pi^*$ переходов коротковолновый сдвиг определяется ростом полярности окружения. Коротковолновый сдвиг для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов может быть также проявлением конформации каркаса молекулы. Это возможно, если во взаимодействии участвуют атомы азота и серы в гетероцикле MB^+ . Сокращение цепи π -сопряжения в гетероцикле MB^+ может приводить к коротковолновому смещению полосы поглощения [303]. Этот вопрос будет рассмотрен ниже с помощью ИК спектров поглощения [303].

Отметим, что полоса поглощения MB в ассоциате с КТ CdS (рисунок 3.6 а, кривая 1 и 2) неэлементарна и содержит компоненту на коротковолновом крыле, что подтверждается ростом оптической плотности в области 625-630 нм. При этом ни в одном из перечисленных случаев, кроме спектров ассоциатов MB с КТ CdS, такая особенность не обнаруживалась. Для спектра смеси, в которой MB вносили на сформированные интерфейсы КТ CdS, эта особенность не проявлялась. Спектр этого образца близок по форме и интенсивности к спектрам MB в желатине и имеет сложный контур (рисунок 3.6 б, кривая 2 и 3), в котором выделяются полосы с максимумами при 664 и 613 нм, а также особенность при 570 нм, не связанная с полосой поглощения димеров [344]. Она выделяется в самостоятельную полосу при росте толщины оболочки из $Cd(OH)_2$ на КТ CdS, наряду с полосами поглощения мономеров и димеров MB (рисунок 3.6 б, кривая 4). Видимо она обусловлена формированием гидроксидной формы красителя $MBON^+$ [349]. На сформированной поверхности КТ CdS в желатиновом

золе возможен гидролиз оборванных связей и формирование ассоциатов типа КТ CdS+МВОН⁺. Тогда наблюдаемое усиление полосы поглощения с максимумом при 570 нм, происходящее синхронно с падением интенсивности в полосах поглощения МВ⁺ и [МВ⁺]₂ при смешивании МВ с коллоидными КТ CdS/Cd(OH)₂, становится понятным.

Приведенные рассуждения свидетельствуют о проявлении гибридной ассоциации молекул МВ и КТ CdS в спектрах поглощения красителя. Типы формирующихся гибридных ассоциатов могут быть различны. Это заключение подтверждено методом ИК спектров поглощения (рисунок 3.7).

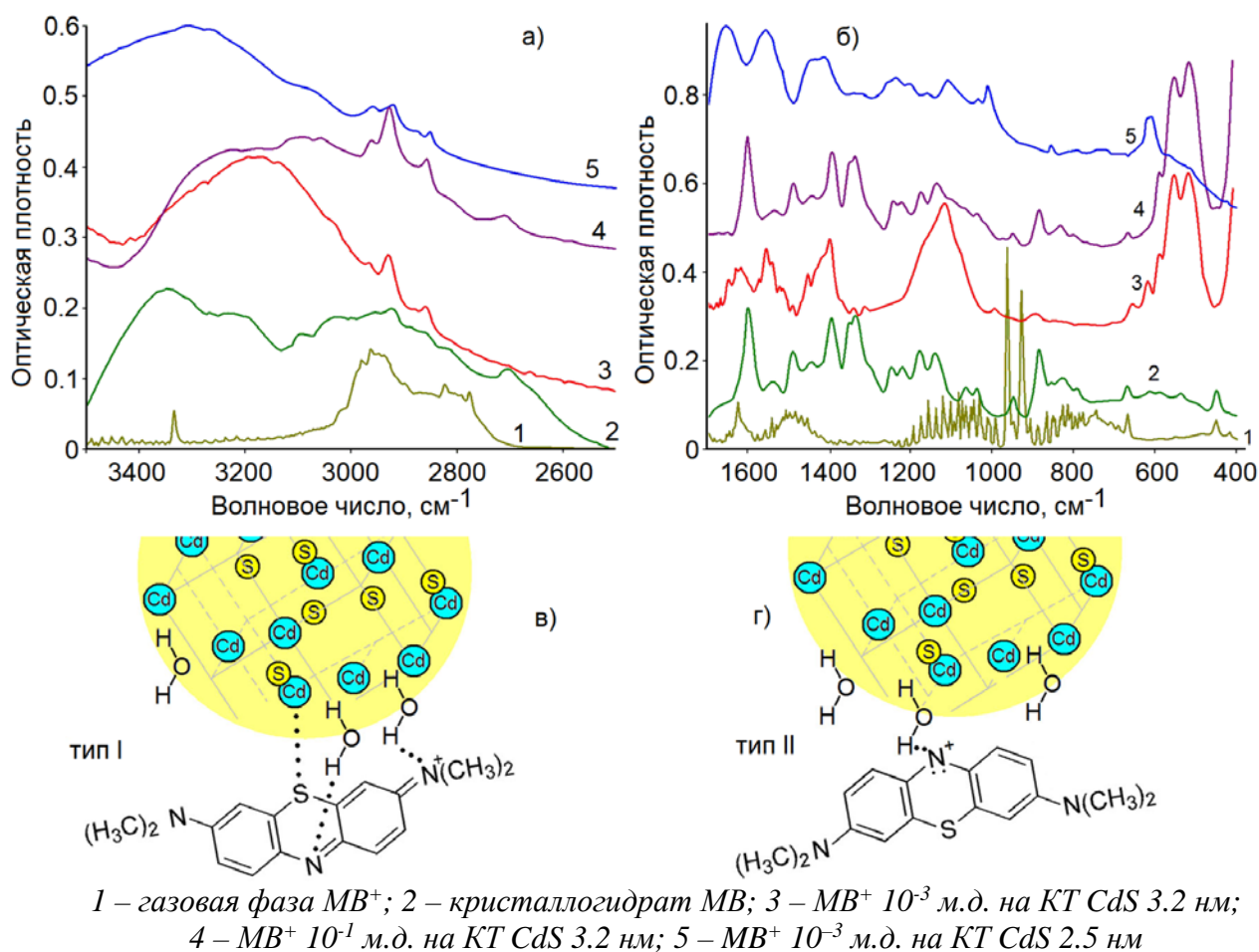


Рисунок 3.7 – ИК спектры поглощения (а), (б) и типы конструкций гибридных ассоциатов коллоидных КТ и катионов МВ⁺ в – схема плоскостного расположения МВ⁺, г – схема вертикального расположения МВ⁺

Исследования методикой ИК спектров поглощения красителя МВ, ассоциированного с КТ CdS/gel (рисунок 3.7), установлено две структуры гибридных ассоциатов. Показано, что использование ИК спектров поглощения растворов красителя МВ или кристаллогидрата как реперных при исследовании межмолекулярных взаимодействий приводит к ошибочным выводам [303].

Показано, что наилучших результатов удается достичь, используя ИК спектры свободных молекул МВ в газовой фазе. Выявлены смещения характеристических частот колебаний, позволившие установить функциональные группы МВ, активно участвующие во взаимодействии с КТ [303].

При сборке гибридных структур первого типа (рисунок 3.7 в), в которых молекулы МВ соприкасаются с растущими интерфейсами КТ (рисунок 3.7 а), установлены изменения для: полос колебаний связанных ОН-групп при 3200-3230 см^{-1} ; диметиламиногруппы $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ (1632-1657 см^{-1}); колебаний С-N и С-С гетероцикла (1531 см^{-1} и 1570 см^{-1}). Сделан вывод о возникновении водородных связей интерфейсов КТ с атомами азота гетероцикла и диметиламиногруппы $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$. Кроме того, обнаружено низкочастотный сдвиг максимума полосы колебаний серы от 670 см^{-1} к 622-610 см^{-1} для ассоциатов КТ и МВ. Поскольку колебания атомов серы в гетероцикле оказались не чувствительными к присутствию групп ОН, сделан вывод, о взаимодействии серы с интерфейсными ионами Cd [303]. Таким образом, формирование ассоциатов первого типа осуществляется в результате взаимодействий атомов гетероциклической серы и азота ненасыщенной аминогруппы $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ в молекуле МВ с интерфейсом КТ, что сопровождается деформацией скелета молекулы красителя при её плоскостном расположении (рисунок 3.7 в). В электронных спектрах поглощения для ассоциатов первого типа обнаруживается коротковолновый сдвиг пика поглощения и люминесценции за счет сокращения длины цепи π -сопряжения молекулы [303].

Для ассоциатов второго типа в ИК спектрах поглощения гибридных ассоциатов, обнаружены следующие закономерности: - снижается интенсивность полосы поглощения ненасыщенной аминогруппы $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ (1630-1660 см^{-1}); - заметно усиливается интенсивность полосы деформационных колебаний С-N-С гетероцикла молекулы красителя (1119 см^{-1}) [303]; - появляется структурированная сложная полоса ОН-колебаний с двумя максимумами при 553 см^{-1} и 519 см^{-1} ; - полоса ОН колебаний связанных смещена в высокочастотную область (3270-3300 см^{-1}). Сделано заключение, что ассоциация МВ и КТ CdS по второму типу возникает в результате взаимодействия гетероциклического атома азота, с ОН-группами гидратных оболочек $\text{Cd}(\text{OH})_2$ на интерфейсе КТ (рисунок 3.7 б). В этом случае увеличение концентрации

красителя при формировании гибридных ассоциатов сопровождается димеризацией красителя. Полосы в электронных спектрах поглощения и люминесценции красителя, в таком случае, смещаются bathochromно и формируются полосы поглощения димеров и более крупных Н-агрегатов. Характеристические частоты пиков ИК полос поглощения представлены в таблице 3.1.

В спектрах фотолюминесценции КТ CdS, возбуждаемой излучением с длиной волны 380 нм, обнаружена рекомбинационная люминесценция в области 580-590 нм (рисунок 3.8). В ассоциатах с МВ люминесцентные свойства КТ CdS изменяются. В длинноволновой части спектра наблюдается полоса люминесценции, обусловленная свечением мономеров MB^+ [346,349]. Для смесей КТ CdS с МВ, внесённым при формировании КТ, этот максимум располагался вблизи 681 нм (рисунок 3.8). Для ассоциатов МВ и КТ CdS второго типа, максимум пика люминесценции красителя свечения располагался при 674 нм (рисунок 3.8, кривые 3,4). При этом для ассоциатов обоих типов наблюдалась одинаковая тенденция – рекомбинационная люминесценция КТ CdS тушилась, а флуоресценция красителя становилась ярче (рисунок 3.8, кривые 2-4), что заметнее проявлялось при увеличении концентрации красителя.

В спектре люминесценции КТ CdS/ $Cd(OH)_2$ с молекулами МВ (10^{-2} м.д.) также наблюдается уменьшение интенсивности. При этом деформируется форма полосы (рисунок 3.8, кривая 5) [304]. В спектральных областях 560-580 нм и 640-660 нм наблюдаются незначительные провалы. Отметим, что МВ в желатине при 660-680 нм обладает слабой люминесценцией, возбуждаемой излучением с длиной волны 380 нм (рисунок 3.8, кривая 6). В наших экспериментах интенсивность флуоресценции мономеров MB^+ в желатине не превышала 7-10% от интенсивности свечения МВ в присутствии КТ CdS [304].

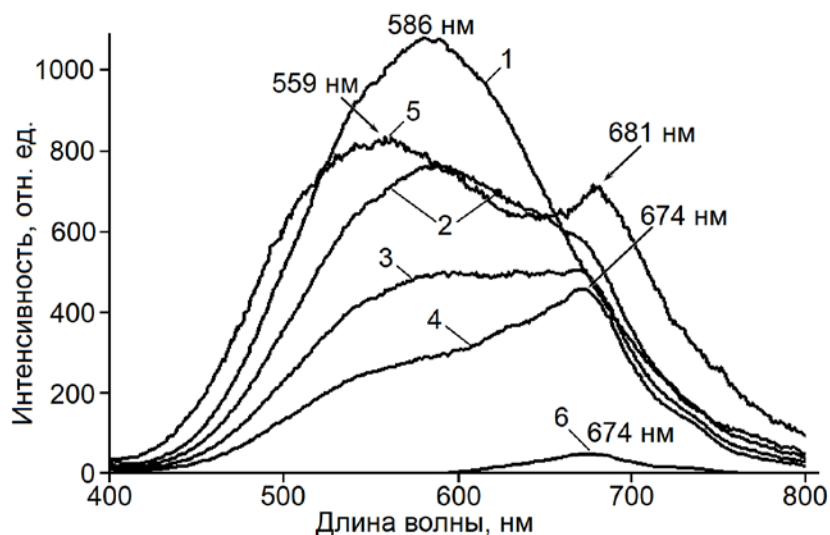
Поскольку квантовый выход флуоресценции МВ составляет всего несколько процентов, то повышение ее интенсивности в присутствии КТ CdS не связано с реабсорбцией молекулами люминесценции КТ. Таким образом, полоса люминесценции в области 670-690 нм обусловлена молекулами МВ, непосредственно или через желатину взаимодействующими с КТ CdS.

Таблица 3.1 – Сводная таблица данных ИК спектров поглощения исследуемых образцов, представленные на рисунке 3.7

Полосы ИК спектров поглощения МВ и КТ + МВ, см ⁻¹				Интерпретация
гидрат МВ	Конъюгаты КТ-МВ ⁺			
	КТ Ag ₂ S	КТ Zn _x Cd _{1-x} S	КТ CdS/ZnS	
669	610	660	653	ν (C-S) ¹⁷
890	856	1019	1011	ν_{as} (C-S-C) ^{17, 20}
1066	1035	1049	1038	
1040	1012			
1143	1109	1151	1143	δ_{het} (C-N-C) ¹⁵⁻¹⁷
1481		1421(ос)	1415 (ос)	ν_{het} (C-C) ¹⁵⁻¹⁷ , ν_{het} (C-N) ^{15,16,18} ν_s (C-N) ¹⁵⁻¹⁷
1540	1557	1538	1531	
1600	-	1622	1615	ν_{het} (C=C) ¹⁷ , ν_{het} (C=N) ^{15,16,19}
-	-	-		γ (OH) ^{17,20,21}
1660 (sh)	1657	-	-	ν (=N ⁺ (CH ₃) ₂) ^{15,16,18}
3048	3080	3060 (ос)	3060(ос)	ν_{het} (C-H) ^{16,19}
3100 (sh)	3294	3271	3352 (ос)	ν (O-H) связь. ¹⁸
3215	3350 (sh)	3437		
3445				

Используемые сокращения: ν - валентные колебания, δ - деформационные колебания, γ -внеплоскостные деформационные колебания, *out*, *s*- симметричные, *as*- ассиметричные, *sh* - особенность, *het* - гетероцикл.

С учетом данных, полученных методом ИК спектров поглощения, следует предположить два наиболее вероятных типа образующихся ассоциатов МВ с КТ CdS. Ассоциаты первого типа возникают при непосредственном контакте мономеров МВ⁺ и КТ CdS за счет затягивания электронной плотности из КТ на электроно-акцепторную молекулу МВ. Обсуждаемый тип ассоциации наиболее четко проявляется в условиях приготовления смеси МВ с формирующимися КТ CdS. Этот тип ассоциатов имеет полосу поглощения, наблюдающуюся в виде особенности в области 620-630 нм (рисунок 3.6 а, кривые 1 и 2).



1 – КТ CdS; 2 – КТ CdS+МВ 10^{-2} м.д., приготовленной на завершающей стадии кристаллизации КТ; 3 – КТ CdS+МВ, приготовленной по завершении кристаллизации КТ CdS для концентраций МВ 10^{-4} м.д.; 4 – то же 10^{-3} м.д.; 5 – КТ CdS/Cd(OH)₂+МВ 10^{-2} м.д.; 6 – МВ в желатине 10^{-2} м.д.

Рисунок 3.8 – Спектры люминесценции коллоидных КТ CdS, молекул МВ и их ассоциатов при возбуждении излучением с длиной волны 380 нм

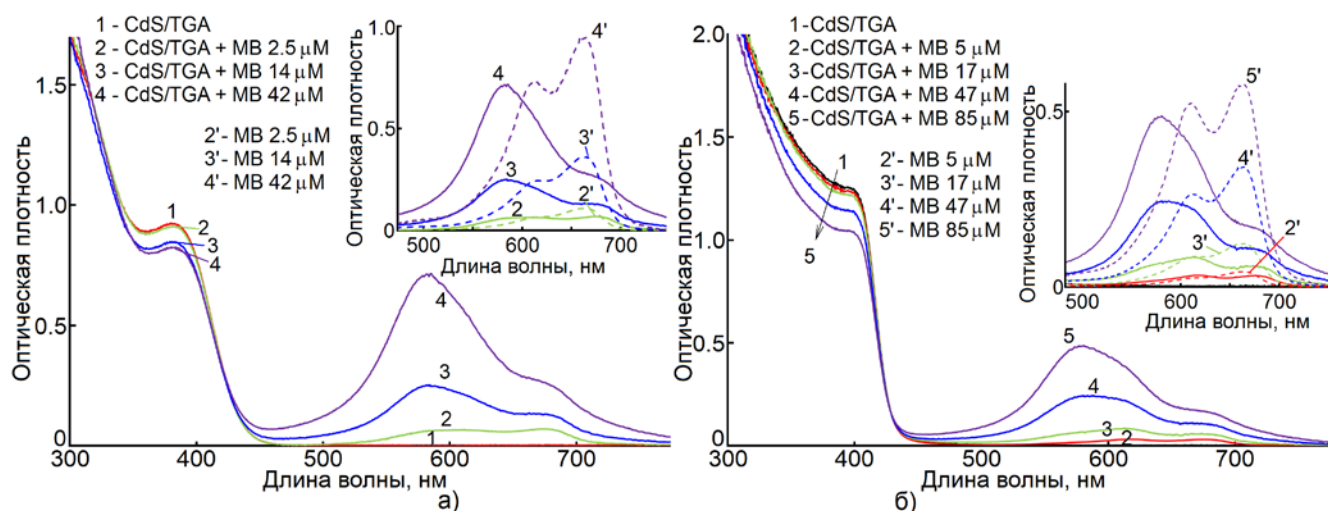
В формировании ассоциатов второго типа, по-видимому, участвуют наиболее активные молекулярные фрагменты желатины, которые затрудняют непосредственный контакт между МВ и КТ CdS. Спектр поглощения ассоциатов близок к спектру МВ в желатине (рисунок 3.6 б). Свечение ассоциированных по такому типу молекул МВ имеет ярко выраженный максимум (рисунок 3.8). Заметим, что минимальная толщина желатинового слоя (~ 50 Å), удовлетворительна для осуществления резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от КТ в МВ.

Ассоциаты типа КТ CdS + МВОН^{*}, по-видимому, являются еще одним типом образующихся нелюминесцирующих гибридных ассоциатов. Их роль будет выяснена ниже в п.3.2.4 при использовании метода наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением.

Наряду с анализом спектральных свойств молекул МВ и КТ CdS в желатине, аналогичные исследования были выполнены для гибридных ассоциатов, полученных смешиванием водных растворов МВ⁺ с КТ CdS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты (КТ CdS/TGA). В этом случае гибридная ассоциация обеспечивается положительным зарядом катион-радикала МВ⁺ и отрицательным зарядом карбоксильной группы COO⁻ TGA, покрывающей интерфейс КТ CdS.

Смешивание очищенных от продуктов синтеза КТ CdS/TGA двух размеров (3.2 и 3.5 нм) с молекулами MB осуществляли в растворе. Концентрация молекул MB составляла 2.5, 14, 42 μM , что соответствовало соотношению концентраций $[\text{C}_{\text{MB}}]:[\text{C}_{\text{КТ}}]$, равному 1:10, 1:2, 2:1.2.

На рисунке 3.9 представлены спектры поглощения водных растворов коллоидных КТ CdS/TGA (3.2 нм) и (3.55 нм) и их гибридных ассоциатов с молекулами MB. На врезке пунктирными кривыми также представлены спектры поглощения водных растворов MB в концентрациях, аналогичных используемым в ассоциатах. В спектре поглощения гибридных ассоциатов присутствуют полосы, обусловленные основными экситонными переходами в поглощении КТ CdS/TGA при 395 нм (для КТ 3.2 нм) и 405 нм (для КТ 3.55 нм) [254]. Кроме того, в спектрах присутствуют полосы, обусловленные поглощением MB. В спектральной области поглощения MB (450-750 нм) для гибридных ассоциатов обнаружены одинаковые закономерности для двух рассматриваемых случаев. Полоса с максимумом около 676 нм связана с мономерной формой MB^+ .



а – КТ CdS размером 3.2 нм в 1 см кювете; б - 3.55 нм в 4 мм кювете

Рисунок 3.9 – Спектры поглощения водных растворов коллоидных КТ CdS/TGA и их гибридных ассоциатов с молекулами MB

При ассоциации MB с КТ максимум этой полосы смещается к 676 нм от 662 нм для водного раствора. Этот факт указывает на проявление гибридной ассоциации. Кроме того, увеличивается интенсивность полосы с максимумом около 580-590 нм. Эта полоса имеет существенную полуширину и может быть отнесена к поглощению димерами $(\text{MB}^+)_2$. Тогда максимум этой полосы в гибридной системе также оказывается сдвинутым относительно поглощения красителя в растворе

(606 нм), но уже в коротковолновую область вследствие взаимодействия между компонентами ассоциатов. С другой стороны, поглощение в спектральной области около 570 нм наиболее часто связывают с формированием гидролизованной формы MBOH^+ [349]. В нашем случае она может возникать, благодаря присутствию молекул TGA и NaOH, используемых в синтезе КТ CdS/TGA.

Сборке димеров $[\text{MB}^+]_2$ в водном растворе при самых минимальных концентрациях препятствует заряд катион-радикала MB^+ . Этот заряд, вероятно, компенсируется отрицательным зарядом карбоксильной группы COO^- TGA, покрывающей КТ CdS/TGA. Аналогичное поведение молекул красителей обнаружено при сборке агрегатов из заряженных молекул карбоцианиновых красителей в присутствии многозарядных ионов металлов [350].

Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA с молекулами MB существенно отличаются от свойств исходных компонентов (рисунок 3.10). При возбуждении УФ излучением КТ CdS/TGA (3.2 нм) наблюдается широкая полоса рекомбинационной люминесценции с максимумом при 590 нм и полушириной ~ 200 нм. В смесях с молекулами MB наблюдается тушение рекомбинационной люминесценции КТ CdS/TGA (590 нм) при увеличении концентрации красителя MB с одновременным разгоранием люминесценции MB^+ в области 680-700. Спектр поглощения молекул MB в спектральной области 500-700 нм сильно перекрывается со спектром рекомбинационной люминесценции КТ CdS/TGA, что является необходимым условием резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.

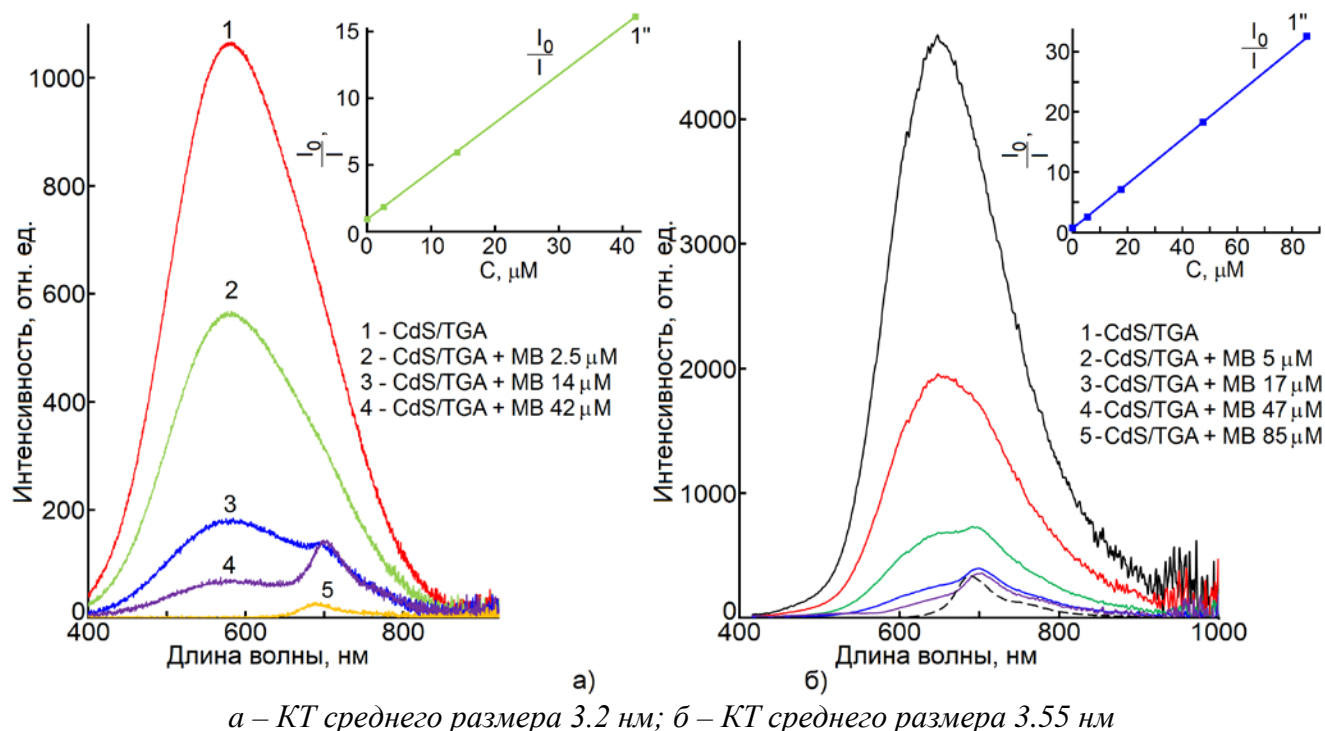
Для КТ CdS/TGA (3.55 нм) максимум спектра рекомбинационной люминесценции при 650 нм расположен ближе к максимуму спектра поглощения MB. Для смесей таких КТ с молекулами MB интенсивность рекомбинационной люминесценции уменьшается по всему спектру по мере роста концентрации красителя. Одновременно в спектре свечения появляется особенность вблизи 700 нм, связанная с люминесценцией молекул MB. Сдвиг максимума этой полосы от 685 нм (раствор) к 700 нм (гибридные ассоциаты), также является проявлением взаимодействия MB с интерфейсом КТ.

Диаграммы Штерна-Фольмера, использующая данные о тушении люминесценции КТ представлены на врезках к рисунку 3.10. Константы Штерна-

Фольмера, оцененные с использованием выражения

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [C] = 1 + K_{S-V} [C], \quad (3.9)$$

оказались равными $K_{S-V} = 0.36 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ и $K_{S-V} = 0.37 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ для КТ CdS/TGA средним размером 3.2 и 3.55 нм, соответственно.



а – КТ среднего размера 3.2 нм; б – КТ среднего размера 3.55 нм

Рисунок 3.10 – Спектры люминесценции водных растворов коллоидных КТ CdS/TGA и их гибридных ассоциатов с молекулами MB

Таким образом, наблюдающееся тушение люминесценции КТ и разгорание люминесценции MB также указывает на резонансный безызлучательный перенос энергии. Однако тушение люминесценции КТ CdS может быть, как статическим, так и динамическим. Установлению типа тушения посвящен следующий параграф, в котором представлены результаты исследования кинетики затухания люминесценции гибридных ассоциатов.

3.2.2 Наносекундная кинетика люминесценции в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS и молекул метиленового голубого [254,299,300,301,303]

На рисунке 3.11 представлены кривые затухания люминесценции КТ CdS/gel, и их ассоциатов с молекулами MB для различных соотношений между

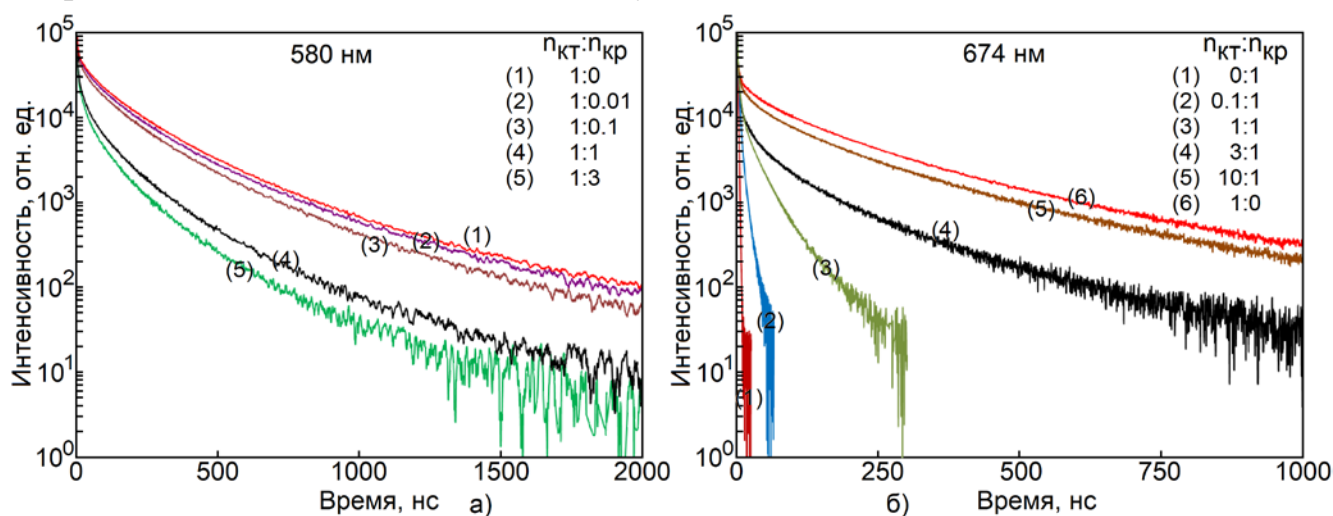
компонентами для двух длин волн. Первая длина волны (580 нм) приходится на пик люминесценции КТ. Вторая – на пик флуоресценции МВ (край свечения КТ).

С увеличением соотношения $[n_{\text{МВ}}]:[n_{\text{КТ}}]$ наблюдается ускорение затухания люминесценции КТ CdS (рисунок 3.11 а). Уменьшение времени жизни люминесценции донора (в нашем случае это КТ) характерно для систем с резонансным безызлучательным переносом энергии к акцептору (Кр) [351]. Этот вывод подтверждается также и данными, представленными на (рисунке 3.11 б). Действительно, по мере увеличения концентрации $[n_{\text{КТ CdS}}]$ (доноров) растёт время жизни люминесценции акцепторов. Оно достигает максимального значения при соотношении $[n_{\text{КТ CdS}}]:[n_{\text{МВ}}]$, как 10:1.

Для подробного анализа экспериментальных кривых, представленных на рисунке 3.11, производили аппроксимацию наиболее часто используемыми функциями. Первая – затянута экспонента (функция Кольрауша) [352,353]

$$I(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \text{ и } \langle \tau \rangle = \left(\frac{t}{\beta}\right) \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (3.10)$$

где β параметр неэкспоненциальности, $0 < \beta < 1$. Аппроксимация кривых затухания рекомбинационной люминесценции такой функцией даёт низкую достоверность аппроксимации экспериментальных данных – 68.8% для КТ CdS/gel, и 76.8% для их ассоциатов с молекулами МВ. Параметры, полученные в случае аппроксимации функцией (3.10), представлены в таблице 3.2. Для КТ CdS на длине волны 580 нм среднее время жизни люминесценции оказалось 34 нс. Для гибридных ассоциатов КТ CdS с молекулами МВ эта величина есть 8.6 нс.



а - на длине волны 580 нм; б - на длине волны 670 нм
Рисунок 3.11 – Кривые затухания люминесценции ассоциатов КТ CdS/gel и молекул МВ

Также использовали суперпозицию нескольких экспонент

$$I(t) = \sum_{i=1}^5 a_i \cdot \exp[-t/\tau_i] \text{ и } \langle t \rangle = \frac{\sum_{i=1}^5 a_i \cdot \tau_i}{\sum_{i=1}^5 a_i}. \quad (3.11)$$

Аппроксимация кривых затухания люминесценции суммой пяти экспонент для КТ CdS/gel и для их ассоциатов с молекулами MB даёт высокую достоверность аппроксимации, составившую 98.7% и 98.1%, соответственно, для КТ и для их ассоциатов с молекулами MB.

Для случая суммы пяти экспонент параметры подгонки также представлены в таблице 3.2. Для КТ CdS среднее время жизни люминесценции, измеренное на длине волны 580 нм, составляет 23.2 нс, а для гибридных ассоциатов 9.9 нс.

Итак, в результате проведенных исследований найдены экспериментальные признаки динамического тушения люминесценции КТ CdS при их гибридной ассоциации. Это заключение подтверждается тушением полосы люминесценции КТ CdS и одновременным разгоранием свечения катионов MB⁺ в гибридных ассоциатах, а также ярко выраженным ускорением затухания люминесценции КТ и её замедлением для флуоресценции MB⁺. Этот эффект усиливался с ростом концентрации MB⁺ в гибридных ассоциатах. Кинетические эксперименты явно

Таблица 3.2 – Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции коллоидных КТ CdS и гибридных ассоциатов с молекулами MB выражениями (3.10) и (3.11), константа переноса энергии (3.12.1)

Образец	Затянутая экспонента				сумма 5 экспонент			
	τ^* , нс	β	$\langle \tau \rangle$, нс	k_{st} , нс ⁻¹	a_i	τ_i	$\langle \tau \rangle$, нс	k_{sum} , нс ⁻¹
КТ CdS/gel	2.19	0.27	34.0	0.086	0.05	2326	23.2	0.058
					0.096	89		
					0.08	24.8		
					0.264	2.7		
					0.51	0.6		
КТ CdS/gel + MB ⁺	1.07	0.31	8.6	0.086	0.025	171.6	9.9	0.058
					0.059	61.3		
					0.062	16.2		
					0.282	2.37		
					0.575	0.55		

противоречат предположению переноса за счет переизлучения. В свою очередь, при формировании гибридных ассоциатов со статическим характером тушения свечения КТ CdS не должно быть роста интенсивности люминесценции MB⁺ [354].

Следует особо отметить, что донором электронного возбуждения в гибридных ассоциатах является центр рекомбинационной люминесценции [301]. Условие для резонансного переноса энергии определяется совпадением энергии кванта рекомбинационной люминесценции КТ и энергии поглощаемого кванта молекулой красителя [301]. Это принципиальное обстоятельство отличает рассатриваемую ситуацию от представленных в работах [307-320,330-332]. Тем не менее, общие спектральные и кинетические закономерности люминесценции гибридных ассоциатов оказываются схожими.

Оценим параметры переноса энергии электронного возбуждения для сравнения несколькими способами. Воспользуемся выражением (3.3) для эффективности безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору, с учётом средних времён затухания люминесценции (см таблицу 3.2):

$$\varphi_{ET} = 1 - \frac{\tau_{KT+Kp}}{\tau_{KT}}. \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{\tau_{KT+Kp}} = \frac{1}{\tau_{KT}} + k_{ET} \quad (3.12.1)$$

Для случая затянутой экспоненты оценка эффективности переноса энергии даёт значение 0.75, для суммы пяти экспонент – 0.57. Обе величины демонстрируют значительную эффективность переноса энергии от КТ CdS/gel к молекулам MB⁺.

В случае ассоциатов КТ CdS/gel с молекулами MB закономерности, демонстрирующие резонансный безызлучательный перенос энергии, получены для образцов, представляющих собой высушенные на кварцевых пластинах жесткие желатиновые плёнки. Однако спектральные признаки резонансного безызлучательного переноса энергии установлены также для жидких образцов – коллоидные растворы ассоциатов КТ CdS/TGA и молекул MB. Особое внимание, в этом случае, будет уделено учету вклада диффузионного переноса в наблюдаемую спектрально-люминесцентную картину гибридных ассоциатов.

Формирование гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA с мономерами MB⁺, а также с димерами (MB⁺)₂ обосновано в предыдущем параграфе по спектрам поглощения и люминесценции. Также обнаружено тушение рекомбинационной люминесценции КТ CdS/TGA и разгорание флуоресценции MB⁺. В обоих рассматриваемых случаях КТ CdS/TGA (3.2 нм) и (3.55 нм) оказалось, что затухание рекомбинационной люминесценции в присутствии MB ускоряется по мере роста концентрации молекул красителя (рисунок 3.12). Как и ранее, для КТ CdS обоих используемых размеров кривые затухания люминесценции неэлементарны и могут быть представлены суммой нескольких экспонент.

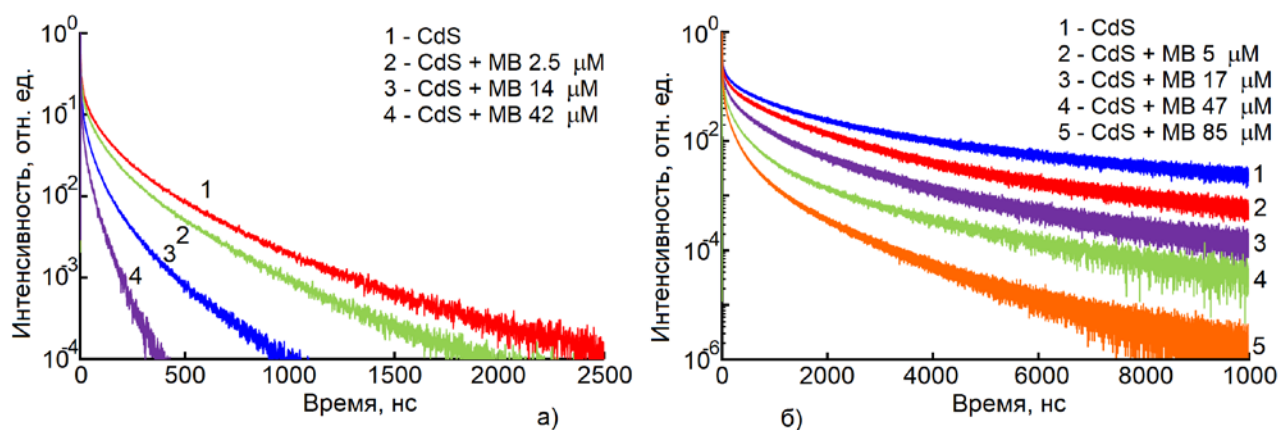
Для КТ CdS/TGA (3.2 нм) среднее время жизни люминесценции составило 25 нс [254]. При ассоциации КТ с молекулами MB затухание люминесценции ускорилось, и значения среднего времени жизни люминесценции составили 18 нс, 8 нс и 4 нс, соответственно для смесей с MB в концентрациях, равных 2.5, 14, 42 М (рисунок 3.12 *a*) [254]. Эффективность безызлучательного переноса энергии для максимальной концентрации вводимого красителя, оцененная с использованием выражения (3.12) оказалась равной $\varphi = 0.84$ [254].

Используя данные о среднем времени жизни люминесценции, также построена диаграмма Штерна-Фольмера, которая учитывает только динамическое тушение (рисунок 3.13 *a*). Константа Штерна-Фольмера, определённая с использованием выражения (3.5):

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_{dyn}\tau_0[C] = 1 + K_{dyn}^{S-V}[C], \quad (3.13)$$

оказалась равной $K_{dyn}^{S-V} = 0.15 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$, т.е. в 2.5 раза меньше константы Штерна-Фольмера K_{S-V} , определённой по тушению рекомбинационной люминесценции ($0.36 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$). Кроме того, измеренное среднее время жизни люминесценции для чистых КТ CdS/TGA (3.2 нм) равное 25 нс, позволило определить константу тушения, составившую $1.4 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ и $0.6 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ для тушения люминесценции и сокращения времени её жизни, соответственно.

Для асоциатов КТ CdS/TGA (3.55 нм) также найдено сокращение среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции с 187 нс до 117 нс, 60 нс, 27 нс, 16 нс для ассоциатов с концентрацией вносимого MB 5, 17, 47, 85 μM , соответственно. Сделан вывод о резонансном безызлучательном переносе энергии от центра рекомбинационной люминесценции КТ CdS/TGA к мономеру MB⁺.



а – КТ CdS/TGA средним размером 3.2 нм; б – КТ CdS/TGA средним размером 3.55 нм

Рисунок 3.12 – Кривые затухания люминесценции коллоидных КТ CdS/TGA и их ассоциатов с молекулами MB

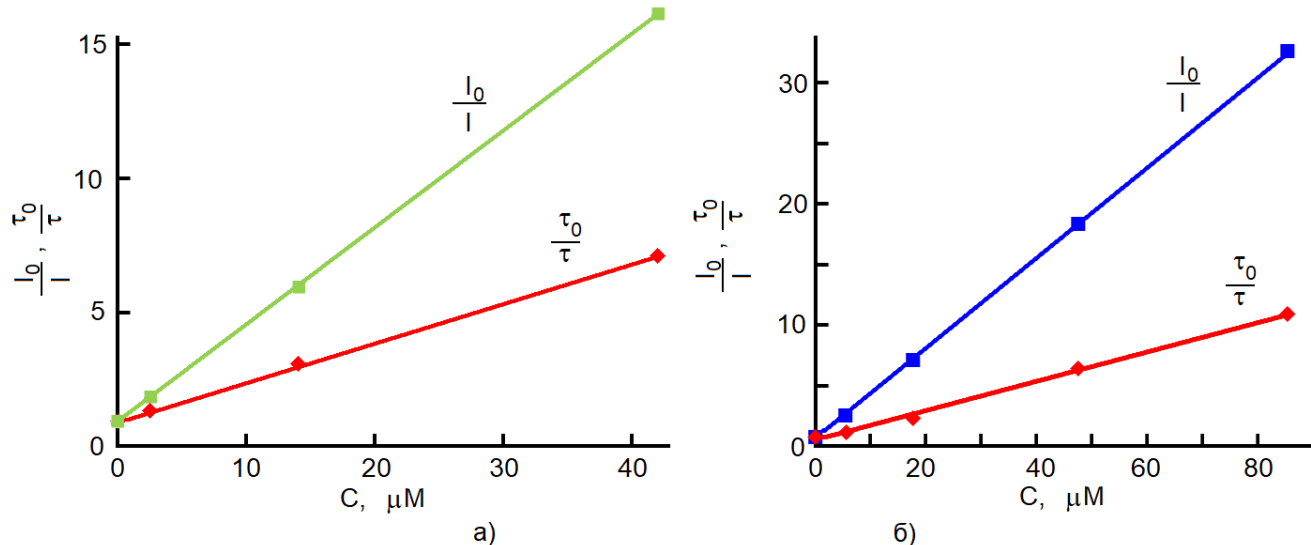


Рисунок 3.13 Диаграммы Штерна-Фольмера для ассоциатов КТ CdS/TGA и молекул MB, полученные по тушению и сокращению времени жизни люминесценции

Константа Штерна-Фольмера, определенная по сокращению времени жизни люминесценции, оказалась равной $K^{S-V}_{dyn} = 0.13 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$, т.е. в 3 раза меньше константы Штерна-Фольмера K_{S-V} , определённой по тушению рекомбинационной люминесценции. Учёт среднего времени жизни люминесценции чистых КТ CdS/TGA (3.55 нм) позволил определить константы тушения, которые оказались равными $2.0 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ и $0.68 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Различие в константах тушения обусловлены, по-видимому, существованием конкурирующих с основным каналов тушения центра люминесценции, например, к димерам или иным конструкциям, в состав которых входят молекулы MB. Эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в этом случае

также для максимальной концентрации МВ (выр. (3.12)), оказалась равной $\varphi = 0.91$.

3.2.3 Температурные особенности безызлучательного переноса энергии в гибридных ассоциатах квантовых точек CdS/TGA и молекул МВ [299]

В данном параграфе представлен анализ температурных эффектов в процессах безызлучательного переноса энергии от центров рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ CdS/TGA средним размером 3.2 нм к молекулам МВ в водном растворе. Особое внимание уделено оценке эффективности процесса диффузионного безызлучательного переноса энергии, и обоснованию формирования гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA с молекулами МВ.

Перейдём к температурному тушению люминесценции КТ (рисунок 3.14) в диапазоне температур от 80 до 300 К. Видно, что рекомбинационная люминесценция КТ CdS/TGA испытывает сильное температурное тушение. При понижении температуры до 80 К в 12 раз возрастает интенсивность люминесценции. При этом наблюдается незначительный коротковолновый сдвиг максимума полосы люминесценции на 15-20 нм, благодаря увеличению ширины эффективной запрещенной зоны. Одновременно с ростом интенсивности люминесценции увеличивается среднее время жизни люминесценции для КТ CdS/TGA с 25 нс до 72 нс. Кривые затухания люминесценции гибридных ассоциатов, записанные при 80 К, представлены на врезке к рисунку 3.15 также

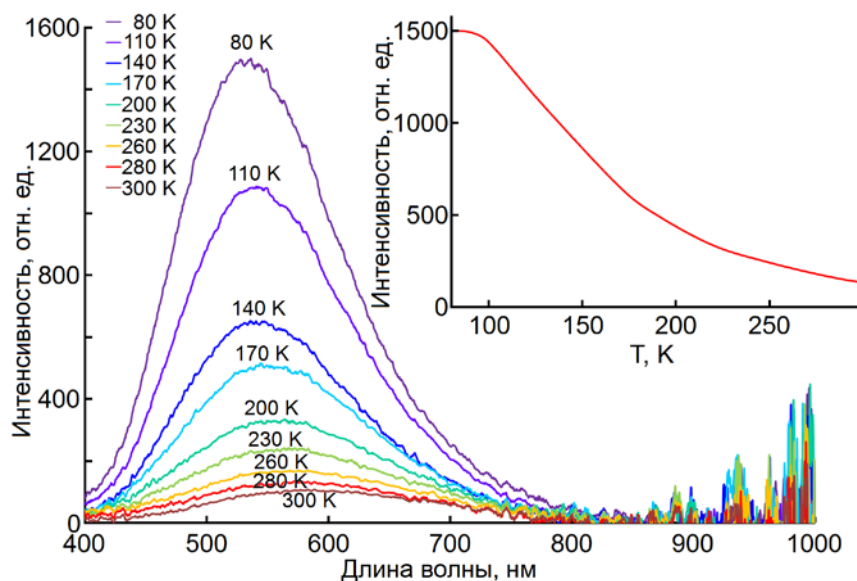


Рисунок 3.14 – Спектры люминесценции КТ CdS/TGA при различных температурах

аппроксимировали суммой 4 экспонент. Для гибридных ассоциатов с концентрацией молекул МВ 2.5, 14, 42 М оно оказалось равным 43 нс, 15 нс и 5.8 нс, соответственно. Диаграммы Штерна-Фольмера, построенные с учётом тушения интенсивности и сокращения времени жизни люминесценции представлены на рисунке 3.15. Динамическая константа Штерна-Фольмера увеличилась до $0.64 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$. Сделан вывод, о том, что это увеличение обусловлено ростом среднего времени жизни люминесценции для КТ CdS/TGA.

Константа Штерна-Фольмера оказалась равной $K^{S-V}_{dyn} = 0.27 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$, а константы тушения оказались равными $0.9 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ и $0.4 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, для интенсивности времени жизни люминесценции, соответственно. Они оказались незначительно ниже, чем при 300 К.

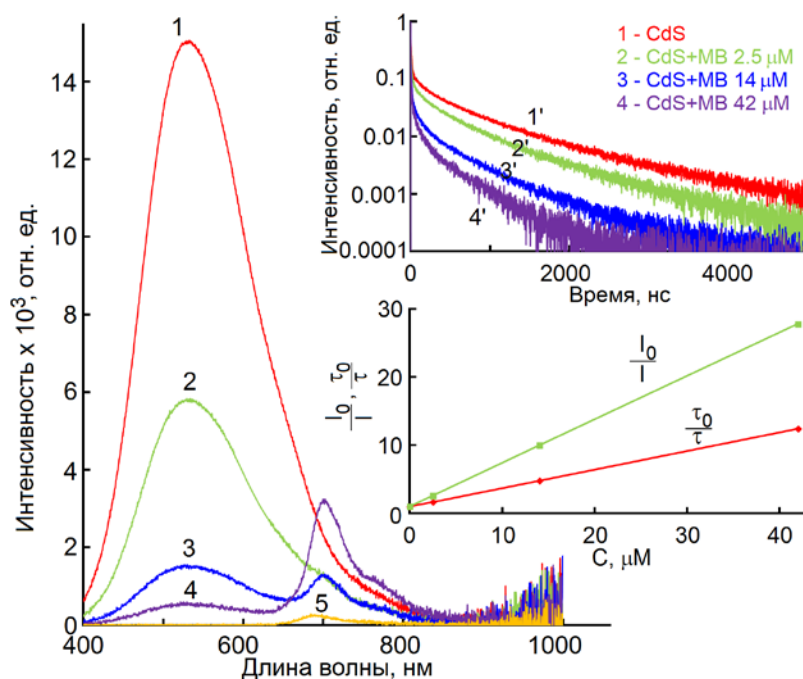


Рисунок 3.15 – Спектры люминесценции гибридных систем CdS/TGA + MB при 80 К в зависимости от концентрации красителя

Итак, для гибридных систем CdS/TGA + MB, при 300 и 80 К обнаружены признаки безызлучательного переноса энергии. Тушение люминесценции донора (CdS/TGA КТ) сопровождается разгоранием люминесценции акцептора (MB) [306]. При этом спектр поглощения MB (акцептор) значительно перекрывается со спектром рекомбинационной люминесценции КТ CdS/TGA (донор) [306]. Оценим численно интеграл перекрытия для определения эффективности переноса энергии

$$J_{overlap} = \frac{\int I_{lum}^{CdS}(\lambda)\varepsilon(\lambda)\lambda^4 d\lambda}{\int I_{lum}^{CdS}(\lambda)d\lambda}, \quad (3.14)$$

где $I_{lum}^{CdS}(\lambda)$ – спектр излучения КТ CdS – донора энергии, $\varepsilon(\lambda)$ [М⁻¹·см⁻¹] – молярный коэффициент экстинкции акцептора. Вычисленный интеграл перекрытия для гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA и молекул MB равен $J_{overlap} = 4.0 \cdot 10^{-12}$ моль⁻¹·см³. Учитывая квантовый выход люминесценции КТ CdS, равный $QY^{CdS} = 0.1$, радиус Фёрстера

$$R_0 = (8.875 \cdot 10^{-25} \chi^2 n^{-4} QY^{CdS} J_{overlap})^{1/6}, \quad (3.15)$$

где $n = 1.33$ показатель преломления воды; χ^2 – пространственный фактор, равный 0.475 моль·см³, оказался равным $R_0 = 6.82$ нм.

Оценим скорость переноса энергии для случая отсутствия сборки гибридных ассоциатов. Максимальная концентрация красителя в наших экспериментах составляла $42 \mu\text{M}$, а концентрация КТ – $25 \mu\text{M}$. При таких концентрациях среднее расстояние между соседними частицами в случае равномерного распределения КТ и молекул MB будет:

$$\langle r \rangle = 2 \left(\frac{3}{4\pi n_0} \right)^{1/3} = 58 \text{ нм}, \quad (3.16)$$

n_0 – суммарная концентрация молекул и КТ в растворе. В таком случае константа переноса, оцененная с использованием выражения:

$$k_{ET} = \frac{1}{\langle \tau \rangle} \left(\frac{R_0}{r_0} \right)^6, \quad (3.17)$$

где k_{ET} – скорость безызлучательного переноса энергии, $\langle \tau \rangle$ – среднее время жизни люминесценции донора энергии (КТ CdS/TGA), при температуре 300 К, даёт величину $6.7 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. С другой стороны, определённая из эксперимента константа переноса энергии электронного возбуждения при 300 К для максимальной концентрации красителя составляет $k_{ET} = k_{dyn} \cdot C = 2.5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, что примерно на 4 порядка величины превышает константу переноса энергии, полученную при отсутствии сборки ассоциатов.

Однако, при отсутствии сборки ассоциатов, благодаря диффузии молекул красителя и КТ, они способны сближаться друг с другом, что обеспечит повышение скорости переноса энергии по сравнению с величиной $6.7 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. При

оценке константы в рамках предположения о равномерном распределении молекул красителей и КТ в растворе не учитывается диффузионный перенос, при котором молекулы МВ и КТ могли бы сближаться, увеличивая тем самым эффективность тушения люминесценции КТ. Однако исследования при 80 К, когда коллоидный раствор представляет собой твёрдый образец, исключают диффузионный перенос. Поскольку при 80 К константа переноса энергии изменяется незначительно, сильное различие между экспериментально определённой константой переноса энергии и предсказанной теоретически для случая равномерного распределения молекул красителя и КТ также доказывает формирование гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA и молекул МВ. Кроме того, константы переноса энергии для 300 К (жидкий образец) и 80 К (твёрдый образец) оказались близки. Таким образом, понижение температуры до 80 К и превращение жидкого образца в твёрдый показало пренебрежимо малую роль диффузионного механизма в процессе переноса энергии.

3.2.4 Фемтосекундная динамика фотовозбуждений в гибридных ассоциатах квантовых точек CdS/TGA и МВ [254]

В данном параграфе представлены закономерности динамики электронных возбуждений для гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS/TGA и МВ, учитывающие каналы быстрого тушения люминесценции КТ. Динамику распада возбуждений исследовали методом спектроскопии наведенного поглощения (“памп-проб” метод) в видимой и ближней ИК области с временным разрешением 230 фс. Для интерпретации полученных результатов использованы данные о спектрах поглощения и люминесценции гибридных ассоциатов, а также её кинетике.

Для возбуждения образцов использовали вторую гармонику титан-сапфирового лазера (~ 400 нм). В качестве пробного луча использовали излучение фемтосекундного континуума, генерируемого первой гармоникой титан-сапфирового лазера в кювете с H₂O. Зондирование исследуемых объектов после возбуждения осуществляли в спектральном диапазоне 400-750 нм и временном от – 0.6 до 200 пс.

На рисунке 3.16 представлены спектры наведённого поглощения для

гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA с молекулами MB. В области около 405 нм за несколько сотен фемтосекунд возникает полоса просветления, которая затем исчезает. Имеются также полосы просветления в области 450-600 нм. Эти полосы появляются постепенно, достигая максимума при 200 пс. Интерпретацию этих полос наведённого просветления осуществим с учётом спектров стационарного и наведенного поглощения компонентов ассоциатов.

Полоса наведённого просветления с максимумом около 405 нм для как для КТ CdS/TGA, так и гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA с молекулами MB обусловлена экситонным переходом в КТ CdS/TGA в основном состоянии (рисунки 3.16 и 3.17), поскольку по положению совпадает с полосой экситонного поглощения в спектрах стационарного поглощения (рисунок 3.9 б). Для КТ CdS/TGA имеется также широкая бесструктурная полоса наведенного просветления в области 450-800 нм. Поскольку для спектрального диапазона 380-430 нм сигнал наведённого просветления обусловлен как полосой экситона КТ CdS, так и коротковолновым крылом полосы красителя, то для построения кинетики поглощения для ассоциатов на длине волны 405 нм для каждого времени задержки пробного импульса осуществляли разложение суммарного спектра по составляющим. Результат представлен на врезке к рисунку 3.16 б Она неэлементарна и может быть аппроксимирована суммой двух экспонент:

$$\Delta D(t) = -0.066 \cdot \exp[-t/5.5] - 0.115 \cdot \exp[-t/50], \quad (3.18)$$

где время измеряется в пс. При этом, для чистых КТ CdS кинетика восстановления экситонного поглощения на длине волны 405 нм может быть аппроксимирована также суммой двух экспонент

$$\Delta D(t) = -0.04 \cdot \exp[-t/30] - 0.135 \cdot \exp[-t/2000]. \quad (3.19)$$

Для установления причин наблюдаемой сложной динамики распада основного состояния экситона нами были проведены оценки. При используемом уровне возбуждения 2 мкДж максимум сигнала просветления составил около 0.17. Оптическая плотность в спектре стационарного поглощения образца составляла $D = 1.1$. Отбелить поглощение в КТ способна одна электрон-дырочная пара. Однако для полного отбеливания с учётом двукратного вырождения $1S_e$ состояния необходимо две электрон-дырочные пары. Таким образом, можно оценить среднее число экситонов в одной КТ в условиях нашего эксперимента как $N = 0.17/0.5$ т.е. 0.3. С учётом Пуассоновского распределения числа экситонов

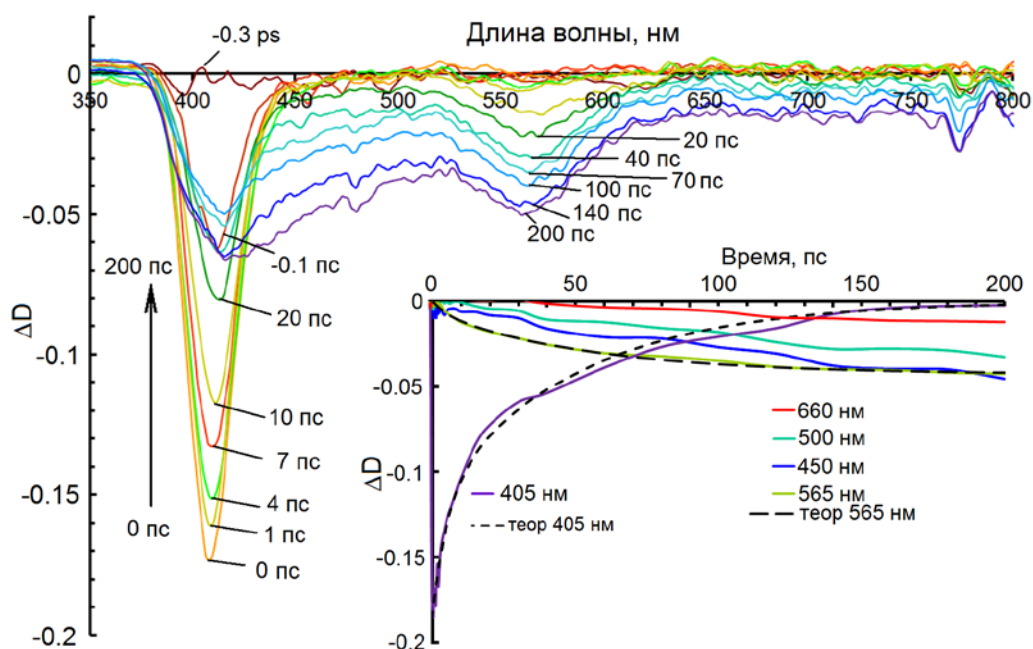


Рисунок 3.16 – Спектры наведённого поглощения ассоциатов КТ CdS/TGA + MB⁺ для энергии импульса 2 мкДж. На врезке кривые восстановления поглощения

(для $\langle N \rangle = 0.3$) по КТ получим, что вероятность образования биэкситона в 7 раз меньше, чем экситона. С ростом интенсивности накачки вклад быстрой компоненты возрастал. Уменьшение интенсивности накачки до 1 мкДж привело к полному исчезновению быстрой компоненты. Однако уровень сигнала стал низким и было принято решение использовать в дальнейшем энергию в импульсе 2 мкДж, уделяя особое внимание постоянству начального уровня просветления для различных образцов. Таким образом, быстрая компонента сигнала обусловлена Оже-рекомбинацией биэкситона [228].

Первый ключевой момент, обнаруженный по спектрам наведённого поглощения – восстановление поглощения для ассоциатов в экситонной полосе КТ при 405 нм происходит значительно быстрее, чем в чистых КТ. За первые 100 пс сигнал падает примерно в 11 раз, в то время как для чистых КТ эта величина достигает всего 1.35 раза.

Дополнительные к КТ CdS/TGA новые полосы спектра наведённого просветления гибридных ассоциатов в области 450-600 нм, появляются постепенно, достигая максимума при 200 пс.

Широкая длинноволновая полоса наведённого просветления имеет максимум около 565 нм. Поглощение в этой спектральной области относят к радикальной МВОН^{*} форме [349]. Особенно примечательно, что полоса просветления, соответствующая мономерной и димерной формам красителя

$[\text{MB}^+]_2$ в спектрах наведённого поглощения не проявляются, в отличие от чистых растворов MB (рисунок 3.16 и 3.18)

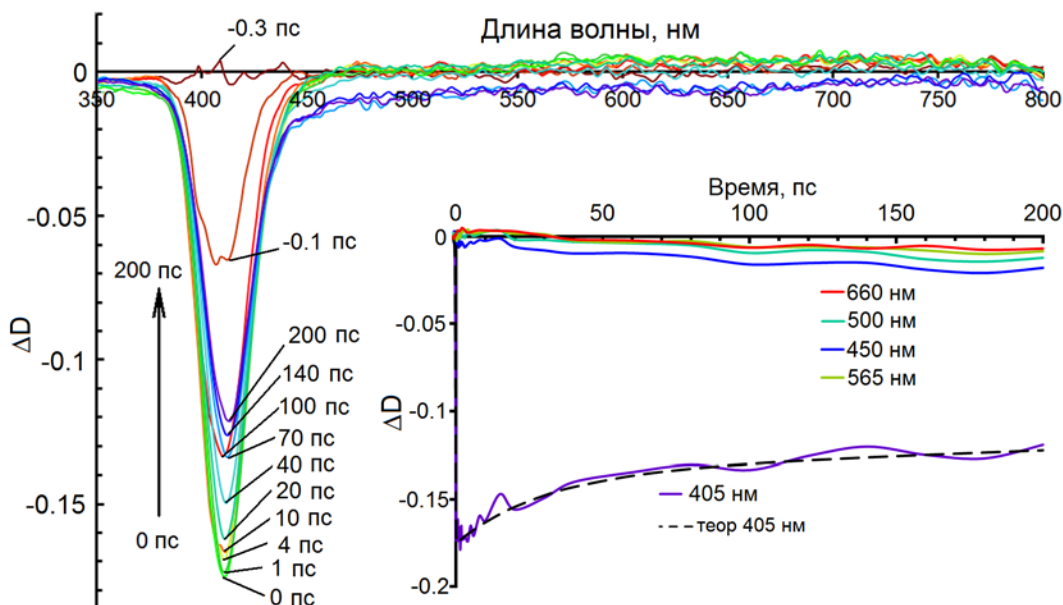


Рисунок 3.17 – Спектры наведённого поглощения КТ CdS/TGA для энергии импульса 2 мкДж. На врезке кривые восстановления поглощения

Спектры наведённого поглощения водного раствора MB^+ в концентрации 10^{-4} М представлены на рисунке 3.18 для шкалы времени от 0 до 200 пс и существенно большей энергии в импульсе (30 мкДж). Малая величина сигнала обусловлена низкой эффективностью поглощения молекулами MB^+ возбуждающего излучения с длиной волны 400 нм. Видно несколько полос просветления и наведённого поглощения. Полосы просветления с максимумами около 610 нм и 665 нм появляются за несколько сотен фемтосекунд и постепенно исчезают и совпадают по положению с полосой поглощения димерной формы $[\text{MB}^+]_2$ и мономерной MB^+ , соответственно. Кроме того, постепенно появляется широкая бесструктурная полоса наведённого поглощения в области от 500 нм до 1000 нм. Она обусловлена триплет-триплетным поглощением молекул MB^+ [343].

При построении кинетики наведённого просветления для каждого времени задержки пробного импульса осуществлялось разложение спектра на составляющие. Результаты разложения представлены на рисунке 3.18. Видно, что полоса просветления димеров $[\text{MB}^+]_2$ распадается на временной шкале до 40 пс. Постоянная времени распада полосы наведённого просветления димеров оказывается около 4 пс. Полоса просветления мономеров MB^+ практически не распадается. Поскольку просветление как мономеров MB^+ , так и димеров $[\text{MB}^+]_2$

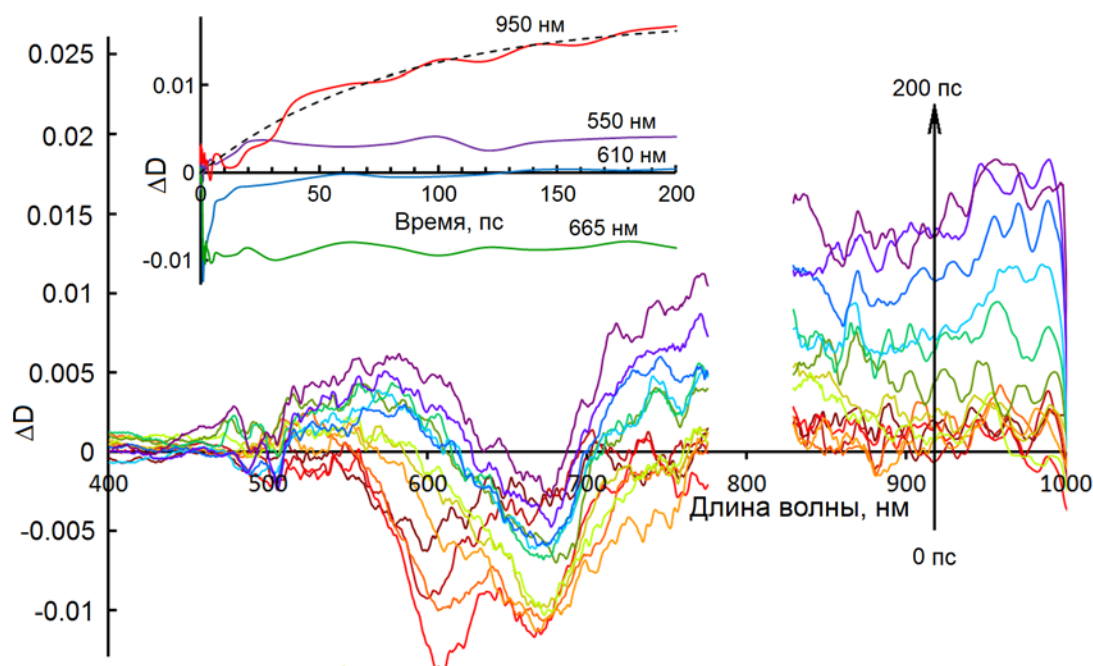


Рисунок 3.18 – Спектры наведённого поглощения водного раствора МВ. На врезке приведена кинетика поглощения для различных длин волн

обусловлено истощением основного состояния, то наблюдаемый сигнал для димеров указывает на их быструю релаксацию. Это приводит к отсутствию люминесценции последних, поскольку люминесцентное время жизни для молекул красителей лежит в наносекундном диапазоне времени. Поглощение мономеров MB^+ за 200 пс практически не восстанавливается, несмотря на то, что время жизни люминесценции MB^+ в водном растворе около 300 пс. Дело в том, что большинство молекул MB^+ в растворе переходит в триплетное состояние, время жизни которого находится в микросекундном диапазоне, и основное состояние красителя также в течение этого времени остаётся истощённым. По мере заполнения триплетного состояния формируется поглощение широкой бесструктурной полосы, сигналы от которой записаны на 550 нм, 750 нм, 900 нм и 950 нм. Аппроксимация кривой триплетного поглощения при помощи выражения

$$\Delta D(t) = -0.0175 \cdot (1 - \exp[-t/80]), \quad (3.20)$$

где время измеряется в пс, позволяет определить константу интерспиновой конверсии, которая соответственно равна $k_{isc} = 1/\tau = 1.25 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

Итак, полученные экспериментальные данные показывают, что для рассматриваемых гибридных ассоциатов ускоряется восстановление поглощения в полосе экситона $1S_e-1S_{3/2}$. В работах по фемтосекундному наведенному поглощению в КТ CdSe [260-262] показано, что полоса просветления $1S_e-1S_{3/2}$

обусловлена только динамикой электрона из-за высокой плотности дырочных состояний. Динамику дырки исследуют по узкой полосе расположенной на длинноволновом краю полосы экситонного просветления [260,262,266]. Нами в главе 2 показано, что в наших образцах дырка захватывается за доли пикосекунд.

Также для асоциатов обнаружено формирование дополнительной полосы просветления, связанной с формой красителя МВОН^{*}. Отсутствие в спектрах сигнала наведенного поглощения от каких – либо новых зарядовых форм красителя МВ указывает на то, что преимущественным каналом быстрого распада электронных возбуждений в КТ, по сравнению с безызлучательным резонансным переносом энергии в МВ⁺, является перенос энергии к МВОН^{*}, сформированному на стадии сборки ассоциатов. Этому способствует молекула органического лиганда TGA.

Таким образом, по спектрам стационарной люминесценции и поглощения доказано формирование гибридных ассоциатов КТ CdS как стабилизированных желатиной, так и покрытых молекулами TGA с молекулами МВ. Обнаружено тушение рекомбинационной люминесценции донора возбуждения (КТ CdS) и разгорание флуоресценции акцептора, что является признаком безызлучательного переноса энергии. Методом спектроскопии наведенного поглощения и наносекундной кинетики люминесценции исследована динамика электронных возбуждений в гибридных ассоциатах и детализированы пути распада возбуждений. Обнаружено, что в динамике распада возбуждений в КТ при гибридной ассоциации с МВ существенную конкуренцию резонансному переносу энергии к МВ⁺ составляют процессы переноса электронного возбуждения к не люминесцирующей форме МВОН^{*}.

3.3 Спектрально-люминесцентные свойства и динамика электронных возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS и J-агрегатов красителя DEC [302,306]

Уникальным компонентом гибридных ассоциатов являются молекулы полиметиновых красителей. Их отличительным свойством является формирование высокоупорядоченных J-агрегатов за счет планарной структуры хромофорной части полиметиновой цепи мономеров [355,356]. Полосы

оптического поглощения и фотолюминесценции J-агрегатов обладают высокой селективностью ($\Delta\lambda \sim 5-15$ нм). Близки к максимальным значения коэффициента молярной экстинкции ($\epsilon \sim 10^6$ М⁻¹·см⁻¹) и величины квантового выхода свечения [355,356]. Особые свойства J-агрегатов и полупроводниковых КТ определяют интерес в областях люминесцентного мечения различных объектов, а также создания нового поколения электролюминесцентных излучателей (КТ-OLED – органические светоизлучающие диоды на основе квантовых точек) и компонентов оптоэлектронных устройств [29,318]. Большинство из них предполагает сочетание свойств молекулярных органических J-агрегатов и полупроводниковых КТ. Кроме того, вероятно возникновение новых уникальных свойств. Они обусловлены процессами обмена возбуждениями между КТ и J-агрегатами. Так, настройка резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от КТ к J-агрегатам позволит устранить проблему малого стоксова сдвига между полосами поглощения (возбуждения) и люминесценции в J-агрегатах, составляющего 5-7 нм. Такой подход обеспечит увеличение люминесцентного контраста, что важно для высококачественных люминесцентных меток и индикаторов. Однако возникает актуальная проблема управления эффективностью переноса электронного возбуждения между КТ и J-агрегатами, а также установления ее механизма [29,357].

Известно около десятка работ, посвященных анализу спектральных проявлений гибридной ассоциации коллоидных КТ и J-агрегатов полиметиновых красителей [32,318,358-360]. В них исследуют стадии и механизмы фотофизических процессов при возбуждении одного из компонентов гибридных ассоциатов. Одними из первых были исследования проявлений взаимодействия наночастиц AgBr и AgCl размером 3-5 нм, синтезированных в обратных мицеллах с полиметиновыми красителями. Найдена J-агрегация красителей в присутствии наночастиц по абсорбционным и люминесцентным свойствам [32]. Вместе с тем, утверждается факт отсутствия адсорбции J-агрегатов красителей на реальных интерфейсах КТ CdS, ZnS, CdSe, PbS [359]. Однако подобные ситуации возможны только при раздельном существовании компонентов ассоциатов в коллоидных растворах и отсутствии их смешивания. В противном случае трудно исключить диполь-дипольные взаимодействия между КТ и J-агрегатами.

Дальнейшее развитие исследований в данном направлении получили коллоидные КТ соединений группы A_2B_6 (CdTe [360], CdSe/ZnS [32, 361], CdSe/ZnCdS [318,358], ZnSe/CdSe/ZnS [361]). Эти образцы КТ отличает яркое экситонное свечение с малым стоксовым сдвигом. Исследованы преимущественно спектральные проявления гибридной ассоциации, реализованной с помощью специальных лигандов посредством электростатических взаимодействий. Вариацией размера КТ достигнуты ситуации, когда спектр люминесценции КТ лежит в коротковолновой области по сравнению со спектром поглощения J-агрегатов – КТ являются донорами электронного возбуждения. Увеличением размера КТ была достигнута обратная ситуация – КТ являлись акцепторами электронного возбуждения, а J-агрегаты – донорами. Таким образом, продемонстрирована возможность изменения направления переноса электронного возбуждения. Получаемые результаты, как правило, интерпретируют в рамках модели FRET (безызлучательный (Förster) резонансный перенос энергии). Однако данные, обосновывающие применимость такой модели отсутствуют. Ставится проблема механизма конверсии экситонов Ванье-Мотта (КТ) в экситоны Френкеля (J-агрегаты) [362,363].

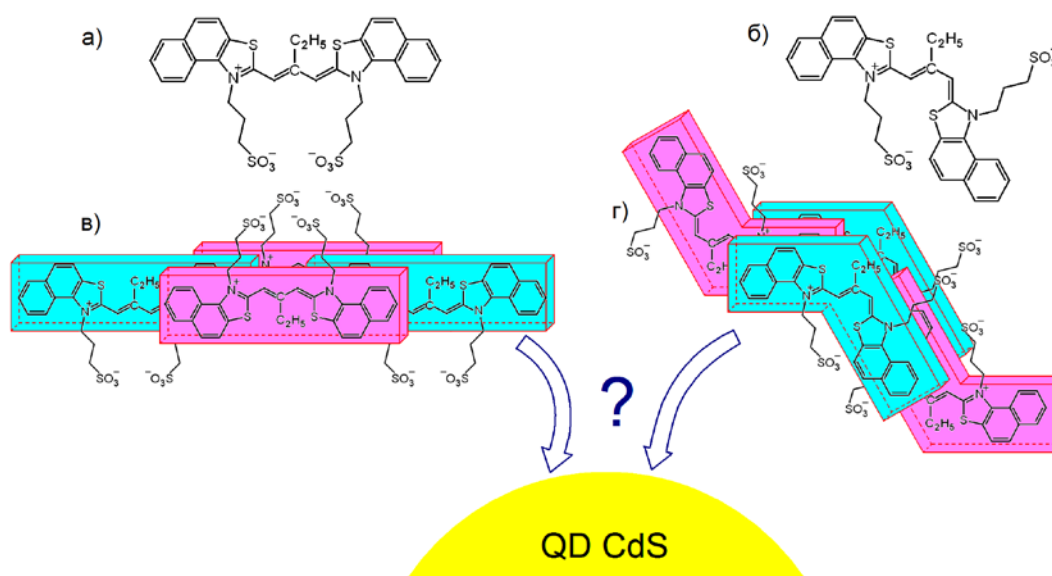
Таким образом, важны детальные исследования, посвященные: а) установлению механизмов взаимодействий, возникающих при гибридной ассоциации; б) обоснование строения формируемых конструкций; в) установление роли электронных состояний структурно-примесных дефектов в процессах обмена электронными возбуждениями между КТ и J-агрегатами полиметиновых красителей. Остается неясной возможность переноса электронного возбуждения между J-агрегатами и КТ, обладающими рекомбинационной люминесценцией. При этом существенно учитывать в наблюдаемых спектрально-люминесцентных эффектах также характерные для многих полиметиновых красителей изомерные трансформации [364].

Ниже рассмотрены люминесцентные свойства гибридных ассоциатов водорастворимых коллоидных растворов КТ CdS разных размеров (2.5-4.2 нм) с J-агрегатами молекул пиридиниевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакарбоцианинбетаина (DEC) в желатине. Структурная формула моно-DEC в *транс*- и *цис*- формах представлены на рисунке 3.19.

3.3.1 Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных КТ CdS и J-агрегатов красителя DEC [302,306]

Ассоциаты коллоидных КТ CdS с молекулами DEC получали введением водного раствора DEC в желатиновый золь при 40 °С, на завершающей кристаллизацию КТ стадии, что обеспечивало взаимодействие молекул DEC с формирующимися интерфейсами КТ. Полученные ассоциаты наносили на кварцевые пластины и высушивали. Образцами сравнения были желатиновые плёнки, содержащие молекулы DEC в эквивалентных количествах.

Концентрация красителя составляла 10^{-4} - 10^{-2} моль DEC/моль CdS (далее м.д.), что обеспечивало соотношение числа молекул и КТ $[n_{DEC}]:[n_{КТ}]$ от 5:100 до 8:1. Со стороны максимальных значений концентрации DEC это соотношение ограничивалось полной сборкой в J-агрегаты уже в растворе (рисунок 3.20).

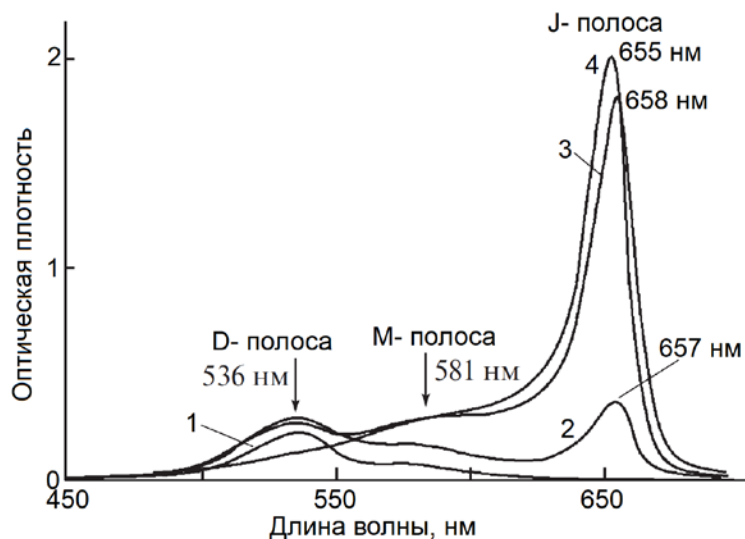


а – trans-; б – cis- мономерных форм; в – полностью trans J-агрегат; г – cis J-агрегат

Рисунок 3.19 – Структурные формулы красителя DEC и схематическая формулировка проблемы устройства гибридных ассоциатов с КТ CdS

При растворении DEC в воде и внесении в желатину полоса поглощения мономерами (М-полоса), характерная для этанольных растворов с $\lambda_{max} = 581$ нм [364], имеет низкую интенсивность уже при концентрациях водных растворов $3 \cdot 10^{-6}$ - 10^{-5} М, поскольку краситель преимущественно присутствует в виде димеров, поглощающих в полосе при $\lambda_{max} = 536$ нм (D-полоса). Для больших концентраций DEC, вплоть до $3 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-4} М, появляется пик при $\lambda_{max} = 658$ нм и полушириной ~ 19 -28 нм, обусловленный формированием J-агрегатов DEC (рис. 2,

б, 3,4) [364]. Таким образом, для водных растворов DEC в пределах рассмотренных концентраций в спектрах оптического поглощения наблюдали как мономерный и димерный пики, так и пик упорядоченных J-агрегатов [306].



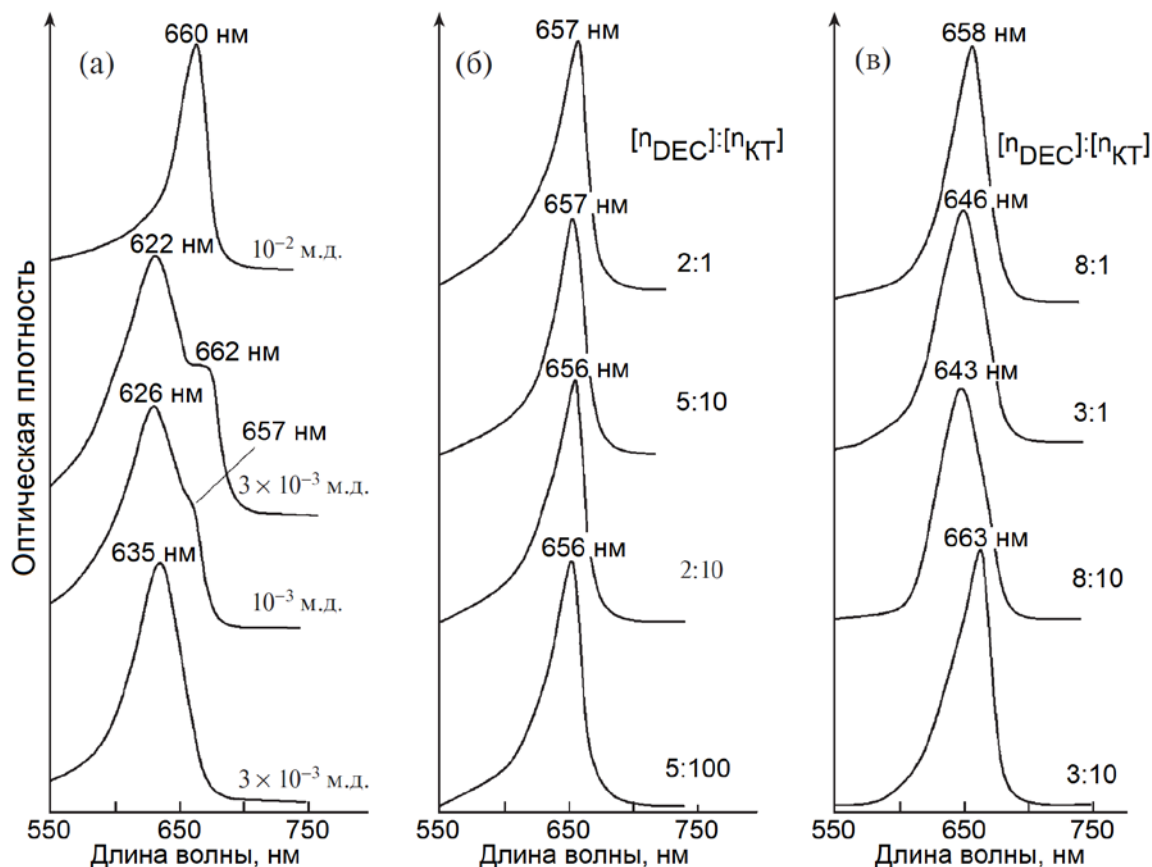
1 – в концентрации $3 \cdot 10^{-6} M$; 2 – $10^{-5} M$; 3 – $3 \cdot 10^{-5} M$; 4 – $10^{-4} M$

Рисунок 3.20 – Спектры оптического поглощения водных растворов DEC

Введение молекул DEC в желатину в концентрациях, эквивалентных вводимым затем в желатиновые золи КТ CdS, способствует появлению преимущественно узких и интенсивных полос поглощения в области 622-660 нм (рисунок 3.21). При концентрации DEC $3 \cdot 10^{-4}$ м.д. появляется полоса с максимумом при 635 нм. Увеличение концентрации красителя сопровождается формированием сложной полосы с максимумом при 622-626 нм и особенностью в области 657-662 нм [306]. При максимальной концентрации 10^{-2} м.д. (рисунок 3.21 а) остается одна полоса поглощения длинноволнового J-агрегата DEC с максимумом при 660 нм [306]. Наблюдаемые спектры оптического поглощения обусловлены, J-агрегатами, выстроенными из молекул DEC с различной геометрией полиметиновой цепи [364].

Эту точку зрения подтверждают люминесцентные свойства молекул DEC в желатине [306]. По мере уменьшения концентрации молекул DEC от 10^{-2} м.д. до $3 \cdot 10^{-4}$ м.д. происходит смещение полосы люминесценции в коротковолновую сторону от 665 нм к 645 нм (рисунок 3.22 а). Одновременно наблюдается резкое падение интенсивности люминесценции J-агрегатов DEC. Такое изменение люминесценции обусловлено менее плотной упаковкой J-агрегатов, поглощающих в области 620-640 нм, по сравнению с длинноволновыми J-агрегатами. В пользу заключения о формировании J-агрегатов DEC иного

строения свидетельствует также рост полуширины спектров поглощения и люминесценции. Менее плотная упаковка в J-агрегате способствует возрастанию вероятности безызлучательных процессов (рисунок 3.22 а). Таким образом, при введении DEC в желатину наблюдали его сборку в J-агрегаты, что подтверждается спектрами поглощения и люминесценции [306].



а - DEC в желатине; б – в смесях с $KT CdS$ 2.5 нм; в – $KT CdS$ 4.2 нм; концентрации DEC и соотношение $[n_{DEC}]:[n_{KT}]$ указаны для каждого спектра

Рисунок 3.21 – Нормированные спектры оптического поглощения молекул DEC

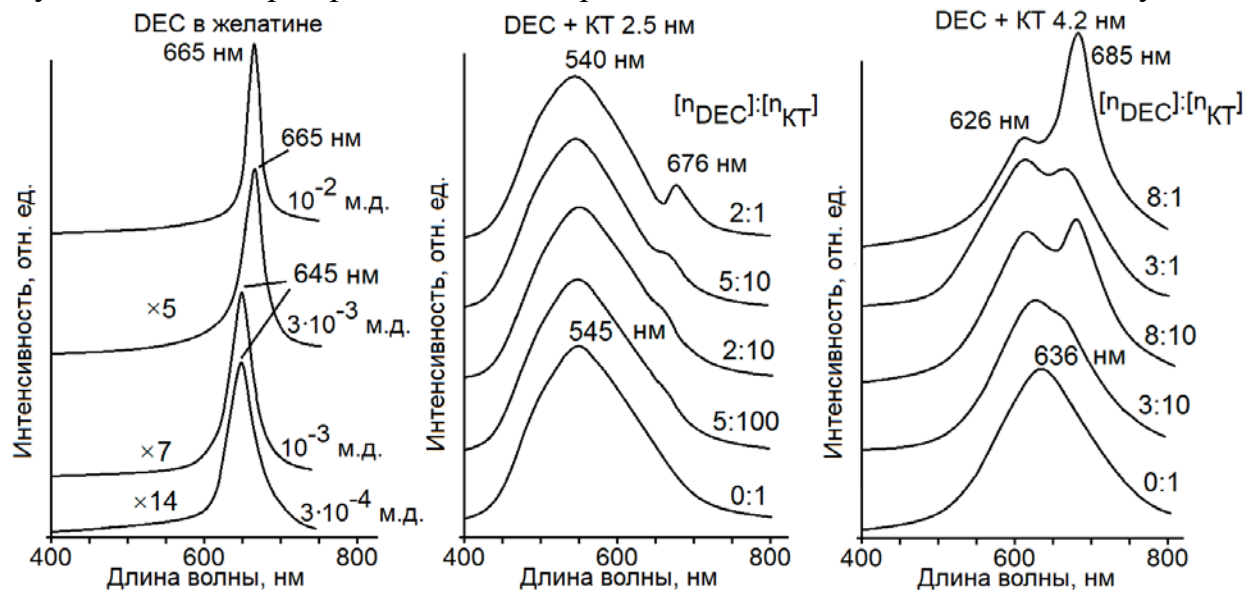


Рисунок 3.22 – Спектры люминесценции молекул DEC

На рисунках 3.21 и 3.22 также представлены спектральные данные для ассоциатов DEC и КТ CdS/gel. Анализировали трансформации исходных спектров поглощения DEC при переходе к смесям с КТ CdS. При этом варьировали значения среднего размера КТ в образце и соотношения числа молекул $[n_{DEC}]$ и $[n_{КТ}]$, которые также даны на рисунках 3.21 и 3.21. Кроме того, поскольку спектры оптического поглощения смесей DEC с КТ CdS средними размерами 2.5 нм и 3.2 нм для всех значений $[n_{DEC}]:[n_{КТ}]$ качественно не изменялись, на рисунке 3.21 приведены данные только для КТ размерами 2.5 нм [306].

Например, для смесей DEC ($3 \cdot 10^{-3}$ м.д.) с КТ CdS (2.5 нм) в спектре поглощения фиксировали J-полосу с максимумом при 657 нм (рисунок 3.21 б). При изменении соотношения $[n_{DEC}]:[n_{КТ}]$ положение максимума J-полосы и ее полуширина сохранялись. Для смесей DEC ($3 \cdot 10^{-3}$ м.д.) с КТ CdS (4.2 нм) в спектре поглощения также фиксировали J-полосу с максимумом при 646 нм. Отметим, что в спектре поглощения молекул DEC указанной концентрации в желатине присутствовала полоса с максимумом 662 нм в виде плеча и максимума 622 нм (рисунок 3.21 а и в). При дальнейшем увеличении концентрации до 10^{-2} м.д. полоса возвращается к 658 нм [306].

В спектрах люминесценции смесей DEC с КТ CdS/gel наблюдали, чаще всего, две полосы люминесценции. Коротковолновая широкая интенсивная полоса рекомбинационной люминесценции КТ CdS и более длинноволновая – люминесценция J-агрегатов DEC. Максимум длинноволновой полосы был замечен при концентрациях DEC 10^{-2} - $3 \cdot 10^{-3}$ м.д. Положение максимума полосы изменялось в пределах 676-685 нм (рисунок 3.22 б и в). При меньших концентрациях фиксировали незначительный перегиб в той же области на фоне рекомбинационного свечения КТ. Важной закономерностью наблюдаемых спектров было возрастание интенсивности длинноволновой полосы свечения J-агрегатов DEC и снижение интенсивности свечения КТ CdS. Имелась также размерная зависимость в соотношении интенсивности полос, принадлежащих, соответственно, КТ CdS и DEC. С ростом размера КТ CdS интенсивность длинноволнового пика, принадлежащего J- агрегатам DEC, растет (рисунок 3.23). При этом с ростом концентрации DEC наблюдается тушение люминесценции в полосе КТ CdS и увеличение интенсивности свечения DEC. Также полоса люминесценции КТ CdS монотонно смещалась в коротковолновую область по

мере роста концентрации DEC (рисунок 3.22 *a-b*) [306].

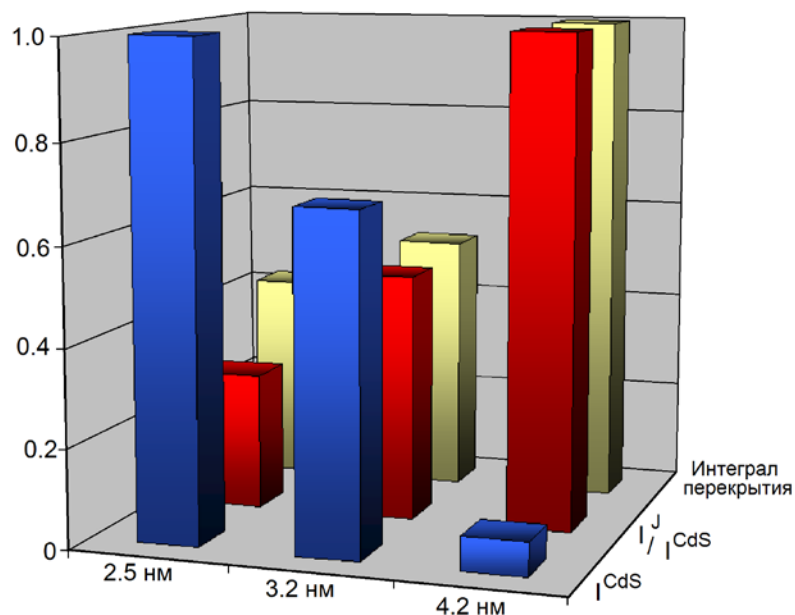


Рисунок 3.23 – Диаграмма пиковой интенсивности люминесценции КТ CdS различных размеров – синие; отношение интенсивностей люминесценции J-агрегатов DEC к КТ CdS – красные, интеграл перекрытия – желтые

Для интерпретации установленных закономерностей учитывали сложные спектральные свойства используемого полиметинового красителя [355,364]. Данный краситель, в зависимости от ряда факторов обладает двумя преимущественными пространственными конфигурациями: моно-цис-изомера и транс-изомера (рисунок 3.19 *a* и *б*) [306]. В спектрах оптического поглощения изомеров наблюдают различие в положениях максимумов на 20-40 нм, за счет изменения степени делокализации π -электронной системы полиметиновой цепи [365]. Наличие пространственного препятствия для транс-изомера, вследствие отталкивания одноименно-заряженных концевых заместителей SO_3^- , делает этот тип изомеров менее стабильным по сравнению с цис- изомерами [365].

Имеющиеся спектральные данные для молекул DEC в желатине для всех используемых концентраций в отличие от случая водных растворов [364] демонстрируют сборку в J-агрегаты. Сборка в J-агрегаты происходит по блочному типу (рисунок 3.19 *в* и *г*) [364] из транс- и цис- димеров. Соответственно J-агрегаты DEC могут иметь различную упаковку, как полностью транс- или цис-, так и смешанную. С учетом отмеченных особенностей удастся интерпретировать имеющиеся эмпирические спектральные закономерности [306].

Длинноволновую полосу поглощения 660-662 нм (рисунок 3.21 *a*), наблюдаемую при наибольших из используемых концентраций молекул DEC в

желатине (10^{-2} м.д.), следует отнести к поглощению плотно упакованными транс-J-агрегатами. Полосы поглощения при 622-626 нм для 10^{-3} - $3 \cdot 10^{-3}$ м.д. DEC в желатине обусловлены формированием цис- J-агрегатов DEC. Спектральная особенность в области 657-662 нм обусловлена транс-J-агрегатами. При минимальной концентрации DEC формируется полоса поглощения с максимумом при 635 нм, которую затруднительно представить суперпозицией спектральных контуров цис- и транс-J-агрегатов. Следует полагать существование в желатине третьей конструкции J-агрегатов смешанного типа из цис- и транс- мономеров [306].

Приводимые заключения подтверждают люминесцентные свойства. В силу того, что J-агрегаты, построенные из транс- мономеров DEC, имеют более жесткую и симметричную конструкцию, и они сильнее люминесцируют [365], в спектрах молекул DEC, введенных в желатину, имеется заметная люминесценция с малым стоксовым сдвигом, не превышающим 5 нм. Цис-J-агрегаты, наоборот, должны быть слабо люминесцирующими за счет менее плотной упаковки. Однако сохранение свечения с максимумом при 645 нм при наименьших концентрациях DEC в желатине указывает на его связь со свечением J -агрегатов смешанного типа, формирующихся при концентрациях 10^{-3} - $3 \cdot 10^{-4}$ м.д., тогда как свечение агрегатов, поглощающих свет в области 620 нм, отсутствует [306].

Одним из проявлений взаимодействия J-агрегатов DEC с КТ CdS является смещение равновесия в сторону формирования при смешивании с КТ размерами 2.5 нм и 3.2 нм преимущественно транс- J-агрегатов. При этом наблюдается синее смещение максимума полосы поглощения от 660-662 нм (DEC в желатине) к 656-658 нм (ассоциаты DEC с КТ). Для смесей DEC и КТ CdS средним размером 4.2 нм при соотношении $[n_{DEC}]:[n_{КТ}]$ в 3:1 и 8:10 также наблюдается сборка DEC в J-агрегаты, по-видимому, смешанного типа. На их взаимодействие с КТ CdS (4.2 нм) и существенное влияние их присутствия в желатине указывает длинноволновое смещение максимума поглощения J-агрегатов на 10-15 нм, а также отсутствие соответствия спектральных контуров для поглощения DEC в желатине и при смешивании с КТ для аналогичных концентраций (рисунок 3.21, *a* и *в*). Таким образом, в спектрах поглощения ассоциатов DEC и КТ отсутствует полоса поглощения цис- J-агрегатов DEC. Следует предположить решающую

роль интерфейсов КТ в формировании различных форм J-агрегатов и их взаимодействия друг с другом [306].

Наблюдаемые закономерности в спектрах фотолюминесценции, находятся в полной корреляции со спектрами поглощения и подтверждают, что длинноволновые полосы свечения принадлежат транс- J-агрегатам DEC, находящимся во взаимодействии с КТ CdS. На это указывает значительное возрастание стоксова сдвига между положениями максимумов длинноволновых пиков люминесценции и поглощения DEC в спектрах ассоциатов, по сравнению с его значением для DEC в желатине. Возрастание стоксова сдвига для ассоциатов DEC (10^{-2} м.д.) и КТ разных размеров указывает на заметную реабсорбцию излучения смесей КТ и J-агрегатов. На это обстоятельство также указывает и наблюдаемое с ростом концентрации DEC в смеси коротковолновое смещение максимума свечения КТ [306].

Наиболее существенное значение имеет две обнаруженные закономерности. Первая – с ростом соотношения $[n_{DEC}]:[n_{КТ}]$ наблюдается тушение люминесценции в полосе КТ CdS и ее рост в полосе свечения J-агрегатов DEC при 676-685 нм. Вторая – с ростом размера КТ CdS возрастает относительная интенсивность люминесценции J-агрегатов DEC по сравнению с КТ. Последняя особенность соответствует росту интеграла перекрытия спектров люминесценции КТ CdS и поглощения J-агрегатов DEC (таблица 3.3 и рисунок 3.24). Видно, что интеграл перекрытия возрастает с увеличением размера КТ CdS [306].

Значения вычисленных интегралов перекрытия для ассоциатов КТ CdS/gel различных средних размеров с J- агрегатами DEC оказались в пределах от $2.78 \cdot 10^{-12}$ до $9.70 \cdot 10^{-12}$ см³/моль и представлены в таблице 3.3. В таком случае, радиусы Фёрстера R_0 , вычисленные с помощью выражения (3.15) для ассоциатов КТ CdS с J- агрегатами DEC оказались заключёнными в пределе от 6 до 7.2 нм .

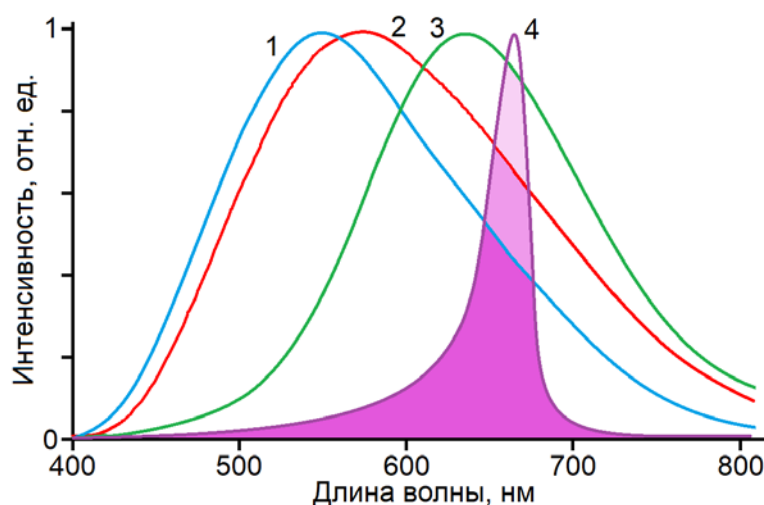
Оценка расстояния r между J-агрегатами DEC и КТ CdS различных размеров, выполненная с учётом эффективности безызлучательного переноса энергии, с учётом соотношения

$$\varphi = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}, \quad (3.21)$$

даёт значения для J-агрегатов DEC от 6.8 нм до 8.0 нм. Поскольку J- агрегат DEC состоит не менее, чем из 4 молекул [364], то расстояние определяется геометрией

гибридных ассоциатов. Полученные расстояния между компонентами ассоциатов, по порядку величины, соответствуют диаметру молекул желатины, которыми покрыты коллоидные КТ, и которая, по-видимому, может выступать в роли посредника между КТ и органической компонентой. Это вероятно и приводит к превышению расстояния над случаем непосредственного контакта молекул МВ и КТ CdS, покрытых тиогликолевой кислотой. Необходимо отметить, что механизм переноса энергии электронного возбуждения – FRET остаётся предположительным, особенно при непосредственном контакте КТ с органической компонентой, когда вероятно значительное перекрытие волновых функций электронов в компонентах ассоциатов и заметную роль будет играть обменное взаимодействие [306].

Таким образом, по спектрам оптического поглощения и фотолюминесценции молекул DEC в смеси с КТ CdS обнаружены проявления гибридной ассоциации. Наиболее существенным является факт преимущественного формирования при ассоциации транс- J-агрегатов DEC и агрегатов смешанного типа. Эта особенность является решающим фактором в возникновении сенсibilизированного свечения хорошо люминесцирующих транс- J-агрегатов. В свою очередь, перераспределение интенсивности люминесценции компонентов при формировании гибридных ассоциатов обусловлено спектральной настройкой, необходимой для безызлучательного переноса энергии от центров рекомбинационной люминесценции КТ CdS к J-агрегатам DEC [306].



1 – CdS 2.5 нм; 2 – CdS 3.2 нм; 3 – CdS 4.2 нм; 4 – DEC в желатине 10^{-2} м.д.

Рисунок 3.24 – Интеграл перекрытия спектров люминесценции КТ CdS и поглощения J-агрегатов DEC в желатине в концентрации 10^{-2} м.д.

Таблица 3.3 – Положения максимумов спектров поглощения и люминесценции DEC в желатине и в ассоциатах с КТ CdS, а также интеграла перекрытия

[n _{DEC}], м.д.	Положение максимума в спектрах поглощения и люминесценции, нм										
	DEC в желатине		DEC + КТ CdS 2.5 нм			DEC + КТ CdS 3.2 нм			DEC + КТ CdS (4.2 нм)		
	λ _{abs}	λ _{люм}	λ _{abs}	λ _{люм}	J, моль ⁻¹ ·см ³	λ _{abs}	λ _{люм}	J, моль ⁻¹ ·см ³	λ _{abs}	λ _{люм}	J, моль ⁻¹ ·см ³
3·10 ⁻⁴	635	645	656	670(ос.)	5.76·10 ⁻¹²	659	-	6.53·10 ⁻¹²	663	670 (ос)	9.70·10 ⁻¹²
10 ⁻³	635	655	656	667(ос.)	5.73·10 ⁻¹²	657	668(ос)	6.76·10 ⁻¹²	643	680	9.49·10 ⁻¹²
3·10 ⁻³	622 662	663	657	669	4.48·10 ⁻¹²	658	671	5.25·10 ⁻¹²	643	674	7.20·10 ⁻¹²
10 ⁻²	660	665	657	676	2.78·10 ⁻¹²	657	680	3.46·10 ⁻¹²	658	685	6.59·10 ⁻¹²

Совокупность полученных экспериментальных фактов указывает на динамический характер тушения люминесценции КТ и безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции КТ CdS к J-агрегатам DEC. Действительно, спектр излучения донора (центр рекомбинационной люминесценции КТ CdS) перекрывается со спектром поглощения акцептора (J-агрегаты DEC). При этом спектры поглощения и люминесценции J-агрегатов DEC изменяются в присутствии КТ CdS в желатине так, что возможно говорить об их гибридной ассоциации. Наглядно эта закономерность изображена на рисунке 3.21 и 3.22.

Для установления строения гибридных ассоциатов КТ и DEC, групп атомов DEC, участвующих в гибридной ассоциации использовали метод ИК спектров поглощения (рисунок 3.25). Наиболее значимые изменения при ассоциации с КТ CdS были обнаружены в области 2800-3000 см⁻¹, полосы поглощения в которой обусловлены валентными симметричными и асимметричными колебаниями C-H₂ и C-H₃, а также в области 950-1000 см⁻¹, обусловленную деформационными колебаниями C-H связей в полиметиновой цепи. И, наконец, наиболее заметный низкочастотный сдвиг максимума полосы поглощения обнаружен в области 3000-3500 см⁻¹. Эта область соответствует валентным колебаниям связанных O-H и N-H групп. Обнаруженная полоса имеет сложный контур, и указывает на вовлечение атома азота пиррольного кольца во взаимодействие молекул DEC с интерфейсом КТ. Таким образом, показано, что в гибридной ассоциации коллоидных КТ CdS с

J-агрегатами красителя DEC участвуют атомы азота в пиррольном кольце и полиметиновая цепь в целом. Ассоциация сопровождается стерическими трансформациями красителя и формированием транс - J-агрегатов и агрегатов смешанного типа.

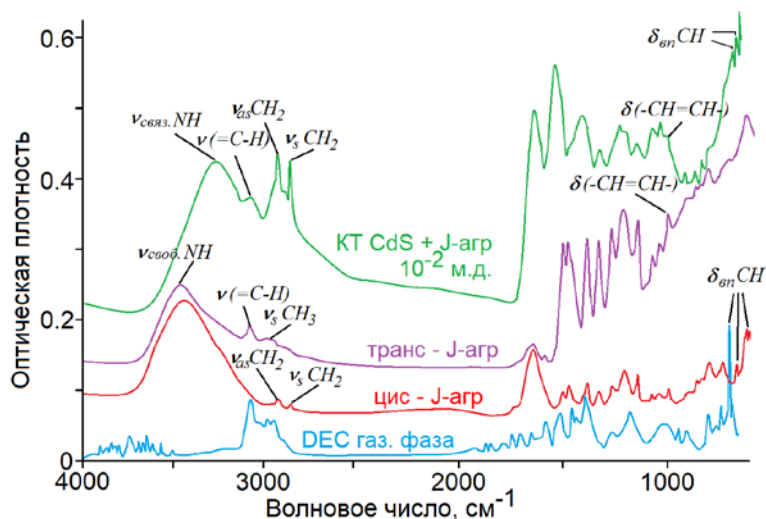


Рисунок 3.25 – ИК спектры поглощения DEC и его ассоциатов с КТ CdS

В отличие от ассоциатов КТ CdS с молекулами MB, для которых температура не оказывала значительного влияния на спектры люминесценции, аналогичные исследования для ассоциатов КТ CdS с J-агрегатами DEC показывают ее важную роль в процессах возбуждения свечения J-агрегатов. Понижение температуры до 10 К привело к резкому увеличению интенсивности люминесценции J-агрегатов более чем в 10 раз, несмотря на то, что люминесценция КТ CdS возросла не более чем в 4 раза (на рисунке 3.26 представлены нормированные зависимости). Такой характер зависимости связан

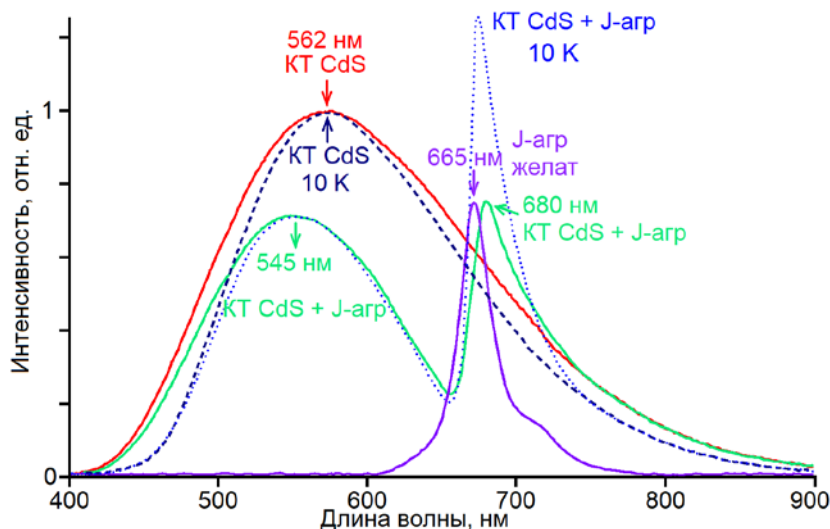


Рисунок 3.26 – Температурные эффекты в люминесцентных свойствах ассоциатов КТ CdS/gel и J-агрегатов DEC

с температурными особенностями электрон-колебательной релаксации как в КТ CdS, так и в J-агрегатах DEC и ее участием в процессах переноса электронных возбуждений.

3.3.2 Наносекундная кинетика люминесценции гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS и J-агрегатов DEC [300,302]

На рисунке 3.27 представлены кривые затухания люминесценции КТ CdS 3.2 нм и гибридных ассоциатов КТ CdS с J-агрегатами DEC для двух различных длин волн. Первая длина волны 562 нм приходится на пик люминесценции КТ, а вторая 657 нм – на область максимального тушения (провала) интенсивности люминесценции КТ CdS вблизи пика поглощения J-агрегатов. Особенностью наблюдаемых кривых затухания люминесценции является неэкспоненциальный закон, причиной которого является рекомбинационный механизм люминесценции КТ CdS. В присутствии J-агрегатов DEC затухание люминесценции КТ ускоряется. Особенно значительны эти изменения в области поглощения J-агрегатов (657 нм). Ускорение затухания люминесценции донора возбуждения (КТ CdS) характерно для систем с переносом возбуждения в акцептор (J-агрегат).

Аппроксимация экспериментальных кривых выражениями (3.10) и (3.11) дает схожие по порядку величины значения среднего времени жизни люминесценции (таблица 3.4). Однако использование таких законов затухания не раскрывают картины процессов, происходящих при распаде возбуждения в ассоциатах КТ CdS и J-агрегатов.

Оценка эффективности переноса энергии от донора (КТ) к акцептору (J-агрегаты DEC) осуществляли с использованием (3.3) и среднего времени жизни люминесценции, полученного при использовании выражений (3.10) и (3.11)

$$\varphi = 1 - \frac{\tau_{KT+J}}{\tau_{KT}}, \quad (3.22)$$

$$\frac{1}{\tau_{KT+J}} = \frac{1}{\tau_{KT}} + k_{ET} \quad (3.22.1)$$

где $\langle \tau_{KT} \rangle$ и $\langle \tau_{KT+J} \rangle$ среднее время жизни рекомбинационной люминесценции КТ CdS и в ассоциатах КТ CdS + J-агрегаты DEC, соответственно. Поскольку, как было показано выше, спектр рекомбинационной люминесценции обусловлен КТ

разного размера, то отличие эффективности переноса возбуждений от КТ к J-агрегатам, измеренного по затуханию люминесценции на длинах волн 560-570 нм и 650-660 нм обусловлено неоднородным уширением спектра люминесценции. Перенос энергии будет более эффективным от КТ, спектр свечения которых перекрывается со спектром поглощения акцептора (J-агрегаты DEC), и они будут сильнее потушены, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, спектральный провал в люминесценции КТ в области 650-660 нм обусловлен не только фильтром эффектом, но также и переносом энергии электронного возбуждения.

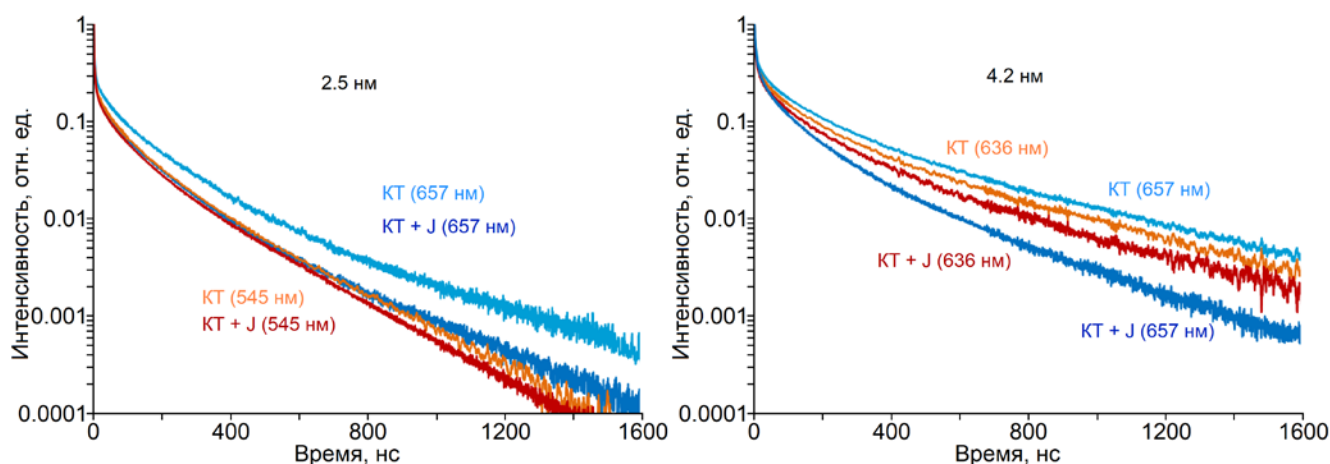


Рисунок 3.27 – Кривые затухания люминесценции коллоидных КТ CdS и ассоциатов с J-агрегатами, записанная на длинах волн 562 нм и 657 нм

Отметим, что оба подхода к описанию законов затухания люминесценции (сумма 5 экспонент, затаянная экспонента) дают практически одинаковые

Таблица 3.4 – Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ CdS при ассоциации с J-агрегатами DEC выражениями (3.10) и (3.11), эффективность и константа переноса энергии (3.22) и (3.22.1)

образец	аппроксимация	λ , нм	$\langle\tau\rangle$, нс	k_{ET} , c^{-1}	φ_{ET}
КТ CdS	сумма 5 экспонент	560-570	26.7		
		650-660	36.3		
КТ CdS + J-агрегаты		560-570	22.8	$5.6 \cdot 10^6$	0.14
		650-660	21.6	$1.9 \cdot 10^7$	0.40
КТ CdS	затаянная экспонента	560-570	26.3		
		650-660	38.2		
КТ CdS + J-агрегаты		560-570	23.3	$4.8 \cdot 10^6$	0.11
		650-660	23.8	$1.6 \cdot 10^7$	0.38

эффективности переноса энергии электронного возбуждения от КТ к J-агрегатам DEC. Такой результат является ожидаемым, т.к. эффективность переноса энергии – отношение части свечения, на которую уменьшилась интенсивность люминесценции при добавлении к КТ тушителя (J-агрегаты DEC) т.е. $I_{КТ} - I_{КТ+J}$ к интенсивности свечения $I_{КТ}$. Интенсивность в свою очередь это площадь под кривой затухания люминесценции. Таким образом, любой подход в описании закона затухания люминесценции, который даёт высокую достоверность, в конечном итоге приведёт к одинаковой эффективности переноса энергии электронного возбуждения.

3.4 Обсуждение полученных результатов [300-302]

Итак, по стационарным и время разрешённым спектрам поглощения и люминесценции, а также ИК спектрам поглощения обнаружены следующие закономерности:

- По спектрам поглощения молекул MB и J-агрегатов DEC при смешивании с КТ CdS доказана сборка ассоциатов – обнаружены сдвиги максимумов соответствующих полос. Кроме того, для молекул MB в случае ассоциатов с КТ CdS в желатине показано, что блокируется димеризация при непосредственной адсорбции красителя на интерфейсе КТ; для ассоциатов с КТ CdS, покрытых молекулами TGA из-за отрицательного заряда молекул TGA, наоборот, усиливается димеризация красителя при адсорбции на интерфейсе; для ассоциатов КТ CdS с молекулами красителя DEC обнаружено формирование J-агрегатов красителя DEC преимущественно из транс-изомеров красителя.

- По спектрам ИК поглощения подтверждена гибридная ассоциация на основании сдвига соответствующих полос характеристических групп атомов, содержащих азот. Показано, что гибридная ассоциация MB с коллоидными КТ в желатине эффективно происходит в случае внесения молекул красителя на завершающей стадии кристаллизации.

- При сборке гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS как в желатине, так и покрытых молекулами тиогликолевой кислоты с молекулами MB и J-агрегатами DEC, наблюдается тушение рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ по всей полосе. Особенно оно сильно в области поглощения

органической компоненты с одновременным разгоранием свечения красителей, при возбуждении ассоциатов УФ излучением.

- Обнаружено, что сборке гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS, как в желатине, так и покрытых молекулами TGA с красителем MB и J-агрегатами DEC в области максимального тушения люминесценции наблюдается ускорение затухания люминесценции коллоидных КТ.

- По спектрам наведённого поглощения показано, что при адсорбции молекул MB на поверхности КТ ускоряется распад электронных возбуждений в коллоидных КТ, при этом образовавшаяся гидроксидная форма MBOH является эффективным акцептором возбуждения. Этот процесс конкурирует с безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от центра рекомбинационной люминесценции к молекулам MB⁺.

УФ излучение приводит к возбуждению коллоидных КТ, в которых носители заряда захватываются на центры донорно-акцепторной рекомбинации. Сопряжение коллоидных КТ CdS с молекулами MB или J-агрегатами DEC приводит к тушению рекомбинационной люминесценции, обусловленного безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения.

Перечисленные закономерности указывают на многообразие процессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS, обладающих рекомбинационной люминесценцией, и молекул и J-агрегатов органических красителей. Однако сложный закон затухания рекомбинационной люминесценции как чистых КТ CdS, так и в гибридных ассоциатах, не позволяет детализировать механизм безызлучательного переноса энергии. Более того, фёрстеровская кинетика затухания люминесценции донора в присутствии акцептора, полученная в работе [366] соответствует случаю равномерно распределённым в растворе донорам и акцепторам электронного возбуждения, что не выполняется в случае гибридных ассоциатов.

Значительный прогресс может быть достигнут при использовании подхода, разработанного Tachiya [289,298] для описания затухания люминесценции донора энергии в гибридных ассоциатах. Предполагается, что тушение возбужденной КТ осуществляется тушителями, число которых распределено по КТ в образце в соответствие с распределением Пуассона. Для КТ CdS кривая затухания люминесценции описывается при наличии двух типов внутренних ловушек и

добавленных акцепторов возбуждения – молекул MB^+ или J-агрегатов DEC. В отсутствие красителей затухание люминесценции КТ CdS будет

$$I(t, m) = I^*(0) \cdot \exp[-k_0 t - m_{t1} \cdot (1 - \exp[-k_{qt1} \cdot t]) - m_{t2} \cdot (1 - \exp[-k_{qt2} \cdot t])] \quad (3.23)$$

где k_0 скорость мономолекулярной излучательной рекомбинации КТ без учёта безызлучательных процессов, k_{qti} ($i = 1, 2$) константа тушения внутренними тушителями типа i ; m_{ti} – среднее число собственных тушителей в КТ. В случае гибридных ассоциатов с молекулами MB^+ J-агрегатами DEC или затухание люминесценции будет

$$I(t, m) = I_0 \cdot \exp[-k_0 t - m_{t1} \cdot (1 - \exp[-k_{qt1} \cdot t]) - m_{t2} \cdot (1 - \exp[-k_{qt2} \cdot t]) - m_{Kp} \cdot (1 - \exp[-k_{Kp} \cdot t])], \quad (3.23.1)$$

где k_{Kp} – константа скорости переноса энергии от возбуждённой КТ к молекулам MB^+ , m_{Kp} – среднее число молекул MB^+ и J-агрегатов, приходящихся на одну КТ. Значения параметров, полученных при подгонке функциями (3.23) и (3.23.1) представлены в таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5 – Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ CdS и их ассоциатов с MB выражениями (3.23) и (3.23.1)

Образец $\lambda_{\text{записи}}$, нм	τ , нс (k_0 , нс ⁻¹)	m_{t1}	k_{qt} , нс ⁻¹	m_{t2}	k_{iq2} , нс ⁻¹	n_{MB}	k_{MB} , нс ⁻¹
КТ CdS 580	136.9 (0.0073)	0.680	0.0437	1.272	0.686	-	-
КТ CdS+MB ⁺ 580	136.9 (0.0073)	0.680	0.0437	1.272	0.686	1.05	0.056

Отметим здесь, что использование двух типов ловушек в «чистых» КТ CdS вполне обосновано нами в главе 2 методикой фото- и термостимулированной люминесценции показано наличие нескольких типов уровней захвата носителей заряда. Определённая при аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ CdS в ассоциате выражением (3.23.1) константа переноса энергии, хорошо согласуется с её оценками из данных о величинах среднего времени жизни люминесценции (3.22.1). Для аппроксимации затухания люминесценции КТ затянутой экспонентой (3.10) константа переноса $k = 0.086$ нс⁻¹. Для суммы

Таблица 3.6 – Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ CdS и их ассоциатов с J-агрегатами выражениями (3.23) и (3.23.1)

Образец $\lambda_{\text{записи, нм}}$	$\langle \tau \rangle$, нс (k_0 , нс $^{-1}$)	m_{t1}	k_{qt1} , нс $^{-1}$	m_{t2}	k_{tq2} , нс $^{-1}$	m_J	k_{ET} , нс $^{-1}$
КТ CdS 560-570	251 (0.0040)	1.57	0.0098	1.33	0.7		0.094
КТ CdS+J-агрег 560-570	251 (0.0040)	1.57	0.0098	1.33	0.7	0.192	
КТ CdS 650-660	195 (0.0051)	0.704	0.023	1.23	0.481		1.4
КТ CdS+J-агрег 650-660	195 (0.0051)	0.704	0.023	1.23	0.481	0.464	

экспонент (3.11) константа переноса дала значение $k = 0.058$ нс $^{-1}$.

Для закона затухания люминесценции (3.23.1) также можно определить эффективность переноса электронного возбуждения, используя выражение:

$$\varphi_{ET} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n''=0}^{\infty} \left(\langle n_1 \rangle^n \exp(-\langle n_1 \rangle) / n! \right) \left(\langle n_2 \rangle^{n'} \exp(-\langle n_2 \rangle) / n'! \right)}{\left(1 + n_1 k_{q1} / k_0 + n_2 k_{q2} / k_0 + n_{Kp} k_{ET} / k_0 \right)} \cdot \frac{\left(\langle n_{Kp} \rangle^{n''} \exp(-\langle n_{Kp} \rangle) / n''! \right) \left(1 + n_1 k_{q1} / k_0 + n_2 k_{q2} / k_0 \right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \left(\langle n_1 \rangle^n \exp(-\langle n_1 \rangle) / n! \right) \left(\langle n_2 \rangle^{n'} \exp(-\langle n_2 \rangle) / n'! \right)} \quad (3.24)$$

где $k_0 = 1/\tau_{KT}$ – скорость перехода при излучении КТ без органической компоненты. Однако в данном случае есть некоторое допущение. Константа переноса от донора электронного возбуждения к акцептору считается постоянной. Эффективность тушения донора определяется числом акцепторов и не зависит от расстояния. Для равномерно распределённых в растворе донора и акцептора энергии электронного возбуждения такой подход неточен. Как было показано выше с использованием спектров поглощения и люминесценции, органическая компонента и КТ собраны в ассоциаты, т.е. располагаются на небольших расстояниях, что приводит к сдвигам полос поглощения и люминесценции красителей при ассоциации. В связи с этим использование подхода, предложенного в [289,298], можно считать оправданным. Итак, эффективность

переноса энергии, в таком случае, для ассоциатов КТ CdS с молекулами MB оказалась 0.43, а для КТ CdS с J- агрегатами DEC 0.32, что близко к значениям, полученным при использовании суммы нескольких экспонент.

Использование для описания закона затухания люминесценции как суммы нескольких экспонент, так и статистического подхода Tachia [289,298] не раскрывает механизма процесса переноса энергии, хотя и позволяет определить эффективность переноса энергии. Параметр β в затынутой экспоненте позволяет однозначно в некоторых случаях его установить [351]. Для исследованных КТ CdS, обладающих рекомбинационной люминесценцией, параметр β принимает значения от 0.31 до 0.37. Минимальное значение близко к квадруполь-квадрупольному механизму $3/10$, максимальное – к диполь-квадрупольному $3/8$. Однако при выводе закона затухания люминесценции при наличии тушителя всегда использовали представления о примитивности донора, который в отсутствие тушителей имеет экспоненциальный распад. В случае рекомбинационной люминесценции КТ CdS в донорно-акцепторных парах из-за распределения доноров и акцепторов по расстояниям закон затухания сильно усложняется. Поэтому получившиеся значения параметра β затруднительно использовать в нашем случае для установления механизма безызлучательного переноса энергии.

Для исследуемых КТ CdS, имеющих характерные времена затухания люминесценции в десятки наносекунд наиболее вероятны разрешённые дипольные переходы. Для акцепторов (молекулы органических красителей) характерны синглет-синглетные переходы. Поэтому будем предполагать диполь-дипольный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции к молекулам органических красителей. Эффективность безызлучательного переноса энергии возбуждения в рамках механизма FRET определяется интегралом перекрытия спектра испускания донора со спектром поглощения акцептора (выражение (3.14)).

Таким образом, все три способа (сумма экспонент, затынутая экспонента и статистический подход) описания переноса энергии от КТ в MB^+ дают практически одинаковое значение константы переноса и сходные значения эффективности переноса энергии электронного возбуждения. Отметим, что среднее число $n_{кр}$ для молекул MB или J-агрегатов DEC, полученные при

аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ CdS выражением (3.23) для ассоциатов с МВ дало величину 1.05 (таблица 3.5), а для ассоциатов с J-агрегатами DEC (таблица 3.6), что оказалось близко к реальным соотношениям $[n_{КТ\ CdS}]:[n_{МВ^+}] = 1:1$ или $[n_{КТ\ CdS}]:[n_{J-агр}] = 2:1$ в исследуемых ассоциатах, для которых производились численные оценки.

Обратим внимание, что константа скорости переноса энергии от центра рекомбинационной люминесценции КТ CdS к Кр в гибридном ассоциате определяется также длиной волны люминесценции, на которой люминесцируют КТ. На рисунке 3.28 представлены кривые затухания рекомбинационной люминесценции в пределах полосы при гибридной ассоциации с J-агрегатами DEC или молекулами МВ. Видно, что скорость затухания люминесценции КТ

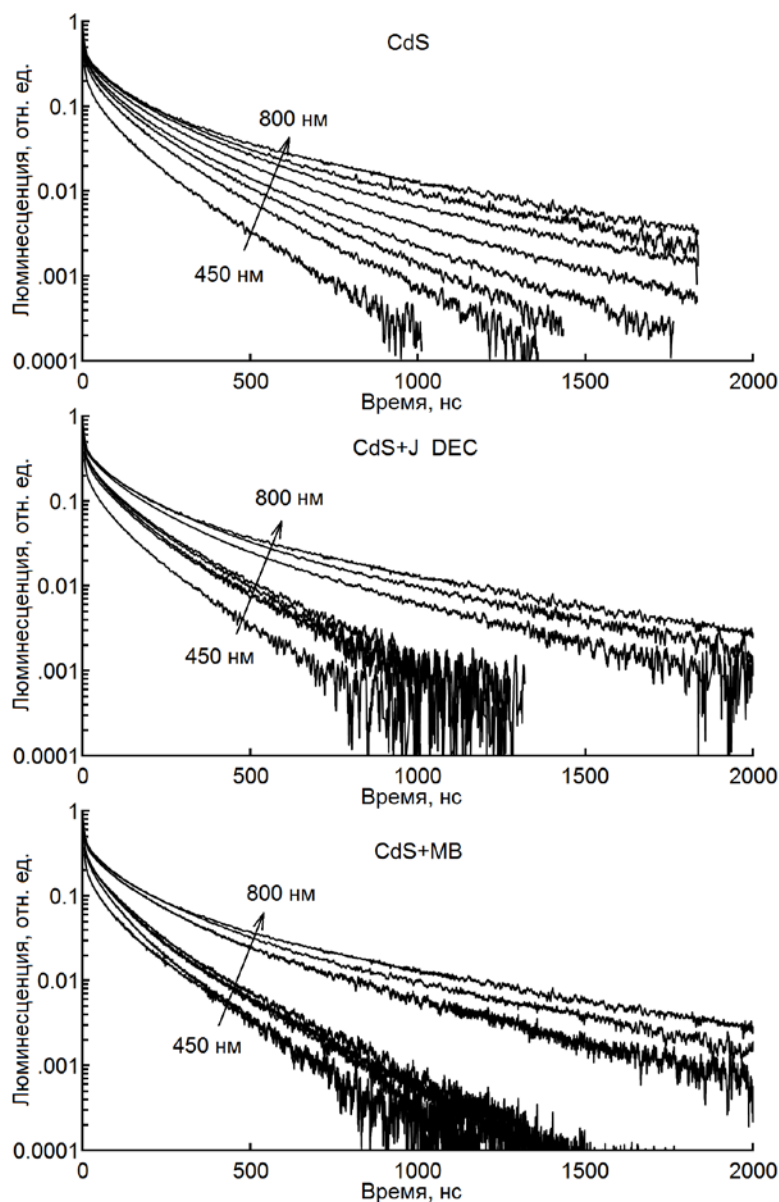


Рисунок 3.28 – кривые затухания рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ CdS при ассоциации с молекулами МВ и J-агрегатами DEC

CdS преимущественно возрастает только в спектральном диапазоне от 550 нм до 650 нм. Именно в этой области поглощают органические компоненты ассоциатов, и наблюдается спектральный провал в контуре полосы люминесценции КТ, а также сокращение времени жизни люминесценции (рисунок 3.29). Причиной является неоднородное уширение спектра рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ CdS.

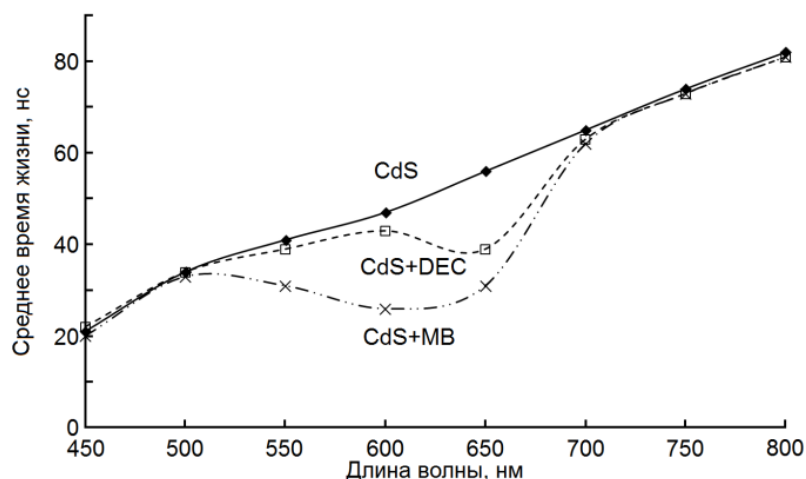


Рисунок 3.29 – Зависимость времени жизни люминесценции от длины волны для КТ CdS при ассоциации с MB и J-агрегатами DEC

Как обсуждалось в главе 1, ширина спектра люминесценции обусловлена наряду с распределением по размерам КТ в образце преимущественно механизмом донорно-акцепторной люминесценции – распределением по расстояниям между донором и акцептором в центре люминесценции. В таком случае эффективный безызлучательный перенос энергии наблюдается только от настроенных на резонанс КТ и в спектральном контуре полосы люминесценции наблюдается провал, и на тех же длинах волн уменьшается время жизни люминесценции. Резонансный характер сокращения времени жизни люминесценции КТ в полосе поглощения красителей также явно указывает на перенос энергии электронного возбуждения, поскольку при переносе заряда будет потушена вся полоса люминесценции.

Учёт распределения по скоростям рекомбинации электрона и дырки в образце, как из-за наличия тушителей люминесценции, так и из-за распределения по расстояниям электронных и дырочных ловушек в КТ будет обеспечивать неэкспоненциальное затухание люминесценции. В таком случае описание затухания люминесценции в виде суммы нескольких экспонент не указывает на многообразие конкурирующих процессов распада возбуждений, а является лишь

математическим описанием закона затухания люминесценции, что позволяет легко определить среднее время жизни люминесценции [300].

Уменьшение среднего времени жизни люминесценции в спектральной области 550-700 нм подтверждает предположение о безызлучательном переносе энергии от центров рекомбинационной люминесценции только тех КТ, энергия кванта излучения которых попадает в область поглощения органической компоненты.

Следует заметить, что здесь донором энергии для процесса безызлучательного переноса энергии является центр рекомбинационной люминесценции. Выполнение условия перекрытия спектров поглощения акцептора и люминесценции донора определяется резонансом по энергии квантов рекомбинационной люминесценции и поглощения красителем МВ или J-агрегатами DEC. Это обстоятельство – ключевое различие с исследованными в работах [40,307-321,330-332] случаями. Однако единый характер наблюдаемых закономерностей схож. Представленное на рисунке 3.30 *a* схематичное представление конструкции гибридных ассоциатов КТ CdS и молекул МВ демонстрирует также существование дополнительного канала тушения люминесценции КТ, обнаруженного методом спектроскопии наведённого поглощения. Этот канал обусловлен не люминесцирующей гидролизованной формой МВОН*, образующейся на стадии сборки гибридных ассоциатов, что также подтверждается данными ИК спектроскопии поглощения. Показано, что формируется два типа гибридных ассоциатов, один из которых соединяется через ОН группу на атоме азота гетероцикла МВ. На рисунке 3.30 *б* представлена структура гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS с J-агрегатами DEC. Как было показано по спектральным данным, преимущественно осуществляется сборка ассоциатов с полностью транс- J-агрегатами.

Представленные экспериментальные факты доказывают формирование гибридных ассоциатов, в которых происходит перенос электронного возбуждения от КТ CdS к органической компоненте. Несмотря на убедительные доказательства безызлучательного переноса энергии от центров рекомбинационной люминесценции КТ CdS к органическим красителям, представленная на рисунке 3.31 схема взаимного расположения уровней красителей (НОМО и LUMO) и КТ CdS с учётом квантово-размерного эффекта, указывает на

возможность переноса носителей заряда от уровней размерного квантования КТ к молекулам MB^+ и J-агрегатам DEC. Видимо, лимитирующим фактором выступает расстояние между компонентами ассоциатов, обусловленное молекулами органического лиганда (TGA или gel).

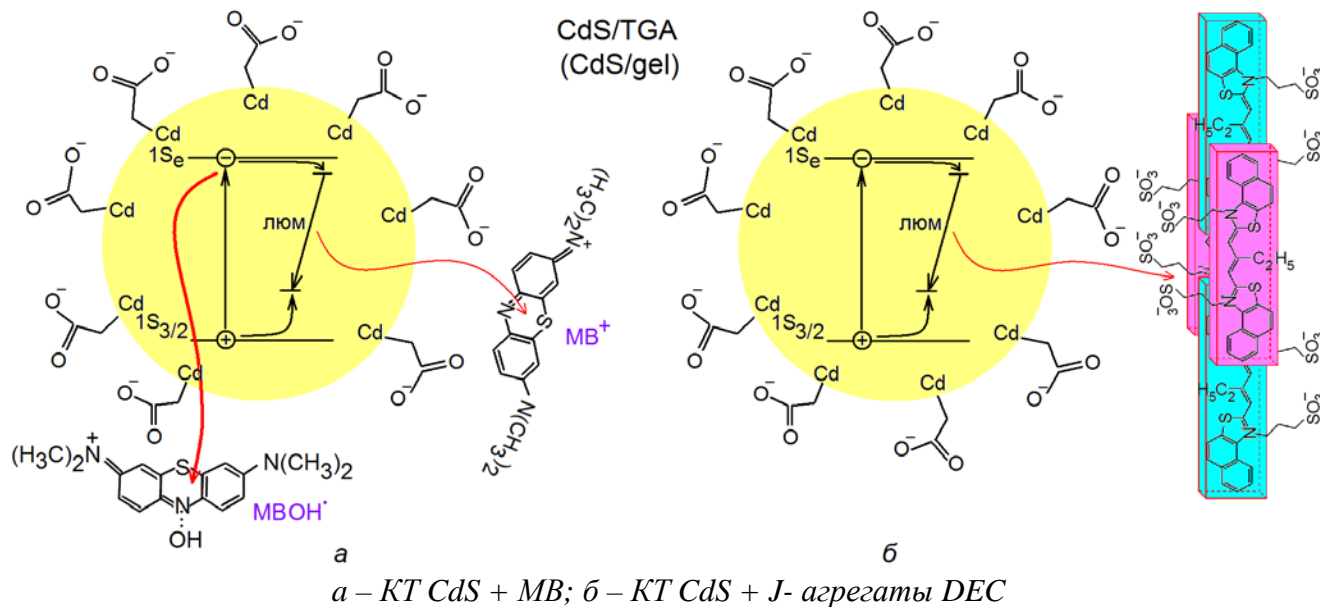


Рисунок 3.30 – Схематичное представление конструкции гибридных ассоциатов

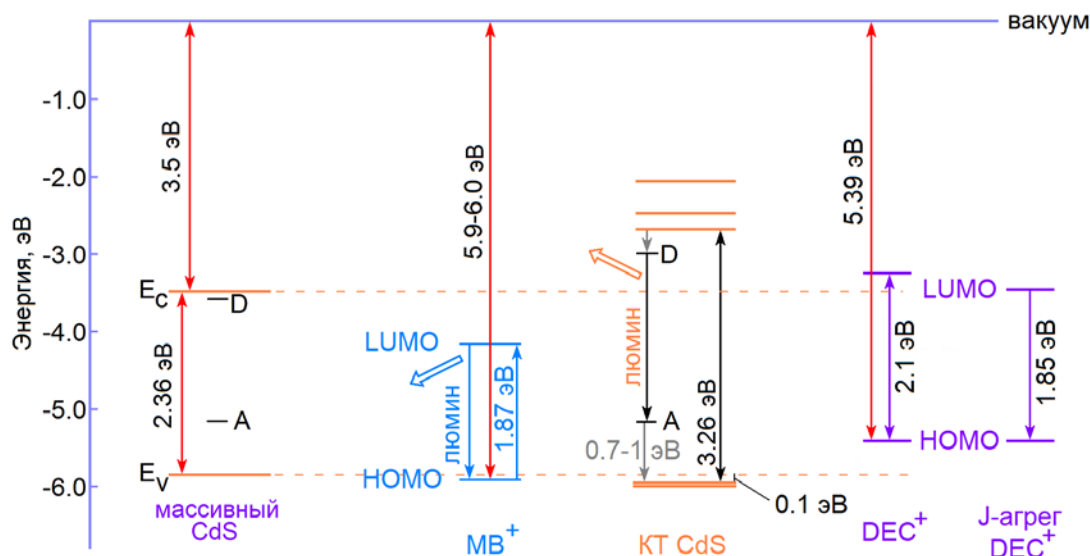


Рисунок 3.31 – Энергетическая диаграмма взаимного расположения уровней КТ CdS, молекул MB и J-агрегатов DEC

В заключение, на рисунках 3.32 и 3.33 представлены обобщенные схемы, фотопроцессов, в гибридных ассоциатах КТ CdS и молекул MB, а также в гибридных ассоциатах КТ CdS и J-агрегатов DEC, которые обнаружены и исследованы нами в данной диссертации. Схема фотопроцессов (рисунок 3.32) содержит последовательность, подтвержденную экспериментально. Первый шаг – фотовозбуждение КТ, при котором носители заряда “охлаждаются” за

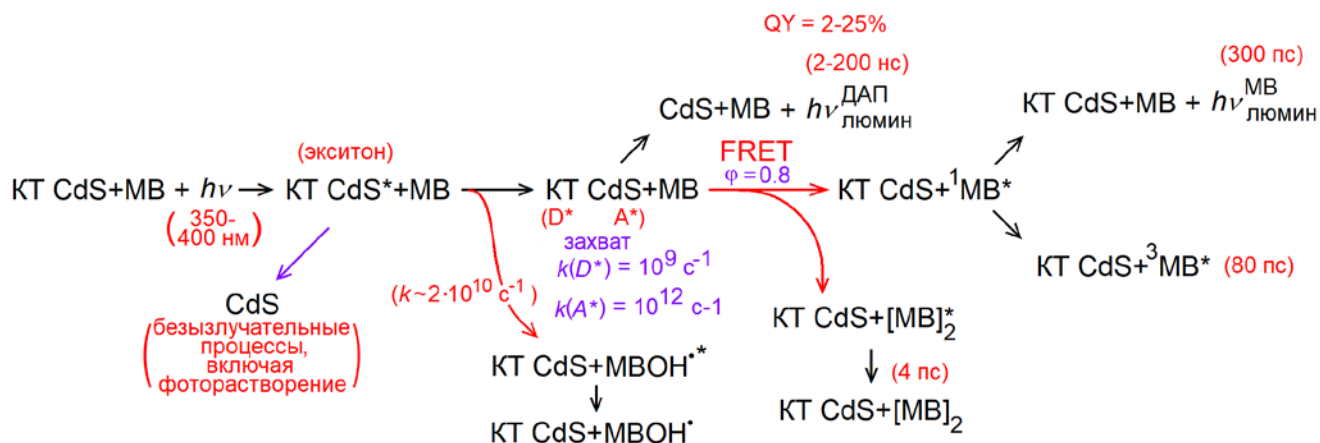


Рисунок 3.32 – Эмпирическая схема фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS и молекул MB

субпикосекундные времена и формируется экситон в основном состоянии. Распад экситона происходит несколькими конкурирующими путями: “излучательный” и “безызлучательный”. Возникновению люминесценции предшествует безызлучательный захват дырок на центры свечения за времена порядка 1 пс и электронов – за наносекунды. В результате излучательной рекомбинации на донорно-акцепторных парах возникает люминесценция в области 450-750 нм (в зависимости от среднего размера КТ). При этом гибридная ассоциация с красителем метиленовым голубым в определенных условиях сопровождается образованием ассоциатов КТ и гидролизованной формой красителя МВОН^{*}. Уже на этой стадии возникает конкурирующий с люминесценцией КТ процесс безызлучательного переноса с высокой скоростью (в 20 раз быстрее) энергии экситона от КТ к гидролизованной форме МВОН^{*}. Однако этот быстрый процесс происходит только в тех ассоциатах, в которых эта форма образовалась – а их доля не превышает двух-трех десятых от числа всех ассоциатов в образце. Следует отметить, что на самом начальном этапе сформированные в КТ CdS экситоны участвуют и в иных безызлучательных процессах. В частности, для КТ CdS характерно фоторастворение. К тому же, следует иметь в виду процесс прямой безызлучательной аннигиляции экситона.

Далее, локализованные на центрах донорно-акцепторного свечения носители заряда излучательно рекомбинируют или выступают донором энергии электронного возбуждения. В качестве акцептора выступают мономеры MB⁺ и димеры [MB⁺]₂. Безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинации КТ к мономерам MB⁺ доказан впервые в данной работе с помощью анализа

наносекундной кинетики люминесценции. Методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения показано также, что возбуждённые в результате безызлучательного резонансного переноса энергии димеры $[MB^+]_2$ релаксируют безызлучательно за несколько пикосекунд. Возбуждённые мономеры MB^+ в гибридном ассоциате, либо испускают квант излучения (680 нм), либо переходят в триплетное возбуждённое состояние со скоростью $1.25 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Это состояние может выступать в роли донора энергии для возбуждения молекулы кислорода в синглетное состояние.

В случае гибридных ассоциатов коллоидных КТ с J- агрегатами DEC схема фотопроцессов (рисунок 3.33) заметно проще. На первом этапе формирования и распада экситонов в КТ CdS фотопроцессы аналогичны описанным в предыдущем случае. Однако при сборке ассоциатов не обнаружено формирование новых форм красителя DEC, аналогичных гидролизованной или димерной формам красителя MB. Последовательность процессов, таким образом, включает в себя фотовозбуждение КТ CdS УФ излучением, локализацию носителей заряда на центре свечения, конкурирующим безызлучательным процессам, обусловленным фотохимическими реакциями (фоторастворение и фотодеградация люминесценции), последующей излучательной рекомбинацией, конкуренцию которой составляет безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения к J- агрегатам DEC и люминесценцию последних.

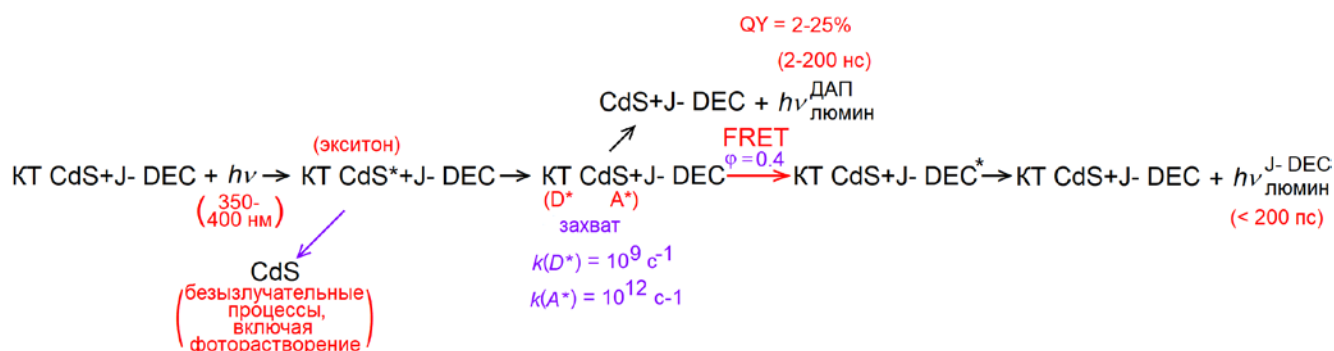


Рисунок 3.33 – Эмпирическая схема фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS и J-агрегатов DEC

ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

1. Спектрально обоснована гибридная ассоциации коллоидных КТ CdS/gel и CdS/TGA с молекулами красителя метиленового голубого. Показано, что гибридная ассоциация сопровождается изменением положения максимума полос поглощения и люминесценции компонентов ассоциата, их полуширины и

интенсивности. Строение гибридных ассоциатов определяется состоянием интерфейса CdS (типом нескомпенсированных связей, видом органического лиганда и формированием оболочек Cd(OH)₂). При этом в спектрах поглощения молекул метиленового голубого для гибридных ассоциатов КТ CdS/gel, построенных в условиях формирующихся интерфейсов установлен коротковолновый сдвиг максимума полосы от 664 к 657 нм, рост её полуширины на 30-70%, а также отсутствие полосы поглощения димеров метиленового голубого. Для ассоциатов красителя метиленового голубого и коллоидных КТ CdS/gel (у которых интерфейсы уже сформированы и вероятно формирование дополнительной Cd(OH)₂ оболочки, а также CdS/TGA, наоборот, возникает длинноволновый сдвиг максимума полосы поглощения красителя от 662 нм к 676 нм, а также появление полосы поглощения димеров (610 нм) и некоторой концентрации гидролизованной формы красителя МВОН* (560-580 нм).

2. Методом ИК спектров поглощения определены группы атомов в молекуле МВ, участвующие адсорбции на интерфейсах КТ CdS/gel и CdS/TGA. Для ассоциатов КТ CdS и молекул МВ, в которых наблюдается синий сдвиг пиков поглощения МВ адсорбция определяется атомами серы и азота гетероцикла, а также азотом в =N⁺(CH₃)₂. Такой тип адсорбции обеспечивает изгибание скелета МВ и сокращение цепи π-сопряжения, при плоскостном закреплении молекулы красителя на интерфейсе КТ. В другом случае, когда в электронных спектрах наблюдается длинноволновое смещение пика поглощения МВ, адсорбция осуществляется преимущественно атомом азота в гетероцикле через ОН-группу.

3. Гибридная ассоциация коллоидных КТ CdS в желатине с красителем DEC сопровождается сборкой последнего преимущественно в транс- J-агрегаты и коротковолновым сдвигом максимума полосы от 660 нм к 657 нм.

4. Центры рекомбинационной люминесценции КТ CdS/gel и CdS/TGA являются донорами в процессе резонансного безызлучательного переноса энергии от КТ к молекулам метиленового голубого, что спектрально сопровождается возрастанием интенсивности люминесценции молекул метиленового голубого при её одновременном снижении для КТ, входящих в состав ассоциатов, усиливающегося с ростом концентрации красителя. В спектре люминесценции КТ присутствует спектральный провал в области поглощения молекул и агрегатов красителя. Резонансный безызлучательный перенос энергии электронного

возбуждения от центров излучательной рекомбинации квантовых точек к взаимодействующим с ними молекулам MB⁺ и транс- J-агрегатов DEC доказан с помощью анализа наносекундной кинетики люминесценции, в результате которого обнаружено сокращение среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ CdS преимущественно в области поглощения органической компоненты.

5. Обнаружено, что эффективность безызлучательного переноса энергии, оцененная из данных о временах жизни люминесценции и тушении люминесценции, зависит от длины волны люминесценции КТ CdS и по своему значению для всех случаев превышает 0.4. Максимальная эффективность переноса энергии в области поглощения органической компоненты обусловлена неоднородным уширением спектра люминесценции КТ CdS, вызванным дисперсией по размеру и донорно-акцепторным характером свечения. Различия в эффективности переноса энергии электронного возбуждения от КТ CdS к молекулам MB и J-агрегатам DEC обусловлены геометрическими размерами последних. Анализ кинетики люминесценции выполнен с использованием статистического подхода, учитывающего распределение числа тушителей люминесценции КТ, как “собственных”, так и выступающих в роли акцепторов энергии электронного возбуждения (молекулы и J-агрегаты красителей), которые обеспечивают неэкспоненциальную кинетику затухания люминесценции, наблюдающуюся в эксперименте.

6. Методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения обнаружено, что сформировавшаяся при сборке гибридных ассоциатов КТ CdS и молекул метиленового голубого, гидроксидная форма MBON⁻ является эффективным акцептором возбуждения. Этот процесс конкурирует с переносом энергии электронного возбуждения от центра рекомбинационной люминесценции к молекулам MB⁺.

ГЛАВА 4 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S С МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ [372-378]

Компоненты органо-неорганической системы могут, как усиливать, так и блокировать люминесценцию друг друга в зависимости от типов возникающих межмолекулярных взаимодействий, а также взаимного расположения их энергетических состояний, допускающих фотоиндуцированный перенос заряда и/или резонансный безызлучательный перенос энергии.

Для гибридных ассоциатов коллоидных КТ и молекул красителей показана принципиальная возможность для резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (Forster resonance energy transfer (FRET)) от экситона КТ к молекуле (агрегатам) красителя [329,367,368]. В главе 3 подробно рассмотрен безызлучательный резонансный перенос энергии от центров донорно-акцепторной рекомбинационной люминесценции КТ CdS к молекулам красителя MB и транс-J-агрегатам красителя DEC [300-302]. Молекулы красителей в таких случаях выступают чаще всего акцепторами энергии электронного возбуждения КТ. Обратную ситуацию, в которой они являются донорами энергии, а акцепторами выступают КТ, в литературе обсуждают более редко [369]. Практически отсутствуют работы, в которых удается реализовать гибридные ассоциаты одного состава, но демонстрирующие обмен электронными возбуждениями в двух противоположных направлениях.

В данной главе рассмотрена именно такая, сравнительно редкая ситуация. Необходимо также отметить, что большинство наиболее распространенных и подробно рассмотренных в литературе КТ, входящих в состав гибридных ассоциатов обладают люминесценцией в видимой области спектра, возбуждаемой излучением в области 350-450 нм (CdS , CdSe , ZnSe и др.). В качестве основного компонента рассматриваемых гибридных наноструктур выбраны коллоидные КТ Ag_2S , для которых характерна люминесценция в ближней ИК области. КТ Ag_2S обладают заметной степенью нестехиометрии и, как следствие, развитой структурой дефектов, в том числе выступающих в роли центров рекомбинационной люминесценции. Как показано в главе 1, для КТ Ag_2S ИК люминесценция возникает в результате излучательной рекомбинацией

локализованных на центрах люминесценции электронов со свободными дырками. Этим этот тип свечения отличается от донорно-акцепторной люминесценции в КТ CdS. Кроме того, в КТ Ag₂S удастся управлять положением максимума спектра люминесценции за счет размерного эффекта в области 950-1240 нм при их стабилизации в желатине (КТ Ag₂S/Gel), а также в области 620-1000 нм при стабилизации КТ тиогликолевой кислотой (КТ Ag₂S/TGA). Возможно также сравнение закономерностей трансформации люминесцентных свойств при ассоциации с красителями КТ Ag₂S/TGA, обладающих как рекомбинационной люминесценцией, так и экситонным свечением.

В данной главе подробное рассмотрение люминесцентных свойств будет выполнено для гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag₂S с молекулами тионина, метиленового голубого, DEC, и эритрозина. Этим будет расширен крайне малый перечень работ в этом направлении, выполненных преимущественно для ассоциатов КТ Ag₂S и биомолекул, таких как бычий сывороточный альбумин, антитела, производные хитозана, белки и т.п. [125,180,370,371].

4.1 Люминесценция гибридных ассоциатов квантовых точек Ag₂S с молекулами красителей тионина и DEC в условиях резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения [372-376]

Рассмотрим основные спектральные и кинетические проявления динамического характера тушения люминесценции в гибридных ассоциатах молекул тионина (ТН⁺) и коллоидных КТ Ag₂S/TGA, обладающих как экситонной, так и рекомбинационной люминесценцией, а также КТ Ag₂S/gel.

Выбор образцов обеспечивал изменение направления переноса энергии за счет того, что максимум спектра рекомбинационной люминесценции КТ Ag₂S/TGA изменял свое положение в диапазоне от 620 нм до 1200 нм за счет вариации размера нанокристаллов в пределах от 1.8 нм до 5.5 нм и вариации стабилизирующей оболочки.

Гибридные ассоциаты КТ Ag₂S/TGA с молекулами ТН⁺ получали путем смешивания этанольного раствора ТН⁺ с коллоидным раствором КТ [375], в

концентрации, обеспечивающей соотношение $[n^{ТН+}]/[n^{КТ}] = 2:1$. Синтез коллоидных КТ Ag_2S/TGA подробно описан в главе 1.

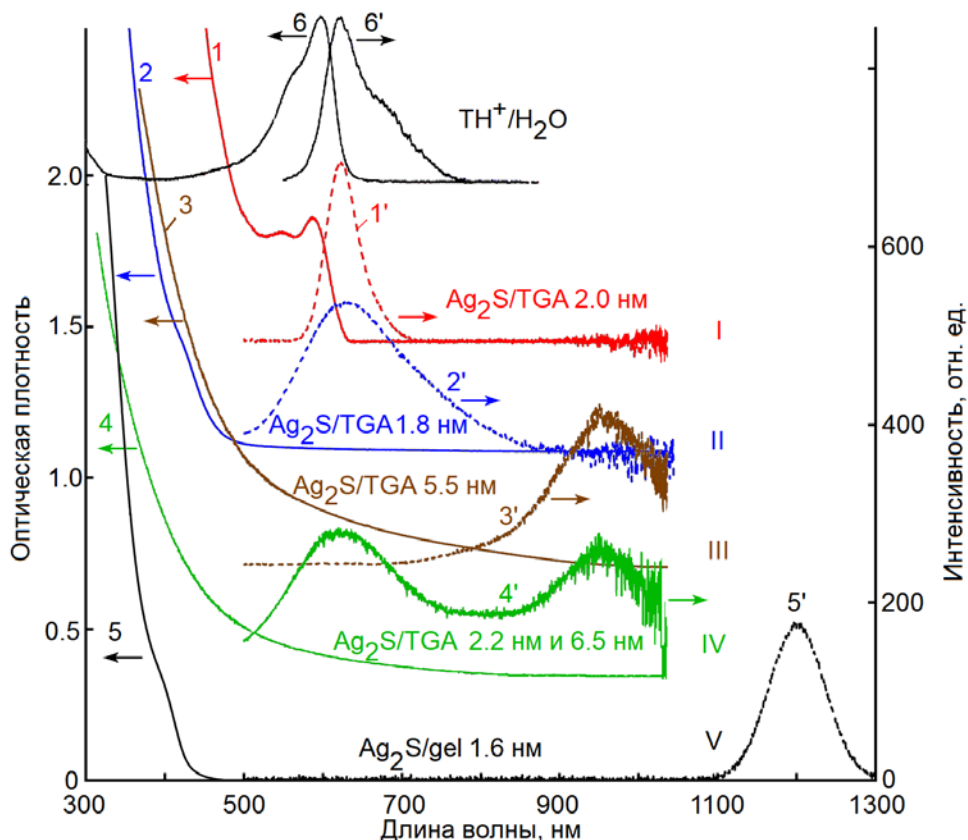
4.1.1 Спектрально-люминесцентное обоснование резонансного безызлучательного переноса энергии возбуждений в ассоциатах на основе квантовых точек Ag_2S [372-375]

Для исследований было отобрано 5 типов образцов коллоидных КТ Ag_2S . Коллоидные КТ Ag_2S/TGA I типа имели средний размер 2.0 нм и синтезированы в условиях, когда в качестве источника серы брали исключительно молекулы TGA. Образцы КТ Ag_2S/TGA II, III и IV типа получали путем добавления в реакционную смесь дополнительно Na_2S и увеличения его концентрации от 0.160 ммоль и выше в 2 и 3 раза. Для КТ Ag_2S/TGA II и III типа анализ ПЭМ изображений показал средние размеры 1.8 нм и 5.5 нм. Образец IV типа содержит смесь нанокристаллов преимущественно двух размеров – 2.2 нм и 6.5 нм. Для КТ Ag_2S/gel средний размер в образце составлял ~ 1.6 нм.

Для образцов КТ Ag_2S всех пяти типов наблюдали размерный эффект в спектрах оптического поглощения. Спектры поглощения КТ Ag_2S имеют схожий характер. Полосы поглощения существенно сдвинуты в синюю область относительно края поглощения Ag_2S кристалла (1.0 эВ) [123,125,126,379,380]. Пик экситонного перехода в оптическом поглощении отчетливо наблюдался для КТ Ag_2S I типа и располагался при 590 нм (рисунок 4.1, кривая 1). Спектр поглощения с экситонной особенностью отмечен еще для КТ Ag_2S II типа в области 425 нм (рисунок 4.1, кривая 2). Очень слабая спектральная особенность вблизи 400 нм отмечена для КТ Ag_2S/gel (рисунок 4.1, кривая 5). В спектрах поглощения КТ Ag_2S III и IV типа отсутствовала структура (рисунок 4.1, кривые 3 и 4), что обусловлено существенно большей, чем в случае образцов I типа, дисперсией частиц по размеру, а также значительной нестехиометрией Ag_2S и заметной плотностью локализованных состояний.

При возбуждении УФ излучением все пять образцов КТ Ag_2S обладают люминесценцией (рисунок 4.2). Для КТ Ag_2S/TGA (2.0 нм) I типа отмечена узкая (полушириной 40 нм) полоса экситонной люминесценции с максимумом при 620 нм (рисунок 4.2, кривая 1'). Для КТ Ag_2S/TGA (1.8 нм) II типа наблюдали

полосу люминесценции с максимумом около 630 нм и полушириной около 180 нм (рисунок 4.2, кривая 2'). Стоксов сдвиг относительно полосы экситонного поглощения составляет 190 нм, что позволяет обнаруженное свечение отнести рекомбинационной люминесценции. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ (5.5 нм) III типа максимум полосы люминесценции расположен в области 950 нм (рисунок 4.2, кривая 3').



1 и 1' – КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ (2.0 нм); 2 и 2' – КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ (1.8 нм); 3 и 3' – КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ (5.5 нм); 4 и 4' – КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ (1.8 и 6.5 нм); 5 и 5' – КТ $\text{Ag}_2\text{S/Gel}$ (1.6 нм);

Рисунок 4.1 – Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции коллоидных КТ Ag_2S

КТ $\text{Ag}_2\text{S/gel}$ обладают ИК люминесценцией с максимумом около 1200 нм. Для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ IV типа наблюдали люминесценцию, характерную для нанокристаллов преимущественных размеров (2.2 нм и 6.5 нм), как в области 630 нм, так и в области 950 нм.

В спектре оптического поглощения водного раствора ТН (10^{-5} моль/литр) (рисунок 4.1, кривая 6) в видимой области присутствует полоса с максимумом около 598 нм, соответствующая разрешенному $S_0 \rightarrow S_1^*$ переходу в катионе TH^+ типа $\pi \rightarrow \pi^*$ [381]. В спектре фотолюминесценции этого же раствора имеется пик люминесценции. Вблизи 618 нм наблюдали флуоресценцию ТН [382].

Спектры гибридных ассоциатов не являются простой суммой их компонентов. Для всех типов КТ Ag_2S спектры поглощения ТН в ассоциате значительно увеличены по полуширине и сдвинуты в коротковолновую сторону, что является спектральным проявлением взаимодействия при гибридной ассоциации (рисунок 4.2) и указывает на взаимодействие π -электронов хромофора ТН как с оборванными связями интерфейсов – поверхностными атомами серы и серебра КТ, так и с молекулами пассиватора. Появление полос поглощения в области 500-550 нм обусловлено, вероятно, формированием новых зарядовых форм (ТН^0), или сборкой димеров и Н-агрегатов более высокого порядка [381,382].

Таким образом, спектральное положение полос поглощения и люминесценции компонентов гибридных ассоциатов свидетельствует о возможности сборки гибридных ассоциатов с разным направлением переноса электронных возбуждений – молекулы ТН могут выступать, как донорами энергии электронного возбуждения, так и акцепторами. Действительно, ключевым условием для эффективного переноса энергии является значительная величина интеграла перекрытия спектров люминесценции донора энергии возбуждения и спектра поглощения акцептора энергии. Спектр люминесценции донора энергии должен располагаться с коротковолновой стороны или совпадать по положению со спектром поглощения акцептора. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ I и II типа максимумы полос люминесценции расположены вблизи 620 и 630 нм заметно перекрываются с полосой поглощения мономера ТН^+ (598 нм) (рисунок 4.1). Таким образом, имеется возможность для переноса энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции КТ к ТН^+ . При этом собственное поглощение КТ на длине волны люминесценции молекул ТН^+ мало (рисунок 4.1). Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ III типа и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ в смесях с молекулами ТН^+ вероятно только фотосенсибилизация ИК люминесценции КТ, поскольку, как показано в главе 1 ИК люминесценция КТ Ag_2S может возбуждаться квантами с энергией заметно меньше энергии экситона в КТ.

Для ассоциатов, собранных из КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ II типа и молекул ТН, рекомбинационная люминесценция (630 нм) заметно теряет интенсивность, особенно с ее коротковолновой стороны (рисунок 4.2 кривая 2) [375]. Вблизи 630 нм интенсивность люминесценции возрастает на 15%. Такое поведение, вероятно,

связано с безызлучательным переносом энергии от КТ к молекулам TH^+ . Сенсibilизированную люминесценцию TH^+ в смеси с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ I типа, обладающими экситонной люминесценцией при 620 нм, наблюдать сложно, из-за сильного перекрытия спектров компонентов (рисунок 4.2, кривые 1, 1', 1'').

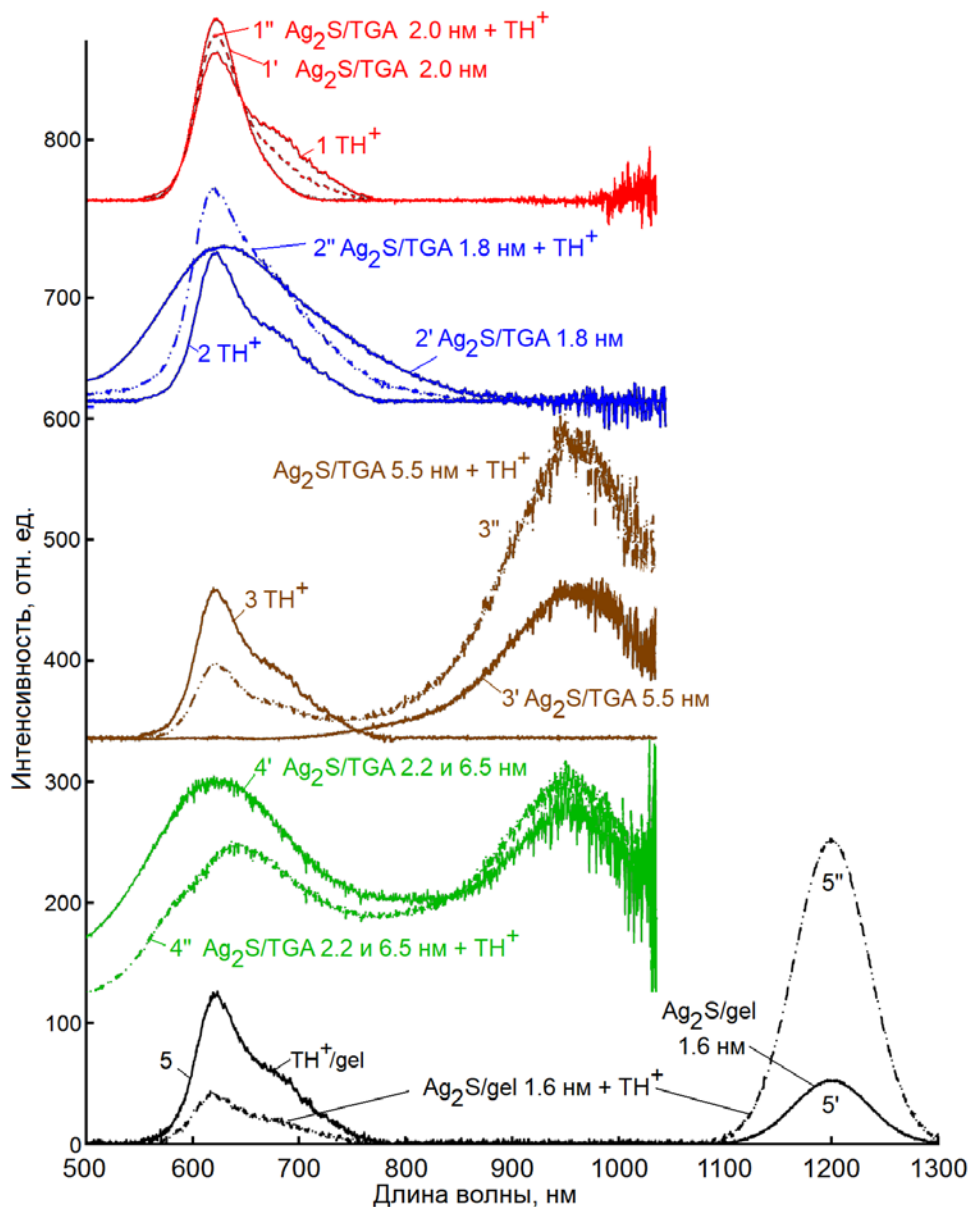


Рисунок 4.2 – Спектры фотолюминесценции коллоидных КТ Ag_2S с молекулами TH^+

Для гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ III типа и TH^+ , интенсивность в рекомбинационной полосе с максимумом 950 нм возрастает почти в два раза при падении интенсивности флуоресценции TH^+ (рисунок 4.2, кривые 3 и 3''). Аналогичное увеличение интенсивности ИК люминесценции наблюдается и для ассоциатов, собранных из молекул TH^+ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$. Для двух последних случаев полоса люминесценции TH^+ свободна от наложения на полосу

рекомбинационной люминесценции КТ. При сборке этих ассоциатов наблюдается тушение люминесценции ТН^+ . Усиление люминесценции КТ Ag_2S указывает на перенос энергии от молекул красителя к коллоидным КТ Ag_2S , а, именно, к центрам рекомбинационной люминесценции.

Для случая ассоциатов молекул ТН^+ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ IV типа, представляющих собой смесь нанокристаллов преимущественно двух размеров – 1.8 нм и 6.5 нм, наблюдали сочетание тушения коротковолновой полосы свечения (630 нм) и разгорание длинноволновой (950 нм).

Таким образом, установлен ряд спектральных особенностей – тушение люминесценции красителя ТН . С уменьшением средних размеров КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ от 5.5 нм до 1.8 нм отмечен синий сдвиг максимума полосы рекомбинационной люминесценции КТ от 950 нм к 630 нм, который при гибридной ассоциации с КТ может приводить к изменению направления переноса электронных возбуждений [375]. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих экситонной люминесценцией с максимумом при 620 нм, отмечено значительное перекрытие как спектров люминесценции КТ и ТН^+ , так и спектров поглощения.

Спектры возбуждения ИК люминесценции КТ Ag_2S , обладающие длинноволновыми полосами рекомбинационной люминесценции при 950 нм и 1200 нм подтверждают предположение о резонансном безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения от молекул ТН^+ (рисунок 4.3). Напомним, что спектр возбуждения КТ Ag_2S обладает важной особенностью. ИК люминесценция чистых КТ Ag_2S возбуждается из широкой области от экситонного поглощения вплоть до полосы фотолюминесценции (рисунок 4.3). В нем наблюдали максимумы в области 2.9 эВ и 1.5-1.7 эВ. Полоса с максимумом около 2.9 эВ – это экситонное поглощение. Длинноволновая полоса в спектре возбуждения люминесценции обусловлена высокой вероятностью оптических переходов электронов с заполненных состояний “валентной зоны” непосредственно на центры люминесценции. Переходы обратно сопровождаются люминесценцией. При этом оптические переходы, обуславливающие процесс возбуждения центров свечения происходят с участием высоко возбуждённых уровней размерного квантования. Интенсивность длинноволнового возбуждающего излучения обеспечивает однофотонный режим из чего сделан вывод об особых свойствах центра фотолюминесценции – его прямом

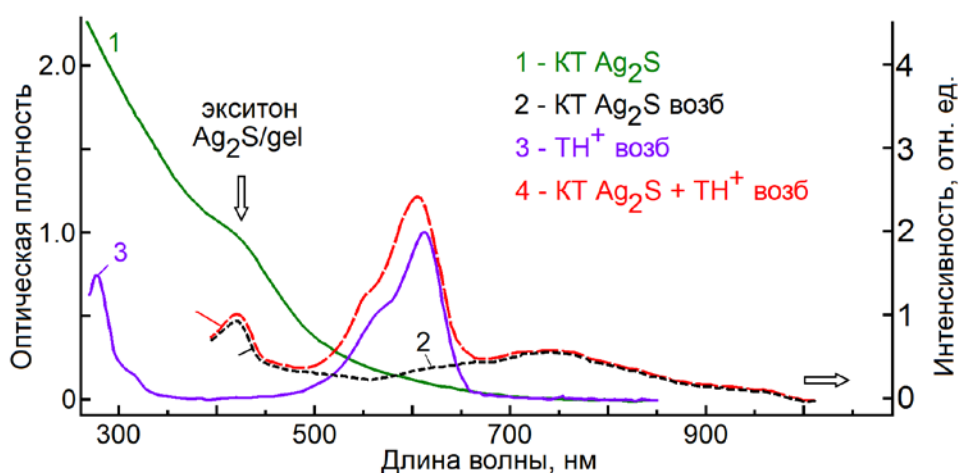


Рисунок 4.3 – Спектры поглощения компонентов и возбуждения ИК люминесценции ассоциатов коллоидных КТ Ag_2S

возбуждении указанными квантами. Спектр возбуждения ИК люминесценции при сопряжении КТ с молекулами ТН претерпевает значительные изменения. В области поглощения молекул ТН (максимум при 605 нм) возникает дополнительная полоса возбуждения ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (950 нм) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ (1200 нм), что указывает на перенос возбуждения от молекул ТН к КТ Ag_2S . Наблюдаемый рост интенсивности люминесценции КТ при ассоциации, позволяет предположить FRET от ТН к уровням центров ИК люминесценции в КТ Ag_2S .

4.1.2 Обоснование безызлучательного переноса энергии электронных возбуждений в ассоциатах молекул тионина и КТ Ag_2S по кинетике затухания люминесценции [373-375]

В предыдущем пункте представлены результаты исследования спектральных проявлений взаимодействия между компонентами гибридных ассоциатов, указывающие на перенос энергии электронного возбуждения от коллоидных КТ к молекулам ТН^+ или обратно. В данном разделе будут представлены доказательства резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения методом время-разрешённой люминесценции.

На рисунке 4.4 представлены кривые затухания люминесценции для КТ Ag_2S и их ассоциатов с молекулами ТН^+ для различных длин волн. Измерения кривых затухания люминесценции выполняли в нескольких спектральных

участках - в области максимума спектров люминесценции КТ и ТН при 630 нм, 950 нм и 1200 нм, а также вблизи пика поглощения ТН (600 нм).

Кривые затухания люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ I типа, обладающих экситонной люминесценцией, и их ассоциатов с ТН, записанные на длине волны

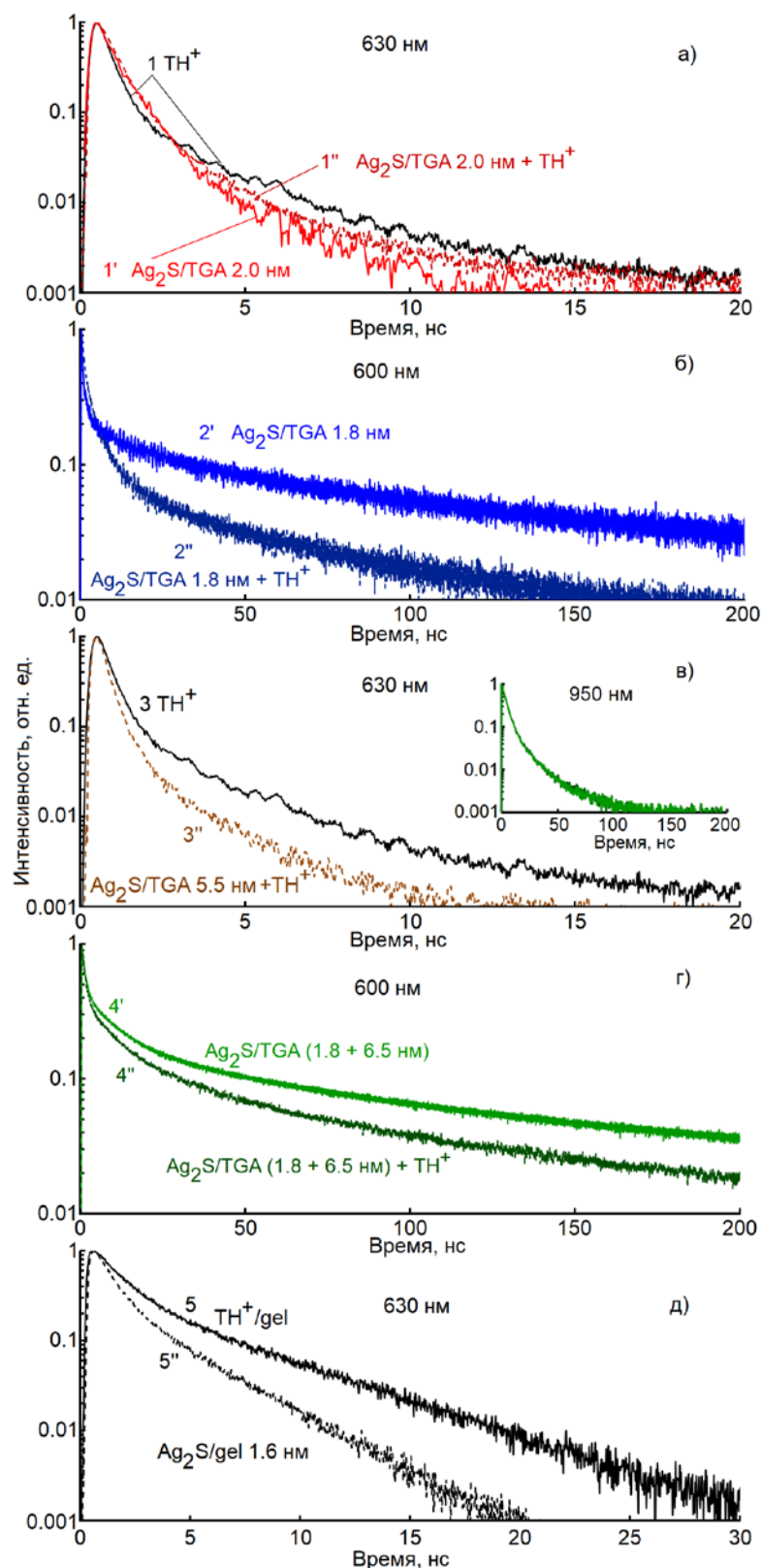


Рисунок 4.4 – Кривые затухания люминесценции красителя TH^+ , КТ Ag_2S и их гибридных ассоциатов

630 нм представлены на рисунке 4.4 а. Они неэлементарны и могут быть описаны суммой нескольких экспонент. Оказалось, что кривые затухания люминесценции ТН и КТ Ag₂S/TGA I типа близки. Определённые при помощи выражения (2.37) средние времена жизни люминесценции также мало отличаются друг от друга и составляют 0.62 нс, 0.43 нс и 0.59 нс, соответственно, для КТ Ag₂S/TGA I типа, молекул ТН и их ассоциатов (таблица 4.1).

В силу невозможности спектрального разделения вклада от люминесценции ТН⁺ и КТ Ag₂S/TGA I типа следует принять, что вклад в наблюдаемое затухание люминесценции вносят обе компоненты ассоциата [375]. Схожесть времён жизни люминесценции компонентов еще более усложняет выделение их из кривых затухания для гибридных ассоциатов. Обнаруженное в эксперименте незначительное уменьшение времени жизни люминесценции ассоциатов на длине волны 630 нм также не позволяет выделить преимущественное направление переноса энергии возбуждения в подобных гибридных ассоциатах [375].

Таблица 4.1 – Времена жизни люминесценции и эффективность безызлучательного переноса энергии в ассоциатах ТН⁺ и КТ Ag₂S

Длина волны записи, нм	600	630	950	φ_{ET} , 600 нм	φ_{ET} , 630 нм
образец					
КТ Ag ₂ S I типа		0.62 нс			
КТ Ag ₂ S I типа + ТН ⁺		0.59 нс			
КТ Ag ₂ S II типа	13.5 нс	13.7 нс		-	-
КТ Ag ₂ S II типа + ТН ⁺	6.9 нс	6.5 нс		0.48	0.52
ТН ⁺	-	0.43 нс		-	-
ТН ⁺ + КТ Ag ₂ S III типа	-	0.3 нс	5.5 нс		0.3
КТ Ag ₂ S IV типа	20.1 нс	20.0 нс	5.5 нс		
КТ Ag ₂ S IV типа + ТН ⁺	14.0 нс	14.1 нс	5.5 нс	0.33	
ТН ⁺ /gel		2.10 нс			
ТН ⁺ + КТ Ag ₂ S/gel		1.49 нс			0.29

При ассоциации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ II типа с молекулами ТН скорость затухания люминесценции КТ при 600 нм возрастает. Эта область соответствует полосе поглощения молекул ТН, входящих в состав ассоциатов (рисунок 4.3). На длину волны 630 нм приходится максимум люминесценции молекул ТН. При записи кривых происходит регистрация люминесценции не только от КТ Ag_2S , но и от молекул ТН. Факт ускорения затухания люминесценции на длине волны около 600 нм доказывает резонансный безызлучательный перенос энергии от КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ II типа к ТН [375].

Для гибридных ассоциатов молекул ТН с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ III типа, а также КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ спектры люминесценции КТ расположены с длинноволновой стороны от спектров люминесценции и поглощения ТН. В таком случае безызлучательный перенос энергии возможен только от молекул ТН. Для указанных образцов тушение люминесценции молекул ТН, а также разгорание ИК люминесценции КТ Ag_2S сопровождалось ускорением затухания люминесценции красителя. На врезке к рисунку 4.4 в изображены кривые затухания люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в полосе с максимумом 950 нм. Поскольку люминесценция КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ затухает медленнее, чем ТН, то после возбуждения КТ, либо напрямую возбуждающим излучением, либо посредством безызлучательного переноса энергии от ТН, релаксация КТ, чистых и в ассоциате осуществляется по одному и тому же закону. Эти закономерности доказывает резонансный безызлучательный перенос энергии от молекул ТН к коллоидным КТ Ag_2S , точнее, к центрам их рекомбинационной люминесценции [375].

Кривые затухания люминесценции в ассоциатах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ IV типа и ТН представлены на рисунке 4.4 г. Как следует из структурных данных, образец гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ IV типа с молекулами ТН, представляет собой смесь мелких (1.8 нм) и крупных (6.5 нм) нанокристаллов. Для этого образца наблюдали сложную картину кинетики люминесценции. Для ассоциатов, построенных из наиболее мелких КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ IV типа в образце, наблюдается сокращение среднего времени жизни люминесценции, как на длине волны 600 нм, где отсутствует люминесценция молекул TН^+ , так и на длине волны 630 нм. При этом сокращение среднего времени жизни люминесценции при 600 нм доказывает безызлучательный перенос энергии от КТ к молекулам. Для ассоциатов, собранных из наиболее крупных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ IV типа из образца, наблюдали

перенос энергии от молекул ТН к КТ, эффективность которого по затуханию люминесценции оценить не удалось из-за значительного перекрытия полосы свечения мелких КТ и молекул ТН, и невозможности регистрировать сигнал люминесценции только от молекул ТН, ассоциированных с крупными КТ. Однако при сборке гибридных ассоциатов КТ Ag_2S IV типа с молекулами ТН наблюдали разгорание люминесценции в полосе с максимумом 950 нм, что явно указывало на перенос энергии от молекул ТН к наиболее крупным КТ. В случае гибридных ассоциатов КТ Ag_2S III типа с молекулами ТН (представляет, по сути, часть образца IV типа) наблюдали перенос энергии от молекул ТН к КТ.

На рисунке 4.4 также представлены кривые затухания люминесценции ТН в желатине и в смеси с коллоидными КТ Ag_2S/gel . Для молекул ТН в желатине в максимуме полосы флуоресценции при 630 нм среднее времени жизни люминесценции оказалось равным 2.10 нс. Для ассоциатов КТ $Ag_2S/gel+ТН$ эта величина составила 1.49 нс. Данные о времени затухания люминесценции для всех типов гибридных ассоциатов позволили определить эффективность переноса энергии электронного возбуждения с использованием следующего выражения:

$$\varphi_{ET} = 1 - \frac{\langle \tau_{TH+Ag_2S} \rangle}{\langle \tau_{Ag_2S} \rangle}, \quad (4.1.1)$$

$$\varphi_{ET} = 1 - \frac{\langle \tau_{TH+Ag_2S} \rangle}{\langle \tau_{TH} \rangle}. \quad (4.1.2)$$

Для гибридных ассоциатов из КТ Ag_2S I типа эффективность безызлучательного переноса энергии оценить не удалось, поскольку, как отмечено выше, имеется сильное спектральное перекрытие полос люминесценции КТ и ТН. Для гибридных ассоциатов из КТ Ag_2S II типа и молекул ТН эффективность безызлучательного переноса энергии, оцененная с использованием выражения (4.1.1) по данным о сокращении среднего времени затухания люминесценции оказалась равной 0.48-0.52.

Эффективность безызлучательного переноса энергии в обратном направлении, т.е. от молекул ТН к коллоидным КТ Ag_2S III, оцененная по сокращению времени жизни люминесценции (4.1.2), оказалась равной 0.3. В случае гибридных ассоциатов КТ Ag_2S/gel эффективность резонансного безызлучательного переноса энергии от молекул ТН к КТ, также оцененная по

кинетике затухания люминесценции красителя, составила 0.29. Все эти величины демонстрирует заметную эффективность безызлучательного переноса энергии.

Аппроксимация кривых затухания люминесценции суммой нескольких экспонент позволяет вычислить эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, однако не раскрывает природы неэкспоненциального закона затухания люминесценции. Продвижения в данном направлении удаётся добиться, применив статистический подход Tachia с сотрудниками [289]. Этот подход к описанию кривых затухания люминесценции нами также был реализован в предыдущей главе для ассоциатов красителей метиленового голубого и DEC с КТ CdS. Он заключается в учёте тушителей люминесценции, число которых распределено по Пуассону [289]. Для растворов красителей в качестве тушителей может выступать и сам растворитель (вода, желатина). Сложный закон затухания люминесценции молекул ТН в ассоциатах с КТ Ag₂S III типа и КТ Ag₂S/gel описывали при учёте двух типов тушителей. Первый тип – это молекулы желатины, или комплексы TGA с интерфейсными дефектами, второй тип – КТ Ag₂S. В таком случае интенсивность люминесценции будет записана в виде:

$$I(t, m) = I^*(0) \cdot \exp\left[-t \cdot k_0 - m \cdot (1 - \exp[-k \cdot t]) - m_{Ag_2S} \cdot (1 - \exp[-k_{ET} \cdot t])\right], \quad (4.2)$$

где k_0 - мономолекулярная константа скорости затухания люминесценции возбуждённых молекул ТН, k - константа скорости тушения возбуждённых молекул красителей всеми каналами тушения за исключением константы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения - k_{ET} , m_{Ag_2S} среднее число КТ, приходящихся на одну молекулу ТН в ассоциате. В случае молекул ТН, свободных от КТ Ag₂S, при аппроксимации экспериментальных кривых, из выражения (4.2) убирается множитель $-m_{Ag_2S} \cdot (1 - \exp[-k_{ET} \cdot t])$. Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции с использованием выражения (4.2) представлены в таблице 4.2. Подгонка теоретической кривой

Таблица 4.2 – Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции для ТН⁺ и ассоциатов КТ Ag₂S/gel- ТН⁺ выражением (4.2)

образец	τ , ns	$\langle m_q \rangle$	k_q	$\langle m_{КТ} \rangle$	$k_{КТ}$, с ⁻¹	φ	χ^2
ТН ⁺ 10 ⁻¹	7.15	2.33	0.34	-	-		95%
Ag ₂ S + ТН ⁺	7.15	2.33	0.34	1.30	1.4*10 ⁸	0.28	90%

(4.2) даёт высокую достоверность аппроксимации 92%. Важным моментом в этом подходе является полученное из аппроксимации число КТ $m_{Ag_2S} = 1.3$, что близко к реальному параметру для исследуемых образцов. Это свидетельствует об адекватности и остальных констант.

При использовании статистического подхода к описанию кривых затухания люминесценции при наличии тушителей эффективность переноса энергии даётся выражением [289]:

$$\begin{aligned} \phi_{ET} &= 1 - \frac{I_{Ag_2S+TH}}{I_{TH}} = \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \left(m^n \cdot \exp(-m) / n! \right) \cdot \left(m'^{n'} \cdot \exp(-m_{Ag_2S}) / n'! \right)}{(1 + nk / k_0 + n' k_{ET} / k_0)} \cdot \\ &\cdot \frac{(1 + nk / k_0)}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(m^n \cdot \exp(-m) / n! \right)}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где I_{TH} и I_{Ag_2S+TH} интенсивность люминесценции свободного красителя ТН и в ассоциатах с КТ Ag_2S , соответственно. Полученные эффективности переноса энергии также сведены в таблицу 4.2.

Используемые подходы к описанию кривых затухания люминесценции дают близкую эффективность переноса энергии возбуждения от молекул ТН к центрам рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S . Таким образом, любой подход в описании кривых затухания люминесценции с высокой достоверностью аппроксимации даёт хорошую оценку эффективности переноса возбуждения. Аппроксимация кривых затухания люминесценции при учёте распределения тушителей по закону Пуассона [375], позволяет объяснить неэкспоненциальный закон затухания люминесценции, однако не позволяет детализировать механизм переноса энергии.

Для установления механизма переноса энергии в гибридных ассоциатах кривые затухания люминесценции ТН – донора энергии, аппроксимировали модифицированной функцией Кольрауша:

$$I(t) = I(0) \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad \langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right). \quad (4.4)$$

где β - некоторый параметр, $\langle \tau \rangle$ - среднее время жизни люминесценции

[352,353,383]. Поскольку закон затухания люминесценции ТН прост, параметр при функции Кольрауша позволяет установить механизм резонансной передачи энергии [384].

Для ассоциатов молекул ТН и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$, обладающих рекомбинационной ИК люминесценцией в области 1200 нм, значения параметра β составило 0.53, тогда как для молекул ТН в желатине $\beta = 0.49$. Таким образом, для ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}+\text{ТН}$ полученные значения параметра β свидетельствуют о индуктивно-резонансном диполь-дипольном фёрстеровском механизме безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (FRET) в исследуемой системе. Кроме того, используя выражение (4.2) по значению показателя $\beta = 0.5$ установлен FRET для случая ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ III типа и молекул ТН, когда донором энергии электронного возбуждения также выступают молекулы ТН, а акцепторами – центры рекомбинационной люминесценции при 950 нм, характерной для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ III типа.

Итак, в результате проведенных исследований можно заключить следующее. Найдены экспериментальные признаки динамического тушения люминесценции в гибридных ассоциатах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}+\text{ТН}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ III + ТН. Это заключение подтверждается тушением полосы люминесценции ТН и одновременным увеличением интенсивности полосы ИК свечения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (III и IV типы), а также КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$. При формировании гибридных ассоциатов со статическим характером тушения свечение донора отсутствует, также как и не наблюдается возрастание интенсивности люминесценции акцептора [354]. Спектры возбуждения люминесценции КТ Ag_2S в перечисленных образцах содержат полосы поглощения ТН, ассоциированных с КТ. При этом спектры примесного поглощения центров рекомбинационной люминесценции (областей возбуждения ИК люминесценции) – акцепторов (КТ Ag_2S) и излучения доноров (ТН) энергии перекрываются. Однако интеграл перекрытия, в этом случае, вычислить трудно в силу отсутствия данных о концентрации центров люминесценции и их коэффициента поглощения в зависимости от длины волны.

Наиболее веским аргументом в пользу заключения о резонансном безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения в ассоциатах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}+\text{ТН}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ III+ТН является ярко выраженное ускорение

затухания люминесценции ТН. Кинетические эксперименты явно отмечают перенос за счет LRET. Эмпирическая схема фотосенсибилизации ИК люминесценции КТ Ag_2S молекулами тионина приведена на рисунке 4.5.

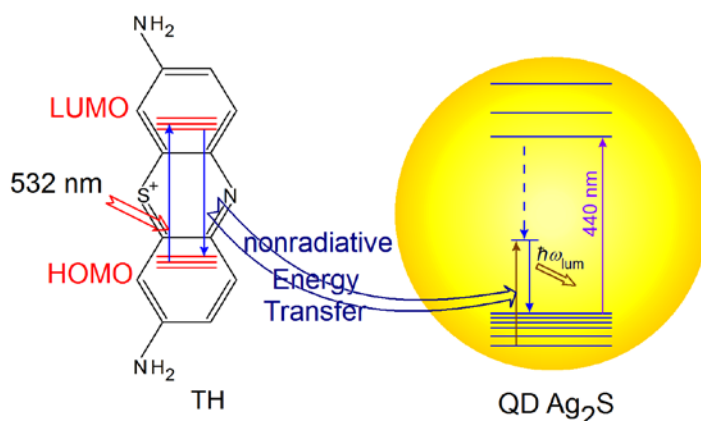


Рисунок 4.5 – Схема FRET – безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору в гибридных ассоциатах КТ Ag_2S +ТН

Следует напомнить, что донором энергии электронного возбуждения, в нашей ситуации, является молекула красителя ТН, а акцептором – центр рекомбинационной люминесценции. Поэтому необходимое условие для безызлучательного переноса энергии – спектральное перекрытие полос люминесценции ТН и примсного поглощения центром рекомбинационной люминесценции сульфида серебра. Это принципиальное отличие от рассмотренных в работах [328,329,385] случаев, а также от процесса безызлучательного переноса энергии в обратном направлении, в том числе и с участием центров рекомбинационной люминесценции.

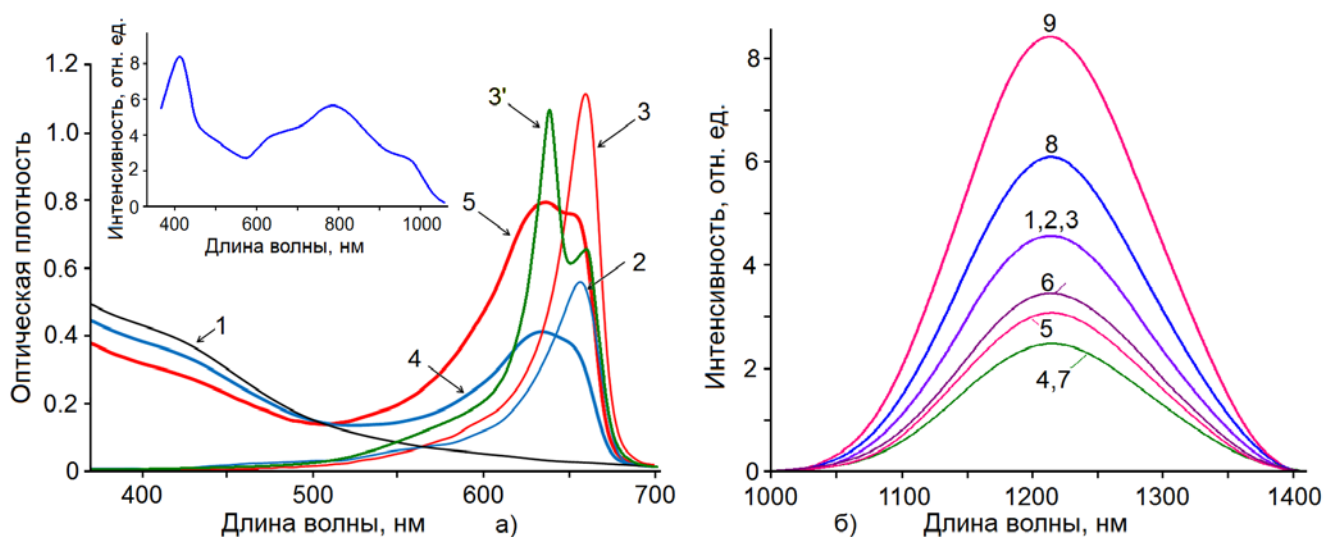
4.1.3 Фотосенсибилизация ИК люминесценции КТ Ag_2S молекулами красителя DEC [372,376]

В данном разделе представлены результаты исследований фотосенсибилизации (635-660 нм) ИК люминесценции (~1200 нм) коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ в присутствии J-агрегатов пиридиниевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензотиа-карбоцианин бетаина (DEC). Особое внимание будет уделено зависимости этого эффекта от формы изомерных форм J-агрегатов DEC, возникающих при взаимодействии с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$. Как отмечалось в главе 3, для молекул DEC известна склонность к образованию цис- и транс- изомерных форм.

Смеси коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с молекулами красителя DEC получали

введением этанольного раствора красителя в желатиновый золь после завершения стадий кристаллизации КТ. Использовали различные концентрации красителя, обеспечивающие соотношения числа молекул DEC к КТ $[n_{DEC}]:[n_{КТ}] - 9:1$ и $3:1$ [372]. Со стороны минимальных значений концентрации DEC это соотношение ограничивалось возможностью сборки в J-агрегаты.

Для смесей КТ Ag_2S/gel с молекулами красителя DEC результирующий спектр поглощения не является простой суммой [372]. В области поглощения красителя наблюдали широкую полосу с пиком при 632 нм и явно выделяющейся особенностью в области 660 нм (рисунок 4.6 а, кривая 4 и 5). Первый пик отнесен к оптическому поглощению цис- J-агрегатами красителя DEC, который в желатине в обычных условиях не проявляется. Менее интенсивный пик совпадает с положением пика поглощения транс- J-агрегатами красителя DEC в желатине (рисунок 4.6 а, кривые 2 и 3). Такое предположение основано на следующем экспериментальном факте – полоса поглощения с максимумом при 635 нм возникает при введении DEC в желатину при 7-10°C (рисунок 4.6 а, кривая 3'), что способствует преимущественной сборке цис- J-агрегатов DEC [372]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в смесях КТ Ag_2S/gel и DEC, спектры поглощения последнего отличаются от исходных, что обусловлено



а: 1 – Ag_2S/gel ; 2 – DEC в желатине 10^{-2} м.д.; 3 – $3 \cdot 10^{-2}$ м.д.; 4 – $3 \cdot 10^{-2}$ м.д.; 3' – $3 \cdot 10^{-2}$ м.д. DEC при температуре 10 °C; 4 – КТ $Ag_2S/gel+DEC$ $3 \cdot 10^{-2}$ м.д.; 5 – КТ Ag_2S+DEC 10^{-2} м.д.; На врезке – спектр возбуждения ИК люминесценции КТ Ag_2S/gel

б: возбуждение 440 нм: 1 – КТ Ag_2S ; 2 – КТ Ag_2S+DEC 10^{-2} м.д.; 3 – КТ Ag_2S+DEC $3 \cdot 10^{-2}$ м.д.;
 возбуждение 660 нм: 4 – КТ Ag_2S ; 5 – КТ Ag_2S+DEC 10^{-2} м.д.; 6 – КТ Ag_2S+DEC $3 \cdot 10^{-2}$ м.д.;
 возбуждение 635 нм: 7 – КТ Ag_2S ; 8 – КТ Ag_2S+DEC 10^{-2} м.д.; 9 – КТ Ag_2S+DEC $3 \cdot 10^{-2}$ м.д.;

Рисунок 4.6 – Спектры оптического поглощения и ИК люминесценции гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag_2S/gel и молекул DEC

формированием цис- J-агрегатов. При этом образование транс- J-агрегатов происходит преимущественно при взаимодействии красителя с желатиной [372]. Сделанное заключение не противоречит имеющимся концентрационным зависимостям спектра оптического поглощения, в которых пик поглощения транс- J-агрегатов становится более выраженным с ростом концентрации DEC в смеси. Таким образом, формирование гибридных ассоциатов DEC с коллоидными КТ Ag_2S сопровождается сборкой первых в цис- J-агрегаты [372].

Для исследуемых образцов обнаружена возможность возбуждения ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ (1200 нм) из области 635 нм и 660 нм (рисунок 4.6 б), расположенной с длинноволновой стороны относительно полосы экситонного поглощения [372].

Спектры фотолюминесценции смесей КТ Ag_2S с J-агрегатами исследовали при возбуждении излучением от нескольких источников. Первый из них приходится на область экситонного поглощения коллоидными КТ ($\lambda_{\text{ex1}} = 440$ нм). Два других ($\lambda_{\text{ex2}} = 635$ нм и $\lambda_{\text{ex3}} = 660$ нм) – как на область прямого возбуждения центра рекомбинационной люминесценции КТ, так и поглощения цис- или транс- J-агрегатов DEC [372].

В смесях коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с J-агрегатами DEC интенсивность свечения при возбуждении $\lambda_{\text{ex1}} = 440$ нм практически не изменяется с ростом концентрации красителя (рисунок 4.6 б, кривые 2 и 3). При возбуждении смесей КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с J-агрегатами DEC излучением с длинами волн 635 нм или 660 нм, которые также приходятся на область поглощения DEC, наблюдали ту же полосу люминесценции, что и для КТ в отсутствие DEC (рисунок 4.6 б). При этом в смесях коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с J-агрегатами DEC обнаружили увеличение интенсивности пика свечения при 1200 нм по сравнению с коллоидными растворами, содержащими только КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$. В случае возбуждения люминесценции ассоциатов с концентрацией DEC 10^{-2} м.д. излучением с длиной волны 635 нм, приходящейся на область поглощения цис- J-агрегатов, интенсивность увеличивается двукратно (рисунок 4.6 б, кривые 7 и 8). Увеличение концентрации красителя ведет к дальнейшему возрастанию интенсивности люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ (рисунок 4.6 б, кривая 9). Интенсивность свечения, возбуждаемого излучением с длиной волны 660 нм,

также возрастает, но в меньшей степени, и с ростом концентрации красителя практически не изменяется (рисунок 4.6 б, кривая б) [372].

При возбуждении гибридных ассоциатов излучением с длиной волны 440 нм осуществляется экситонное поглощение в КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$, а сенсбилизация красителем отсутствует – агрегаты DEC практически не поглощают это излучение. При возбуждении излучением с длиной волны 635 нм имеется фотосенсбилизация ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ цис- J-агрегатами DEC, непосредственно взаимодействующими с КТ. Наблюдаемые закономерности подтверждают предположение о том, что транс- J-агрегаты, выстраиваются в желатине и не взаимодействуют с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ [372].

Эмпирическая схема данного процесса показана на рисунке 4.7. При сопряжении КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и J-агрегатов красителя DEC взаимное расположение их энергетических уровней, по-видимому, обеспечивает образование гетероструктуры первого типа. Энергия фотоионизации J-агрегата DEC составляет около 5.35 эВ. Для кристаллов сульфида серебра значение энергии фотоионизации превышает 5.24 эВ [379]. Это значение увеличивается за счет размерного эффекта и для исследуемых в работе КТ по оценкам составляет 5.9 эВ. При таком взаимном расположении энергетических состояний J-агрегата DEC и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ при возбуждении первого возможен преимущественно только безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения к КТ. Перенос заряда требует преодоления барьеров от 0.5 эВ до 1.0 эВ.

При наличии резонанса энергий оптических переходов в J-агрегатах DEC и центрах фотолюминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ возможен эффективный перенос

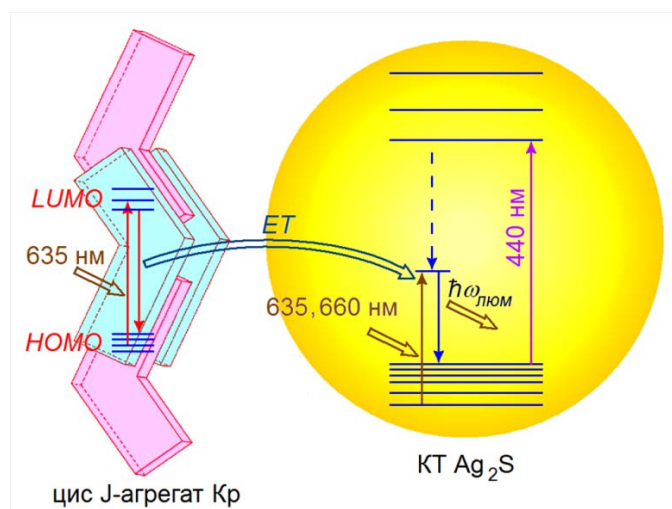


Рисунок 4.7 – Схема фотосенсбилизации ИК люминесценции в гибридных ассоциатах коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и J-агрегатов DEC

электронного возбуждения в ассоциате между компонентами. При этом оптические переходы электрона из уровней размерного квантования на состояния центра люминесценции имеют низкую вероятность по сравнению с переходами в J-агрегатах DEC. Тогда роль J-агрегатов DEC, взаимодействующих с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ заключается в эффективном поглощении света в области за длинноволновым краем собственного поглощения КТ (635 нм). Безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения стимулирует переход электрона из “валентной зоны” КТ на локальный уровень центра ИК люминесценции, расположенный в пределах эффективной запрещенной зоны КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$.

Близость длин волн поглощения транс- J-агрегатами и цис- J-агрегатами свидетельствует о незначительной отстройке транс- J-агрегатов от резонанса. Однако расположение транс- J-агрегатов отдельно от КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ резко снижает эффективность переноса энергии электронного возбуждения. Сенсibilизация, по-видимому, возможна ближайшими к КТ Ag_2S транс- J-агрегатами DEC, расположенными в желатине. В силу низкой концентрации таких транс- J-агрегатов процесс фотосенсibilизации ИК люминесценции КТ проявляется слабо. Таким образом, при оптическом возбуждении в областях 635-660 нм осуществляется фотосенсibilизация ИК люминесценции коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ взаимодействующими с ними цис- J-агрегатами DEC.

Согласно представленной схеме, сенсibilизация ИК люминесценции коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ осуществляется путем безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения от цис- J-агрегатов DEC (и в существенно меньшей степени от транс- J-агрегатов DEC) к центрам рекомбинационной люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$.

4.2 Спектры люминесценции и динамика фотовозбуждений в гибридных ассоциатах метиленового голубого и КТ Ag_2S [256,377]

Расширение круга исследуемых ассоциатов КТ Ag_2S за счет использования других органических красителей (например, метиленового голубого и эритрозина) выполнено не случайно. Для них найдены отличающиеся от рассмотренных в случае ТН и DEC закономерности. При гибридной ассоциации может возникать одновременное тушение люминесценции взаимодействующих

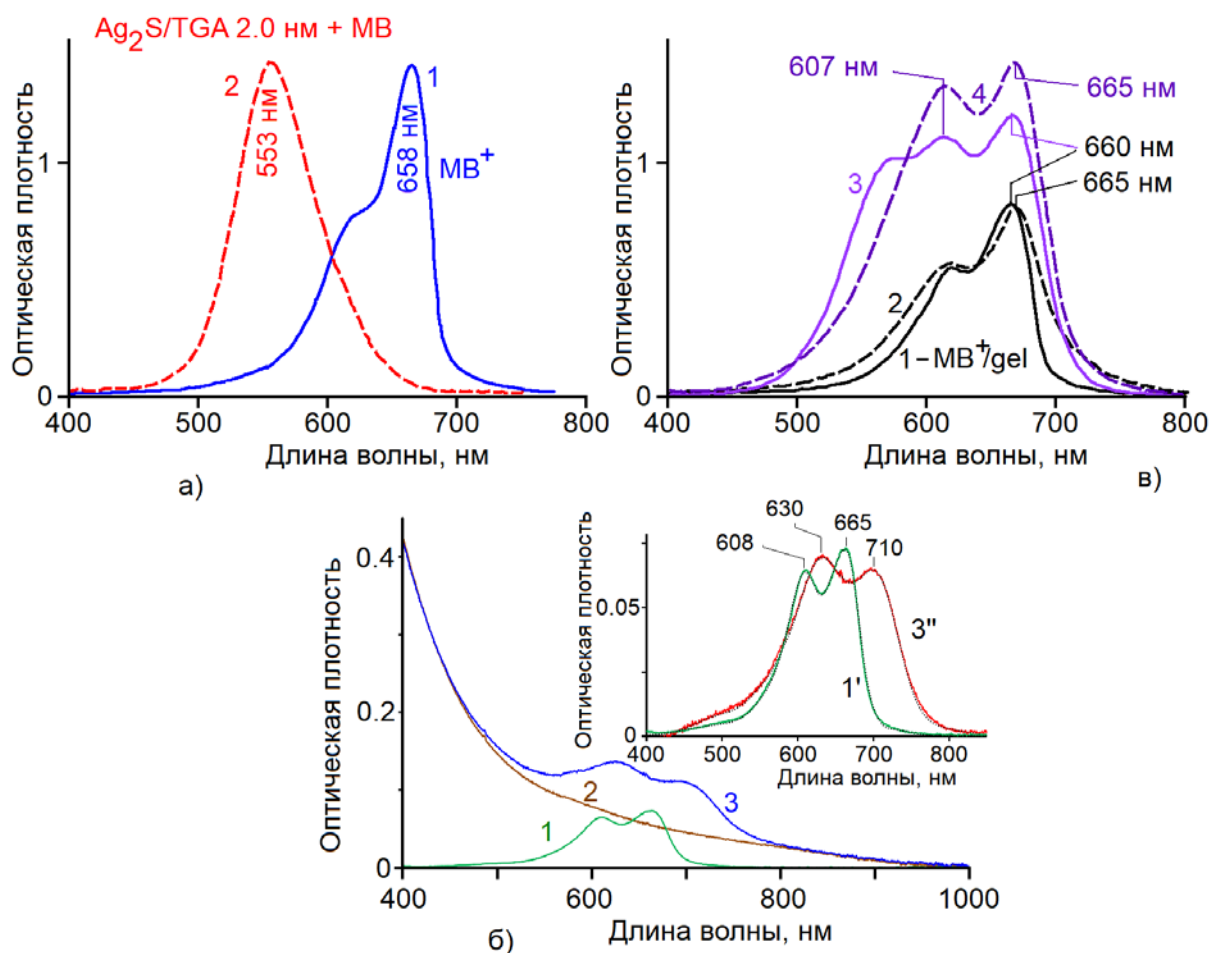
компонентов. Ниже такая ситуация будет рассмотрена для гибридных ассоциатов КТ Ag_2S с красителями метиленового голубого и эритрозина. Поскольку динамика распада электронных возбуждений, стадии и механизмы фотопроцессов, установленные по время-разрешённой люминесценции, ограничены величиной 200 пс, то более быстрые процессы требуют использования методик с фемтосекундным разрешением, например, использования метода фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения [335,386]. Этот метод позволил показать в ряде случаев ультрабыстрое разделение зарядов для гибридных ассоциатах квантовых точек полупроводников и органических красителей [312-316,342]. Аналоги рассматриваемых в данном параграфе гибридных ассоциатов (ассоциаты МВ и КТ CdSe , КТ CdTe и КТ PbS [313-316]) подробно изучались этим методом. В этих работах не рассматривали ситуацию, характерную для водных растворов асоциатов МВ и КТ. В этом случае в распаде возбужденных состояний КТ наряду с фотовосстановлением MB^+ до MB^\bullet , возможны конкурирующие процессы с участием димеров и Н-агрегатов метиленового голубого, иных протолитических и гидролизных форм этого красителя, возникающих при адсорбции на интерфейсы полупроводников [254,303,343,351,387]. В частности, в главе 3 для гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS/TGA с метиленовым голубым показано, что при адсорбции красителя на коллоидные КТ возникает новая форма красителя (MBOH^\bullet), которая является эффективным акцептором возбуждений [254].

В данном разделе приведены новые спектральные и кинетические закономерности, связанные с распадом возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S/gel}$ с красителями метиленового голубого (MB^+) и эритрозина (Ery), для которых имеются отличающиеся от рассмотренных выше признаки переноса электронных возбуждений.

4.2.1 Проявления фотопереноса заряда в гибридных ассоциатах КТ Ag_2S и молекул метиленового голубого в спектрах фотолюминесценции [256,377]

Рассмотрим проявления гибридной ассоциации молекул МВ и КТ Ag_2S , стабилизированных различными лигандами. Оказалось, что органический лиганд определяет спектральные свойства ассоциированных с КТ молекул МВ.

Для ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ размером 2.0 нм, обладающих экситонной люминесценцией при 620 нм с молекулами MB, в спектре поглощения отсутствует полоса поглощения катиона красителя MB^+ (660 нм) (рисунок 4.8 а). Однако формируется новая полоса поглощения в более коротковолновой области с максимумом при 553 нм, обусловленная, по-видимому, полувосстановленной формой MB^\bullet или MBOH^\bullet [388]. Таким образом, формирование полувосстановленной формы MB^\bullet на стадии синтеза обусловлено захватом электрона катионом MB^+ , что указывает на образование комплекса с переносом заряда в отсутствие фотовозбуждения гибридного ассоциата.



а: 1 – MB; 2 – КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ 2.0 нм+MB;
 б: 1 – MB 10^{-2} м.д.; 2 – КТ $\text{Ag}_2\text{S}+\text{MB}$ 10^{-2} м.д.; 3 – MB 10^{-1} м.д.; 4 – КТ $\text{Ag}_2\text{S}+\text{MB}$ 10^{-1} м.д.;
 в: 1 – MB 10^{-4} M; 2 – КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$; 3 – КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}+\text{MB}$ 1:2. На врезке спектры поглощения MB и адсорбированных на КТ молекул MB

Рисунок 4.8 – Спектры оптического поглощения отдельных компонентов и гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}+\text{MB}$

Спектры оптического поглощения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих максимумом люминесценции при 900 нм и их гибридных ассоциатов с молекулами метиленового голубого также представлены на рисунке 4.8 б. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$

наблюдается широкая бесструктурная полоса поглощения, длинноволновый край которой в одном случае расположен короче 900 нм. В спектрах поглощения коллоидных растворов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и молекул MB имеется сигнал поглощения от обеих компонент. Так на фоне бесструктурного спектра поглощения квантовых точек появляются две новые спектральные полосы в области от 600 до 750 нм. Положение максимумов этих полос определяли при разложении сложных спектральных контуров на составляющие. На врезке к рисунку 4.8 б результат суммирования спектральных контуров отдельных полос представлен в виде точечных кривых. Из сравнения этого спектра со спектром поглощения водного раствора MB сделан вывод, что две последние полосы обусловлены молекулами MB [343,387]. При этом полоса поглощения с максимумом около 632 нм соответствует димерной форме $[\text{MB}^+]_2$, а полоса с максимумом около 708 нм – мономерной форме MB^+ [256]. Длинноволновый спектральный сдвиг максимумов полос доказывает именно сборку гибридных ассоциатов, поскольку в случае раствора смеси отдельных компонент полосы поглощения молекул MB остались без изменения. Таким образом молекулы MB и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ находятся в непосредственной близости друг от друга практически всегда. Наличие спектрального сдвига при адсорбции, по-видимому, обусловлено некоторой деформацией гетероцикла красителя и перераспределением π -электронной плотности. Также обнаружено, что полосы поглощения MB при адсорбции на КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ оказываются значительно уширены. Для мономеров FWHM увеличивается с 70 нм до 102 нм, а для димеров – с 85 до 145 нм. Уширение спектров поглощения молекул MB при адсорбции обусловлено различающимся ближайшим окружением молекул MB в образце.

Для ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и MB обнаружен длинноволновый сдвиг полосы поглощения мономера MB^+ от 660 к 665 нм (рисунок 4.8 в). Также имеется полоса поглощения димеров $[\text{MB}^+]_2$ с максимумом около 608 нм [256]. Полоса поглощения около 560-570 нм отсутствует, что показывает формирование преимущественно ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}+\text{MB}^+$ (рисунок 4.8, в). Несмотря на различные картины спектральных проявлений гибридной ассоциации КТ Ag_2S с молекулами MB всюду установлено тушение ИК рекомбинационной люминесценции Ag_2S , а также люминесценции MB^+ (рисунок 4.9).

Так, для коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, люминесцирующих вблизи 900 нм,

падение интенсивности люминесценции КТ достигает 25 раз, а МВ – 10 раз. Положение максимума полосы люминесценции красителя и её форма остаются без изменений, несмотря на заметное смещение максимума полосы поглощения при ассоциации. Для остальных типов гибридных ассоциатов также наблюдается падение интенсивности люминесценции компонентов в результате их гибридной ассоциации более чем в 5 раз.

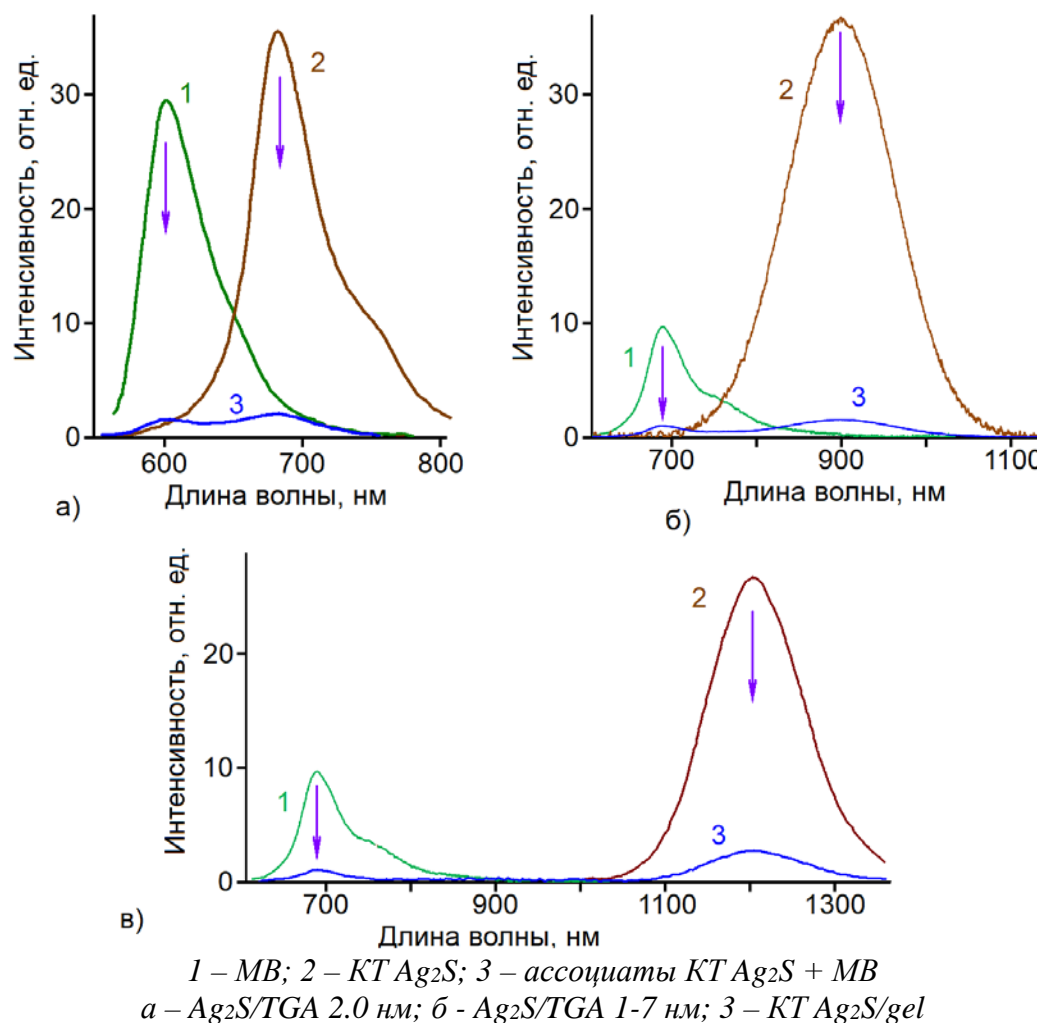


Рисунок 4.9 – Спектры люминесценции гибридных ассоциатов и их компонент

Падение интенсивности люминесценции компонентов при сборке гибридных ассоциатов указывает на обмен электронными возбуждениями. При этом в качестве донора энергии могут выступать только молекулы МВ. Однако, как упоминалось выше, отсутствует разгорание люминесценции КТ Ag_2S , характерное для безызлучательного переноса энергии от молекул МВ к КТ Ag_2S/TGA и Ag_2S/gel . В случае переноса энергии от молекул красителя к коллоидным КТ Ag_2S , как нами было показано ранее в работе [373], наблюдается разгорание люминесценции последних и тушение люминесценции красителя.

Таким образом, преимущественным механизмом обмена электронными возбуждениями является перенос заряда. В таком случае, коллоидные КТ приобретают дополнительный заряд, что способствует Оже-рекомбинации. Это один из процессов, объясняющий мерцание люминесценции в коллоидных КТ. Считается, что заряженные КТ не люминесцируют, например [389,390].

Обратимся к экспериментальным данным затухания люминесценции. Кривые затухания люминесценции, записанные в области 650-700 нм свечения молекул MB^+ для различных ассоциатов, представлены на рисунке 4.10. Видно, что смешивание молекул красителя с коллоидными КТ Ag_2S/TGA , люминесцирующих в области 900 нм, а также при смешивании в желатине с коллоидными КТ Ag_2S/gel практически не вызывают изменения скорости затухания люминесценции. Применение деконволюции для наблюдающихся кривых затухания люминесценции с экспериментально измеренным

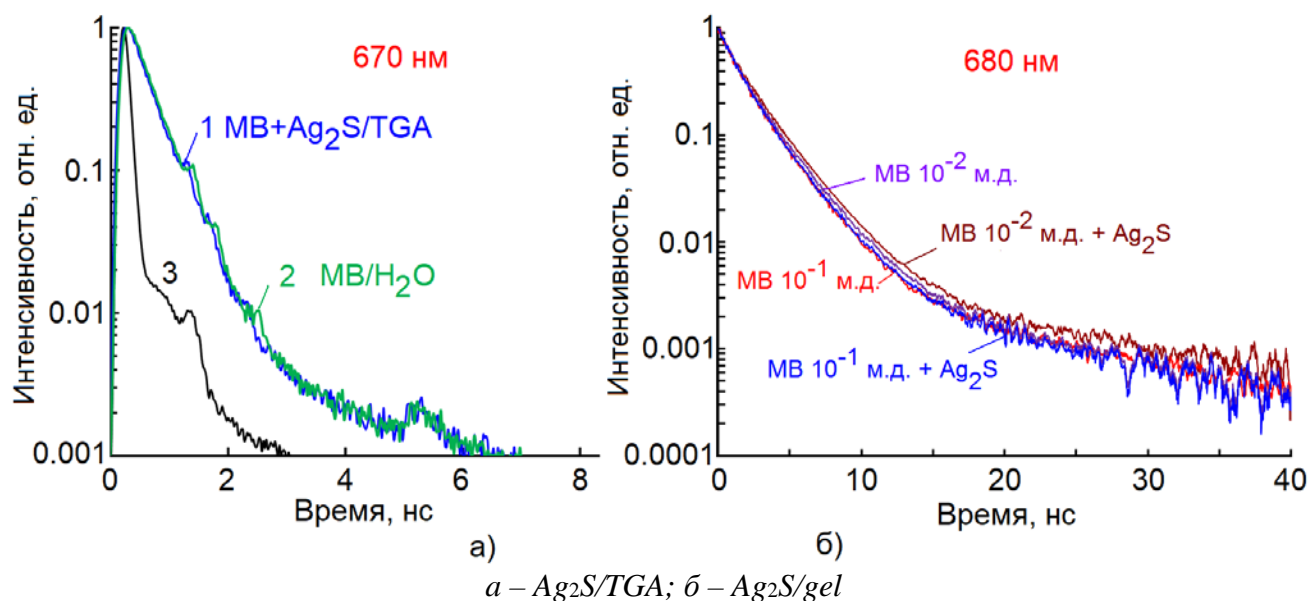


Рисунок 4.10 – Кривые затухания люминесценции свободных молекул MB и в ассоциатах с коллоидными КТ Ag_2S

инструментальным откликом аппаратуры (IRF) позволило определить время жизни люминесценции для раствора MB^+ , MB^+ в желатине и в гибридных ассоциатах с коллоидными КТ. Для водного раствора среднее время жизни люминесценции свободного и ассоциированного красителя оказались равными соответственно 0.33 и 0.32 нс, что с учётом точности эксперимента не отличается. Для молекул MB^+ в желатине и в ассоциатах с КТ Ag_2S/gel время жизни люминесценции оказалось около 1.7-1.8 нс. Рост времени жизни люминесценции

молекул MB при переходе к желатине неудивительно. Для красителей известно, что при адсорбции на интерфейсе кристаллов или при внедрении в полимер, благодаря жёсткому закреплению каркаса молекулы красителя, уменьшается скорость безызлучательных переходов и возрастает время жизни люминесценции. Обнаруженное нами ранее отсутствие смещения максимума полосы люминесценции MB⁺ при гибридной ассоциации в таком случае легко понять. Люминесцируют только те молекулы MB⁺, которые не присоединились к КТ. Однако доля таких молекул крайне невелика.

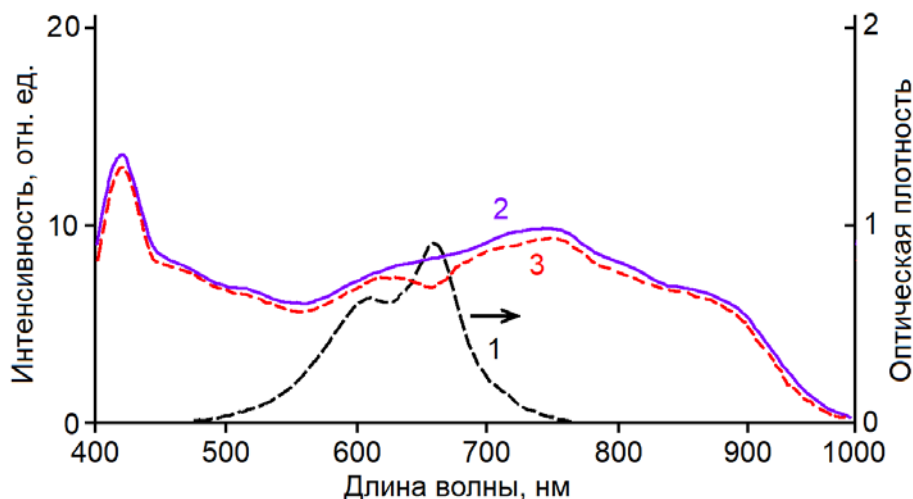
В случае гибридной ассоциации КТ Ag₂S/gel+MB и КТ Ag₂S/TGA+MB кинетика затухания люминесценции MB не изменяется. Постоянство среднего времени жизни люминесценции красителя MB при гибридной ассоциации с КТ Ag₂S указывает на отсутствие резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения и свидетельствуют о фотопереносе заряда [256]. При этом в одном случае удается обеспечить условия для темнового восстановления MB⁺ до MB[•]. Это происходит в ассоциатах с КТ Ag₂S/TGA, обладающих экситонной люминесценцией, что, по-видимому, вызвано высокой степенью пассивации интерфейсов КТ и низкой концентрацией структурных дефектов, эффективно акцептирующих заряды от адсорбированных молекул красителя. Однако механизм и последовательность этапов переноса носителей заряда остаются не выясненными.

В спектрах возбуждения люминесценции гибридных ассоциатов КТ Ag₂S/gel+MB и Ag₂S/TGA+MB не обнаружены дополнительные полосы возбуждения ИК люминесценции (рисунок 4.11). Более того, обнаружен некоторый провал в спектре возбуждения ИК люминесценции коллоидных КТ Ag₂S, совпадающий со спектром поглощения адсорбированных молекул MB.

4.2.2 Время-разрешённые спектральные исследования гибридных ассоциатов КТ Ag₂S и красителя MB [256,377]

Экспериментальное обоснование механизма и последовательности передачи возбуждения в гибридных ассоциатах КТ Ag₂S/TGA+MB выполняли методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения. Все наблюдаемые полосы поглощения и просветления для гибридных ассоциатов КТ

$\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}+\text{MB}$ формируются за субпикосекундные времена. Это важно, поскольку в таком случае оба компонента ассоциатов возбуждаются излучением накачки. Интерпретацию спектров наведенного поглощения осуществляли с привлечением данных о стационарных спектрах поглощения как гибридных ассоциатов, так и их компонентов.



1 – спектр поглощения ассоциированных молекул MB; 2 – спектр возбуждения ИК люминесценции КТ Ag_2S ; 3 – спектр возбуждения ИК люминесценции КТ Ag_2S в гибридных ассоциатах с молекулами MB

Рисунок 4.11 – Спектры возбуждения люминесценции КТ Ag_2S в присутствии молекул MB

Для накачки использовали вторую гармонику Ti-сапфирового лазера, а в качестве пробного излучения – фемтосекундный континуум, генерируемый первой гармоникой титан-сапфирового лазера в кювете с H_2O . Зондирование исследуемых объектов после возбуждения осуществляли в спектральном диапазоне 500-1000 нм. В области вблизи основной гармоники титан-сапфирового лазера (около 800 нм) из-за высокой интенсивности в фемтосекундном континууме запись спектров наведённого поглощения не осуществлялась. Диапазон изменения задержек пробного луча составлял от – 0.5 до 200 пс.

На рисунке 4.12 представлены спектры наведённого поглощения для гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}+\text{MB}$. Они сравнивались со спектрами чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Зависимости даны для времени задержки пробного импульса 0.5, 5 и 40 пс после импульса накачки. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, выступающих в качестве образца сравнения, в нестационарном спектре для времени 0.5 пс, формируется широкая бесструктурная полоса наведённого поглощения во всей спектральной области, которая постепенно распадается, не изменяя своей формы.

В свою очередь, уровень начального поглощения образца КТ восстанавливается. Для массивных кристаллов полупроводников бесструктурный спектр наведённого поглощения, интенсивность которого увеличивается с ростом длины волны, обусловлен поглощением свободными носителями заряда и возбуждением их внутри зоны проводимости. Для случая КТ такое объяснение наблюдающегося сигнала сомнительно, поскольку вместо непрерывной зоны проводимости наблюдается дискретный энергетический спектр электронов. В таком случае, в наведённом поглощении должны наблюдаться полосы, обусловленные переходами между этими дискретными уровнями. Однако такие полосы отсутствуют. Поэтому наиболее реалистичной причиной наблюдаемой бесструктурной полосы в спектре наведённого поглощения является примесное поглощение собственными дефектами КТ. Следует отметить также, что большая дисперсия КТ в образце может также приводить к отсутствию структуры в спектре наведённого поглощения.

В нестационарных спектрах гибридных ассоциатов на фоне сигнала чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ наблюдаются полосы наведенного обесцвечивания. Для анализа этих полос осуществлено разложение на три составляющие, с максимумами около 580 нм, 630 нм и 710 нм (например, для времени задержки 0.5 пс рисунок 4.12). Длинноволновая полоса просветления хорошо спектрально разрешена и совпадает по положению максимума с пиком полосы поглощения мономеров MB^+ , взаимодействующих с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Эта полоса просветления практически полностью исчезает за 40 пс. То есть, спустя 40 пс, связанные с коллоидными КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ молекулы MB^+ возвращаются в основное состояние и начальный уровень поглощения восстанавливается.

Вторая полоса с максимумом вблизи 580 нм также формируется за субпикосекундное время и распадается значительно медленнее. Эта полоса содержит слабо различимую особенность в области 630 нм, которая к 40 пс также исчезает. Особенность в области 630 нм совпадает по положению с поглощением связанными с КТ димерами $[\text{MB}^+]_2$, и может быть соотнесена с ними.

Более интенсивный пик при 580 нм не имеет однозначной интерпретации. Одной из причин её возникновения является поглощение Н-агрегатами красителя. В спектральной области от 500 нм до 600 нм в спектрах стационарного поглощения присутствует оптическая плотность. Ранее в работе [254]

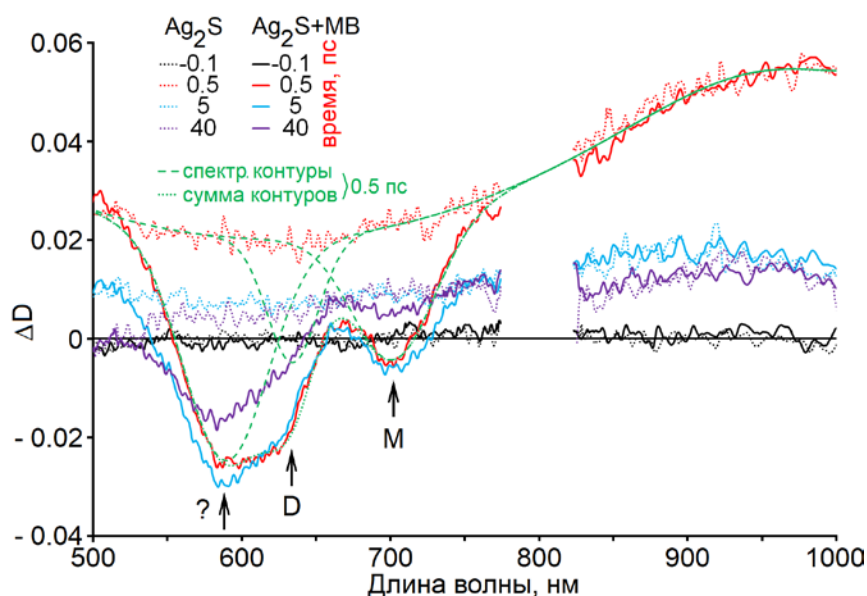


Рисунок 4.12 – Спектры наведённого поглощения коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}+\text{MB}$ для времени задержки пробного импульса -0.1, 0.5, 5 и 40 пс

предположено, что коротковолновая полоса в области 565 нм связана с MB-OH^{\bullet} .

Необходимо отметить, что сигналы наведённого поглощения для гибридных ассоциатов и чистых КТ совпадают там, где отсутствуют полосы поглощения красителя. Таким образом, сигнал от КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ при сборке гибридных ассоциатов практически не меняется, а информативной областью является участок спектра вблизи полос просветления красителя.

Поскольку для спектрального диапазона 500-750 нм сигнал обусловлен как полосой наведённого поглощения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, так и полосами просветления красителя, то для построения кривых восстановления поглощения для каждого времени задержки пробного импульса осуществляли вычитание из мгновенного спектра ассоциатов мгновенный спектр КТ. Результат представлен на рисунке 4.13. Также здесь представлены данные о динамике восстановления поглощения в полосах мономеров и димеров водного раствора красителя. Подробно эволюция спектров наведённого поглощения для водного раствора MB рассмотрена нами в главе 3, и опубликована в работе [254]. Показано, что возбуждённый димер $[\text{MB}^+]_2$ релаксирует в основное состояние на временной шкале 40 пс. Мономер MB^+ после возбуждения переходит в триплетное состояние, из-за чего поглощение в полосе при 665 нм к 200 пс практически не восстанавливается, но формируется широкая полоса триплет-триплетного поглощения хорошо заметная в длинноволновой области за 750 нм [343].

Отметим ключевые закономерности. Во-первых, сигнал просветления для мономеров MB^+ , ассоциированных с КТ, распадается значительно быстрее, чем аналогичный сигнал для водного раствора MB^+ (рисунок 4.13 а). Сплошными кривыми представлены аппроксимирующие функции в виде:

$$\Delta D = (1 - \exp[-t/0.2]) \cdot \sum a_i \cdot \exp[-t/\tau_i]. \quad (4.5)$$

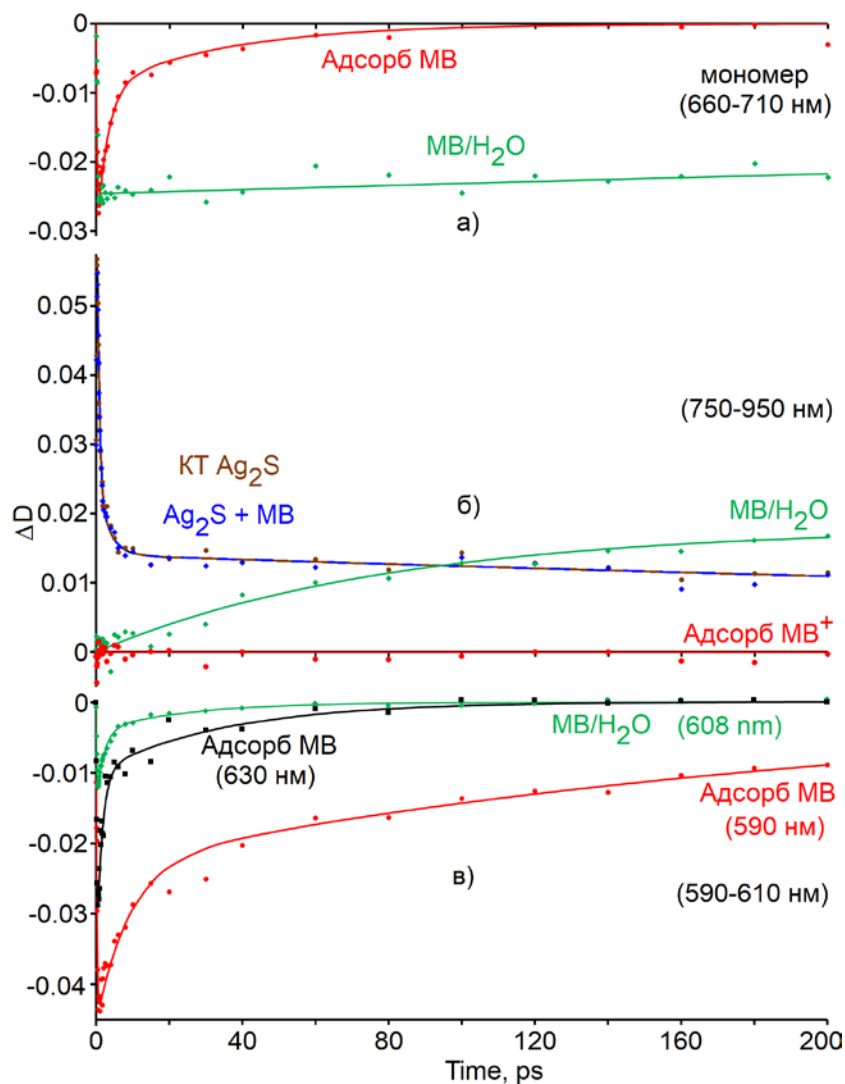


Рисунок 4.13 – Динамика распада наведённого поглощения и просветления для гибридных ассоциатов КТ $Ag_2S/TGA+MB$

Для водного раствора MB это $\Delta D_{660} = -0.246 \cdot (1 - \exp[-t/0.2]) \cdot \exp[-t/2000]$, где множитель $(1 - \exp[-t/0.2])$ отвечает за нарастание сигнала, обусловленное временным разрешением установки в 230 фс, а $\tau_{665} = 2000$ пс – время восстановления поглощения MB^+ . При этом формируется полоса триплет-триплетного поглощения молекул MB в растворе, наблюдаемая в области 750-950 нм. Для адсорбированного MB^+ : $\Delta D_{708} = -(1 - \exp[-t/0.2]) \cdot (0.022 \cdot \exp[-t/3] + 0.00945 \cdot \exp[-t/35])$. Среднее время распада сигнала равно 12.6 пс.

Во-вторых, сигнал наведённого поглощения от триплетного состояния для связанного с КТ мономера MB^+ в области 750-950 нм (рисунки 4.12 и 4.13) не возникает. Для каждого момента времени он численно равен разности сигнала от гибридного ассоциата КТ $Ag_2S/TGA+MB$ и КТ Ag_2S/TGA в области 750-950 нм, которые также представлены на рисунке 4.13.

В-третьих, динамика восстановления поглощения димеров $[MB^+]_2$ адсорбированных (пик около 630 нм) и в водном растворе имеет сложный закон. Среднее время восстановления поглощения оказалось равным 10 и 9 пс, соответственно.

Главный экспериментальный факт, обнаруженный методикой спектров наведённого поглощения, заключается в ускорении восстановления поглощения мономеров MB^+ при ассоциации с КТ Ag_2S/TGA . При этом отсутствует сигнал поглощения триплетов MB^+ . Ускорение распада фотовозбуждённых мономеров MB^+ указывает на перенос энергии или носителя заряда от молекул красителя. Учитывая, что при ассоциации наблюдается тушение люминесценции, как MB , так и КТ Ag_2S/TGA , можно сделать вывод о переносе заряда. Поскольку мономеры MB^+ быстро возвращаются в основное состояние (восстанавливается поглощение), то от молекул MB^+ переносится как электрон с LUMO уровня к КТ, так и дырка с HOMO уровня красителя (рисунок 4.14), поскольку при переносе одного из носителей заряда из-за изменения зарядовой формы красителя поглощение мономерами не восстанавливалось бы.

Скорость переноса носителей заряда оценивали, исходя из данных о среднем времени распада возбуждения для мономеров MB^+ в ассоциате и в водном растворе. Скорость переноса заряда будет

$$k_{CT} = 1/\tau_{708} - 1/\tau_{665} \quad (4.6)$$

равна $k_{CT} = 7.9 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Полученное значение константы переноса значительно превосходит инструментальный отклик аппаратуры для метода время-коррелированного счета фотонов, благодаря чему при исследовании затухания люминесценции молекул MB^+ в воде и сопряжённых с КТ Ag_2S/TGA не наблюдалось изменения среднего времени жизни люминесценции.

Детализацию элементарных процессов переноса носителей заряда осуществляли, используя данные о взаимном расположении энергетических уровней HOMO, LUMO красителя MB и квантово-размерных состояний КТ Ag_2S .

На рисунке 4.14 предложена схема уровней, участвующих в процессе переноса заряда. При её составлении учтено, что потенциал ионизации монокристалла Ag_2S составляет 5.25 эВ. Из-за квантово-размерного эффекта уровни энергии в “валентной зоне” понижаются на 0.4-0.5 эВ. Тогда электрон от фотовозбуждённого красителя переносится к КТ. КТ приобретает заряд и электрон безызлучательно релаксирует в “валентную зону” КТ, откуда переносится обратно на краситель. Ключевую роль в безызлучательной релаксации электрона в КТ играют, по-видимому, процессы Оже-рекомбинации с участием этого избыточного заряда [228].

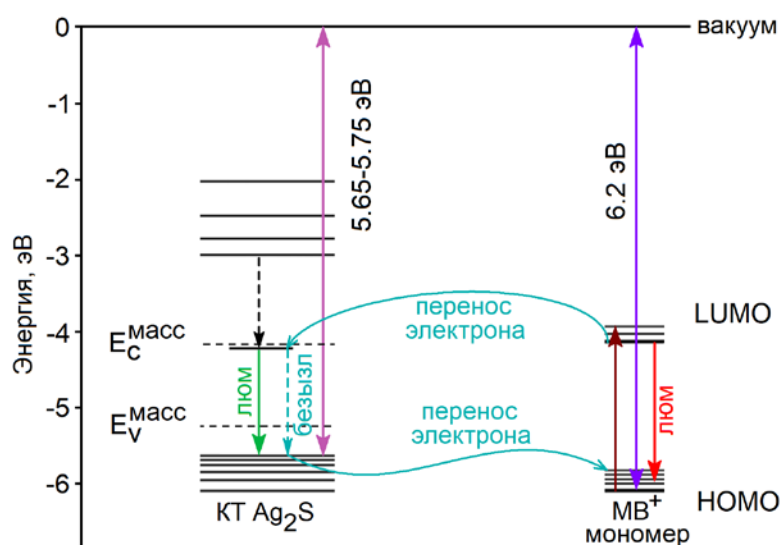
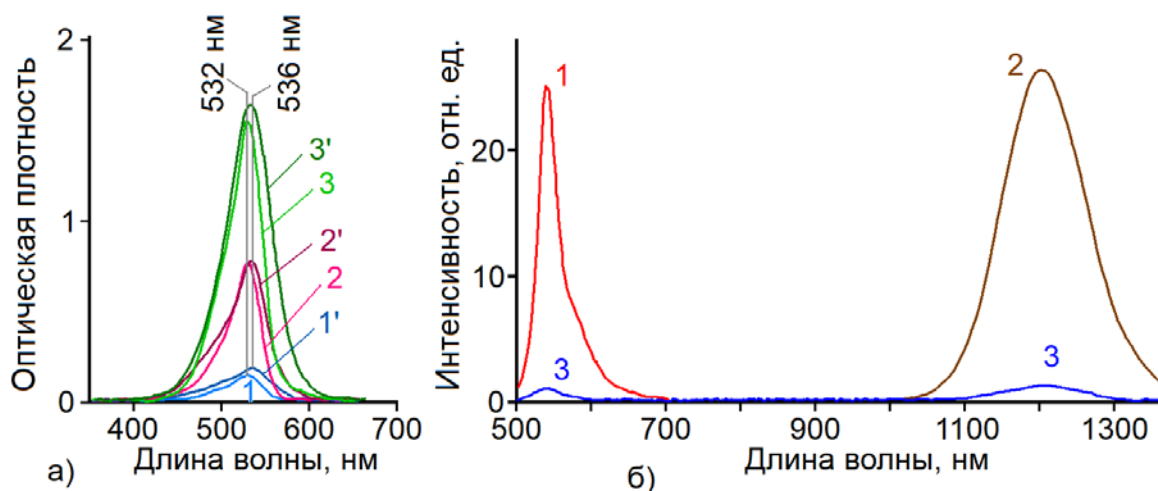


Рисунок 4.14 – Схема уровней и процессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ Ag_2S и молекул МВ

Несмотря на временное разрешение методики наведённого поглощения, определяющееся длительностью лазерного импульса, обнаруженное ускорение восстановления поглощения мономеров MB^+ при ассоциации с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, а также вывод о механизме переноса возбуждения требуют привлечения экспериментальных данных о сильном тушении молекул красителя, КТ и постоянстве среднего времени жизни люминесценции компонентов при гибридной ассоциации. Эти особенности позволяют однозначно установить детали процесса обмена возбуждением в гибридных ассоциатах коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и молекул метиленового голубого [256].

4.2.3 Люминесценция гибридных ассоциатов КТ Ag₂S и молекул эритрозина [376]

При формировании смесей молекул красителя эритрозина (Ery) с КТ Ag₂S/gel наблюдали незначительный длинноволновый сдвиг максимума полосы поглощения мономера Ery от 532 нм к 536 нм, а также увеличение полуширины (рисунок 4.15 а), что является проявлением взаимодействия компонентов при гибридной ассоциации [376].

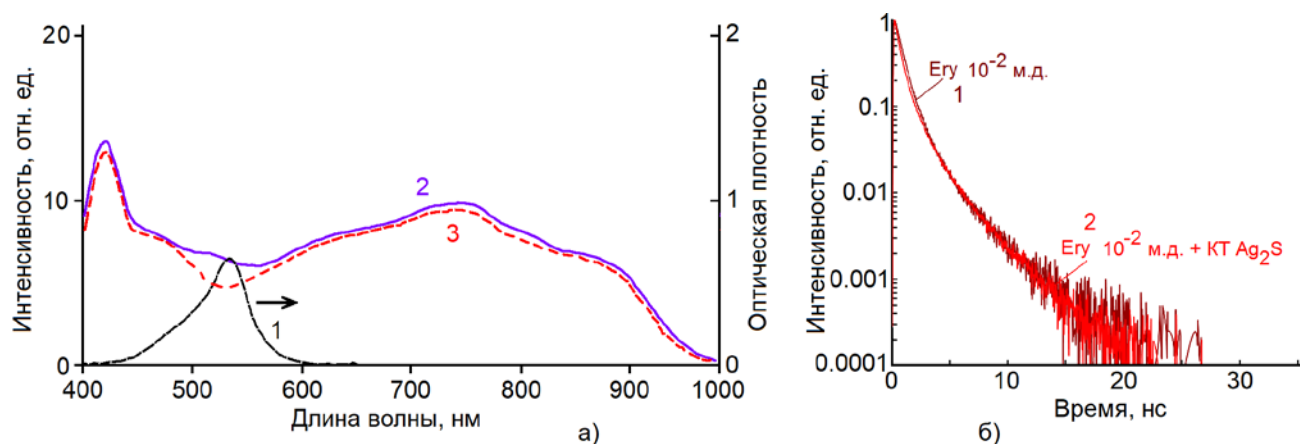


а: 1 – Ery в желатине 10⁻³ м.д.; 2 – Ery в желатине 10⁻² м.д.; 3 – Ery в желатине 10⁻¹ м.д.; и ассоциированных с КТ Ag₂S/gel: 1' – 10⁻³ м.д.; 2' – 10⁻² м.д.; 3' – 10⁻¹ м.д.;
б: 1 – Ery в желатине 10⁻¹ м.д.; 2 – КТ Ag₂S/gel; 3 – ассоциаты КТ Ag₂S/gel+Ery 10⁻¹ м.д.

Рисунок 4.15 – Спектры поглощения молекул Ery, ассоциированных с КТ Ag₂S/gel и спектры люминесценции КТ Ag₂S/gel, Ery и ассоциатов КТ Ag₂S/gel+Ery

Гибридная ассоциация коллоидных КТ Ag₂S/TGA с молекулами Ery спектрально никак не проявляется, что, по-видимому, связано с ее затруднением, поскольку молекулы TGA образуют на интерфейсах КТ Ag₂S оболочку из карбоксильных групп (COO⁻), которые также входят в состав Ery (при pH ≤ 7). Это обстоятельство препятствует сборке гибридных ассоциатов.

Для образцов Ag₂S/gel и Ery при смешивании наблюдалось сильное тушение ИК рекомбинационного свечения КТ Ag₂S/gel (рисунок 4.15). Рост концентрации Ery до 10⁻¹ м.д. обеспечивал практически полное тушение ИК люминесценции КТ Ag₂S/gel (рисунок 4.15 б). Одновременно наблюдалась заметное тушение флуоресценции молекул красителя [376].



а: 1 – спектр поглощения Ery в ассоциате с КТ Ag₂S/gel; 2 – спектр возбуждения ИК рекомбинационной люминесценции КТ Ag₂S/gel; 3 – спектр возбуждения ИК рекомбинационной люминесценции ассоциатов КТ Ag₂S/gel+Ery
б: 1 – кривая затухания люминесценции Ery в желатине; 2 – кривая затухания люминесценции Ery в ассоциате с КТ Ag₂S/gel

Рисунок 4.16 – Спектры возбуждения ИК рекомбинационной люминесценции КТ Ag₂S/gel и кривые затухания люминесценции молекул Ery в желатине и с КТ Ag₂S/gel

В спектрах возбуждения люминесценции образцов КТ Ag₂S/gel+Ery в отличие от гибридных ассоциатов с молекулами ТН отсутствуют дополнительные области возбуждения ИК люминесценции КТ Ag₂S/gel (рисунок 3.16 а) [376]. Обнаружено некоторое уменьшение эффективности возбуждения ИК люминесценции КТ в спектральной области поглощения молекул Ery. Кинетика затухания люминесценции молекул Ery в результате гибридной ассоциации оставалась без изменений [376].

4.3 Краткое обсуждение полученных результатов [372-378]

Ключевой закономерностью (п.п.4.1 и 4.2) является усиление ИК рекомбинационной люминесценции КТ Ag₂S при одновременном тушении флуоресценции красителей DEC и ТН, а также тушение люминесценции КТ Ag₂S с одновременным тушением люминесценции красителей МВ и Ery, определяемое обменом возбуждениями в гибридных ассоциатах [376]. Рассмотренные ситуации демонстрируют возможности для управления интенсивностью фотолюминесценции КТ Ag₂S (2-3 нм) в пределах 1-2 порядков величины в случае их гибридной ассоциации с молекулами указанных органических красителей. В свою очередь, оказывается возможным создание органо-

неорганических гибридных наноструктур. Формирование гибридных ассоциатов КТ Ag₂S с мономерами красителей ТН и цис- J-агрегатами красителя DEC сенсбилизируют рекомбинационную люминесценцию КТ Ag₂S к области поглощения красителей, увеличивая интенсивность в 10-15 раз. Ассоциация с мономерами, димерами и H-агрегатами МВ и мономерами Егу, наоборот, приводит к блокировке ИК люминесценции в 10-40 раз.

При этом управление положением полосы люминесценции КТ Ag₂S за счет размерного эффекта дает возможности для изменения направления резонансного безызлучательного переноса энергии между компонентами гибридных ассоциатов КТ Ag₂S с молекулами ТН. Гибридная ассоциация КТ Ag₂S/TGA (1.8 нм) с молекулами ТН приводит к тушению люминесценции КТ в полосе свечения с максимумом при 630 нм с одновременным сокращением времени жизни люминесценции от 13.7 нс до 6.5 нс. Сделан вывод о том, что сокращение времени жизни люминесценции вызвано резонансным безызлучательным переносом энергии между компонентами ассоциатов. Оценка эффективности переноса энергии для этих ассоциатов составила 0.5. Увеличение среднего размера КТ приводит к изменению направления переноса энергии между компонентами ассоциатов. Для ассоциатов молекул ТН⁺ с КТ Ag₂S/TGA (5.5 нм), максимум полосы люминесценции которых расположен при 950 нм, приводит к тушению люминесценции ТН и сокращению времени жизни люминесценции от 0.43 нс до 0.3 нс. Оценка эффективности переноса энергии для этих ассоциатов дала величину около 0.3.

В случае гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag₂S/gel с молекулами ТН также достигнута эффективная фотосенсибилизация ИК люминесценции КТ (1200 нм). Она также происходит за счет резонансного безызлучательного переноса энергии от молекулы красителя к центру рекомбинационной ИК люминесценции КТ. Эффективность переноса энергии составила 0.29-0.41.

Для ассоциатов КТ Ag₂S/gel+ТН и КТ Ag₂S/TGA (размер 1.8 нм и люминесценция при 950 нм)+ТН найдены значения параметра β функции Кольрауша (4.4). Они составили величину 0.5, что доказывает индуктивно-резонансный диполь-дипольный фёрстеровский механизм безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (FRET) в исследуемой системе.

Гибридная ассоциация КТ Ag_2S с молекулами МВ, энергетические состояния которых расположены таким образом, что возможен фотоперенос носителей заряда, приводит к сильному тушению люминесценции обоих компонентов ассоциатов. Фемтосекундная динамика нестационарных спектров демонстрирует для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 нм) бесструктурную полосу наведённого поглощения в области от 500 до 900 нм, формирующуюся за сотни фемтосекунд и распадающуюся за времена более 200 пс. При этом отсутствует полоса наведённого просветления, обусловленная экситоном, что обусловлено высокой скоростью захвата носителей заряда на центры рекомбинационной люминесценции. При гибридной ассоциации КТ Ag_2S с мономерами MB^+ наблюдается ускорение восстановления поглощения последних от 2 нс до 12 пс.

Динамика восстановления поглощения димеров МВ, адсорбированных (пик около 630 нм) на КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и в водном растворе, имеет сложный закон и среднее время восстановления поглощения оказалось равным 10 и 9 пс соответственно. Сигнал наведённого поглощения от триплетного состояния мономеров для ассоциированного МВ с КТ Ag_2S в области 750-950 отсутствует. Полоса просветления с максимумом вблизи 580 нм, связанная с восстановленной гидролизованной формой красителя (MBOH^*) также формируется за субпикосекундное время и имеет время жизни около 100 пс. На основании тушения люминесценции, как MB^+ , так и КТ Ag_2S в рассматриваемой ситуации сделан вывод о переносе заряда, сопровождаемом быстрым возвращением МВ в основное состояние (восстанавливается поглощение). Сделано предположение о переносе электрона с LUMO уровня на уровень центра люминесценции КТ и обратно из “валентной зоны КТ” на уровень НОМО молекулы МВ.

Установленные закономерности гибридной ассоциации КТ Ag_2S с молекулами тиазиновых, ксантеновых и полиметиновых красителей, найденные спектральные и кинетические проявления обмена электронными возбуждениями между их компонентами, существенно дополняют и расширяют крайне малый перечень работ в этом направлении. Подобные исследования выполнены для комплексов КТ Ag_2S и биомолекул, таких как бычий сывороточный альбумин, антитела, производные хитозана, белки и т.п. [125,180,370,371]. Полученные доказательства резонансного переноса энергии электронного возбуждения от тионина к КТ Ag_2S находятся в согласии с аналогичными заключениями авторов

работы [391]. Однако тот факт, что резонансный перенос происходит от красителя непосредственно к центру рекомбинационной люминесценции, сохраняет полную оригинальность данного результата, особенно, при отсутствии аналогичных исследований непосредственно для КТ Ag_2S .

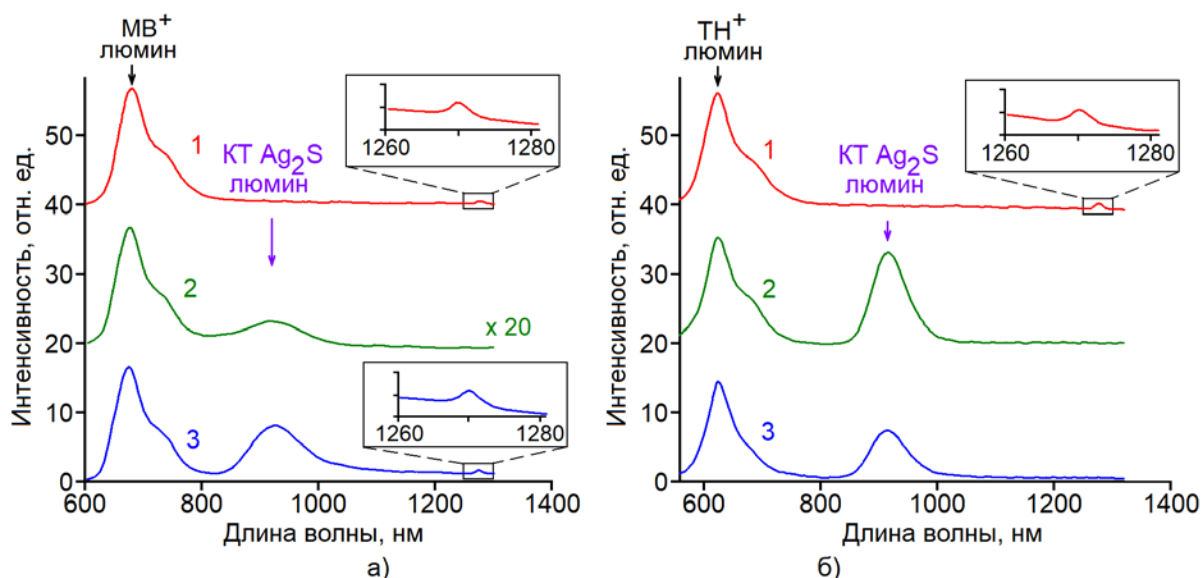
Обратим внимание еще на одну важную особенность, связанную с фотофизикой и фотохимией гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag_2S и молекул тиазиновых красителей (МВ и ТН). Центральным вопросом, ответ на который необходим для развития приложений, связанных с применением гибридных ассоциатов в фотодинамической терапии, состоит в том, способствует или нет повышению эффективности фотосенсибилизации синглетного кислорода молекулами красителей МВ и ТН гибридная ассоциация с КТ Ag_2S . Достоинство КТ Ag_2S состоит в возможности одновременной ИК люминесцентной визуализации областей воздействия, в которых происходит фотосенсибилизация синглетного кислорода [377]. Однако спектральное доказательство продуцирования синглетного кислорода по его люминесценции в области 1270 нм из-за перекрытия с полосой ИК рекомбинационной люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ (1100-1300 нм) невозможно [377]. Эту проблему удастся решить при изменении пассиватора интерфейсов КТ на TGA, что определяет сдвиг пика свечения КТ Ag_2S от 1205 нм к 900-950 нм и 620-630 нм для близких по размеру КТ Ag_2S [377].

Оказалось, что ни один из исследуемых образцов КТ Ag_2S не фотосенсибилизирует образование синглетного кислорода в отсутствие красителей. Молекулы МВ и ТН, наоборот, сенсибилизируют образование синглетного кислорода при фотовозбуждении в областях 620-680 нм и 600-630 нм, соответственно, в случае этанольного и водно-этанольного растворов (рисунок 4.17). Фосфоресценция синглетного кислорода на длине волны 1270 нм не проявляется в присутствии димеров и Н-агрегатов молекул МВ и ТН.

Анализ спектров свечения образцов гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ с молекулами МВ и ТН показал также отсутствие полосы свечения синглетного кислорода (1270 нм) (рисунок 4.17, кривые 2).

Как показано выше, в ассоциатах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}+\text{МВ}$ происходит перенос носителей заряда между компонентами и восстановление красителя до МВ^{\bullet} . По этой причине вероятно отсутствие фосфоресценции синглетного кислорода. Для подтверждения этого предположения изменяли расстояние между молекулами

МВ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. В случае пространственного разделения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и МВ слоем желатины обнаружено, что краситель остается в виде катиона MB^+ [377]. При этом обнаруживается флуоресценция мономеров MB^+ и ИК люминесценция КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (рисунок 4.17 а, кривая 3). Для таких образцов наблюдали фосфоресценцию синглетного кислорода. Этот эксперимент позволяет сформулировать схему процесса фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}+\text{MB}$ (рисунок 4.18).



а) МВ: 1 – 50% водно-этанольный раствор; 2 – ассоциаты с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$; 3 – ассоциаты с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и добавленной желатиной до сборки ассоциатов;
 б) ТН: 1 – 50% водно-этанольный раствор; 2 – ассоциаты с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$; 3 – ассоциаты с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и добавленной желатиной до сборки ассоциатов;

Рисунок 4.17 – Спектры люминесценции гибридных ассоциатов при возбуждении из области 600-650 нм

Для гибридных ассоциатов КТ Ag_2S с молекулами МВ и ТН, несмотря на сходство в строении красителей и принадлежность их одному ряду тиазиновых красителей процесс фотовозбуждения системы, обмена электронными возбуждениями и их последующий распад происходят существенно по-разному. Основная причина этого заключается в различном взаимном расположении уровней энергии НОМО красителей и заполненных электронами состояний в КТ. Для красителя МВ потенциал фотоионизации составляет 6.1-6.2 эВ, тогда как у КТ Ag_2S это значение не превышает 5.7-5.8 эВ. В случае красителя ТН значение энергии фотоионизации составляет около 5.6-5.5 эВ. Соответственно фотовозбуждение гибридных ассоциатов светом из диапазона 550-600 нм приводит к фотовозбуждению красителей, и в меньшей степени КТ.

Возбужденные молекулы ТН могут как люминесцировать, так и участвовать в FRET с эффективностью 0.3-0.4. При этом акцептором возбуждения является центр рекомбинационной люминесценции, для которого характерна широкая полоса возбуждения за счет переходов из заполненных электронами состояний КТ на уровни центров люминесценции. Поэтому проблема настройки резонанса решается достаточно легко. Однако возможно изменить направление переноса энергии электронного возбуждения за счет размерного эффекта и смещения полосы люминесценции КТ к 620-660 нм. Для ассоциатов КТ Ag₂S/TGA и молекул ТН фосфоресценция молекул синглетного кислорода в случае разделения компонентов обнаружена не была, что указывает на низкую эффективность такого типа сенсibilизаторов. Сделан вывод о сильной конкуренции FRET от синглетного возбужденного состояния ТН к центрам рекомбинационной люминесценции КТ Ag₂S/TGA и процесса фотосенсибилизации синглетного кислорода.

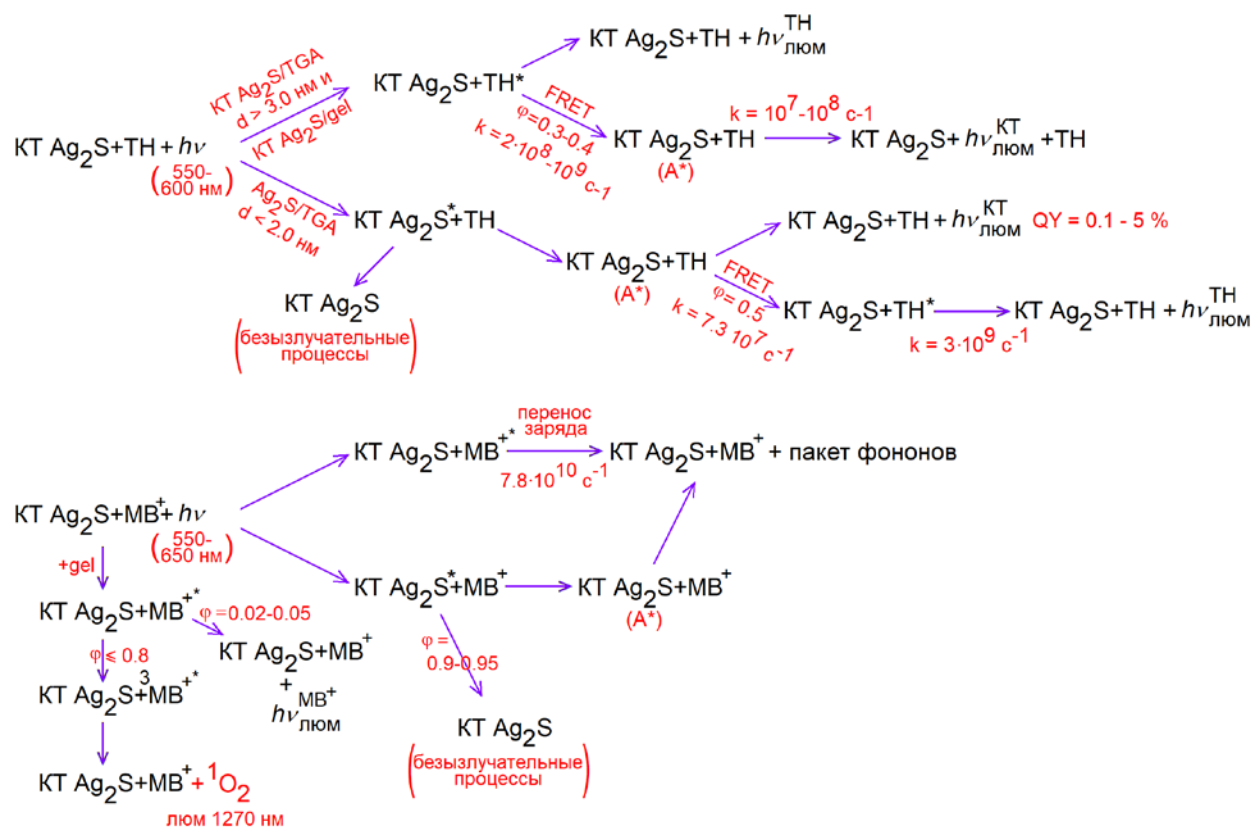


Рисунок 4.18 – Эмпирические схемы фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ Ag₂S, молекул МВ или ТН

Эффективность резонансного безызлучательного переноса энергии в этом случае составляет 0.5. В случае ассоциатов КТ Ag₂S с молекулами МВ обнаружен перенос заряда. Следствием этого эффекта является сильное тушение

люминесценции обоих компонентов. Важной обнаруженной методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения особенностью процесса переноса заряда является участие в нём уровней дефектов, в частности, уровней центров рекомбинационной люминесценции.

ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЁРТОЙ ГЛАВЕ

1. Выполнено экспериментальное обоснование Фёрстеровского диполь-дипольного резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекул тионина к центрам рекомбинационной люминесценции в коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ или $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, происходящего с эффективностью 0.3-0.4. При этом продемонстрирована возможность увеличения интенсивности ИК люминесценции КТ за счет этого процесса.
2. Обнаружено, что люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag_2S с молекулами карбоцианинового красителя DEC определяется процессами безызлучательного переноса энергии между компонентами ассоциатов. При этом донором энергии являются цис- J-агрегаты DEC, формирующиеся исключительно на интерфейсах коллоидных КТ Ag_2S , что сопровождается тушением люминесценции цис- J-агрегатов DEC, разгоранием люминесценции КТ Ag_2S при фотовозбуждении из области поглощения цис- J-агрегатов DEC.
3. Обнаружено одновременное тушение люминесценции КТ Ag_2S и молекул метиленового голубого и эритрозина при их гибридной ассоциации, которое связано с процессами фотопереноса заряда между компонентами ассоциатов. При этом перенос электрона от фотовозбуждённых молекул МВ к локализованным состояниям КТ Ag_2S , безызлучательная релаксация и обратный перенос электрона на основное состояние МВ происходит за время около 12 пс.
4. Показана возможность продуцирования синглетного кислорода, сопровождающегося люминесценцией в области 1270 нм, гибридными ассоциатами коллоидных КТ Ag_2S с молекулами МВ при пространственном разделении компонентов, что, препятствует фотопереносу носителей заряда и эффективному безызлучательному распаду фотовозбуждений.

ГЛАВА 5 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS и $Zn_xCd_{1-x}S$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ И МАРГАНЦА, А ТАКЖЕ ПОСТРОЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ С МОЛЕКУЛАМИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО [392-394]

В последние десятилетия возрастает научный и практический интерес к различным полупроводникам, керамикам и диэлектрикам, легированным редкоземельными элементами и ионами переходных металлов [393]. Такие среды используются в качестве твердотельных лазеров, волоконных усилителей [395], биометок [396], солнечных элементов [397], и других оптоэлектронных устройств [398]. Легированные переходными металлами КТ соединений $A_{II}B_{VI}$ перспективны для устройств спинтроники, благодаря уникальным магнитооптическим свойствам [399]. В свою очередь, для разнообразных световых применений принципиальным является высокий квантовый выход свечения легирующей КТ примеси [11,400-402]. По мере развития технологий получения полупроводниковых КТ возникает вопрос о возможности их легирования ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), чьи абсорбционные и люминесцентные свойства проявляют размерную зависимость. В таких объектах возможна не только аддитивность свойств КТ, для которых характерна как размерная зависимость параметров абсорбционных и люминесцентных полос, так и редкоземельных ионов, часть переходов в которых имеет высокий квантовый выход, но и возникновение новых “гибридных” свойств [393]. Вероятно также увеличение квантового выхода люминесценции в РЗЭ для переходов, не обладающих этим свойством в свободном состоянии. Принципиальное значение для успешного применения таких систем заключается в знании механизмов формирования, переноса и деградации возбуждений на состояниях КТ и внедренного в неё иона европия. Зачастую выводы о способе возбуждения ионов европия основываются только на стационарных спектрах возбуждения люминесценции. Отсутствуют подробные исследования кинетики затухания люминесценции [402,403]. Остаются неясными механизмы возникновения люминесценции ионов редких земель при возбуждении КТ, механизмы взаимодействия центров излучательной рекомбинации и редкоземельных ионов.

Особое место среди подобного рода легирующей примеси из числа РЗЭ

занимают ионы Eu^{3+} . Для них характерны узкие пики люминесценции в красной области (вблизи 615 нм) [395,402,403], а также магнитный отклик [404]. В настоящее время выяснение условий для встраивания ионов Eu^{3+} в КТ и механизма возбуждения их интенсивной люминесценции составляют серьезную фундаментальную проблему [405-407]. Внутри этой проблемы имеется отдельный вопрос о взаимодействии центров рекомбинационной люминесценции КТ и легирующих ионов Eu^{3+} [393]. Предполагается, например, перенос электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции нанокристаллов ZnO к ионам Eu^{3+} [403]. Необходимо учитывать также вероятность переноса носителей заряда от фотовозбужденной матрицы к редкоземельному иону.

Для нанокристаллов CdS средним размером 8-10 нм с гексагональной кристаллической структурой в работе [408], легированных ионами Eu^{3+} обнаружена люминесценция для переходов ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$. Кроме того, обнаружено, что при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} происходит смещение полосы собственной люминесценции CdS . Исследован подробно магнитный отклик синтезированных образцов. Показано, что при легировании ионами Eu^{3+} магнитный отклик резко возрастает. Кроме того, для нанокристаллов CdS средним размером 8-10 нм, легированных ионами Eu^{3+} обнаружено, что увеличение концентрации легирующей примеси приводит к уменьшению межплоскостных расстояний [409].

Проблема легирования КТ ионами Mn^{2+} наиболее полно рассмотрена для сульфида цинка. Показано появление новой полосы в области 580-590 нм, характерной для запрещенного по спине перехода из возбужденного состояния 4T_1 (4G) в основное состояние 6A_1 (6S) Mn^{2+} [410,411]. В решетке КТ ZnS этот переход характеризуется высоким квантовым выходом и временем жизни люминесценции в 3.3 миллисекунды [411]. В последние годы многим исследователями успешно синтезированы КТ ZnS , легированные Mn^{2+} в рамках синтеза в обратных мицеллах [411], водного синтеза в тиокарбонных кислотах [412], поливинилпирролидоне (ПВП) [413] и т. д.

М. Stefan и его сотрудники в [414] показали, что излучение марганца происходит не только за счет ионов Mn^{2+} , внедренных в кристалл ZnS . Длинноволновый хвост этого излучения может возникать из-за ионов Mn^{2+} в окисленных и гидролизированных областях интерфейса нанокристаллов. S.V. Nistor

с соавторами [415] обнаружили, что замещающие ионы марганца локализованы в положениях цинка, подверженных локальному осевому искажению решетки. V. Proshchenko, Y. Dahnovsky в [416] показывают, что энергия внутреннего перехода марганца $4T_1 - 6A_1$ зависит от расстояния между ионами Mn^{2+} и лигандами. N. Pradhan в работе [417] продемонстрировал возможность управления спектральными характеристиками излучения Mn^{2+} , такими как энергия характеристического перехода Mn^{2+} , путем изменения химического состава КТ или создания сложных структур ядро/оболочка/оболочка. Н.У. Chen, и его коллеги в [418] определили время передачи энергии от экситона к марганцу (~ 60 пс) в сферических КТ ядро/оболочка CdS/ZnS, легированных марганцем, методом время-разрешённого наведённого поглощения.

В настоящее время активно обсуждается проблема повышения эффективности фотолюминесценции КТ ZnS:Mn²⁺. D. Jiang с соавторами в [419] смогли увеличить интенсивность фотолюминесценции КТ ZnS:Mn²⁺, покрывая их оболочкой из Zn(OH)₂. A. Meijerink в соавторстве [420] показывают, что интенсивность люминесценции КТ ZnS:Mn²⁺ увеличивается при длительной обработке УФ излучением. M. Hossu с соавторами в [421] было обнаружено, что совместное легирование ZnS:Mn²⁺ ионами Eu²⁺ приводит к многократному увеличению интенсивности полосы излучения марганца. S. Zhou с коллегами [422] показали, что интенсивность люминесценции КТ ZnS:Mn²⁺ увеличивается при добавлении частиц Au.

КТ смешанного состава Zn_xCd_{1-x}S: Mn²⁺ более удобны, поскольку для возбуждения излучения Mn²⁺ нет необходимости использовать источники ультрафиолета. Однако такие работы немногочисленны [423]. Все они ориентированы только на развитие синтеза и оптимизацию люминесценции КТ Zn_xCd_{1-x}S:Mn²⁺. Однако модели фотофизических процессов, обеспечивающих люминесценцию КТ Zn_xCd_{1-x}S, а также проблема взаимодействия центров рекомбинационной люминесценции и свечения в центрах, построенных на основе иона Mn²⁺, в таких КТ не обсуждалась.

Таким образом, проблема управления люминесценцией полупроводниковых КТ сульфидов металлов за счет их легирования ионами редкоземельных и переходных металлов, в частности, ионами Eu³⁺ и Mn²⁺ остается разработанной не в полной мере. Отсутствуют общие подходы к направленному легированию КТ,

обеспечивающих как наполнение нанокристаллов примесными ионами, так и пассивацию ими интерфейсов КТ с сохранением структуры комплексов, сенсibiliзирующих редкоземельные ионы. Остается нерешенной проблема взаимодействия центров люминесценции, обусловленных собственными дефектами КТ и легирующими ионами.

Не раскрыта роль легирующей примеси, обеспечивающей внутрицентровое свечение КТ в процессах передачи возбуждений для гибридных ассоциатов с молекулами красителей. Имеются лишь работы по отдельному исследованию люминесценции КТ, легированных РЗЭ, или гибридных ассоциатов КТ с молекулами органических красителей. Только в [424,425] созданы комплексы КТ ZnS, легированных ионами Mn^{2+} и молекул хлорина Е6. Показано, что наблюдается перенос энергии от КТ ZnS:Mn к молекулам хлорина Е6 с эффективностью переноса энергии около 40%. При этом отмечается, что рост концентрации хлорина Е6 сопровождается уменьшением квантового выхода люминесценции красителя в комплексе с КТ. Таким образом, рассмотрение проблемы закономерностей процессов переноса и распада электронных возбуждений КТ (на примере CdS и $Zn_xCd_{1-x}S$), легированных ионами Eu^{3+} и сопряженных с молекулами органических красителей (на примере метиленового голубого) также представляется актуальным. Ниже приведены результаты исследований процессов переноса и распада электронных возбуждений в КТ CdS и $Zn_xCd_{1-x}S$, легированных ионами европия и марганца, а также сопряженных с молекулами метиленового голубого.

5.1 Люминесценция коллоидных квантовых точек CdS, легированных ионами Eu^{3+} [392,393]

Коллоидные КТ CdS, легированные ионами европия Eu^{3+} и покрытые тиогликолевой кислотой (TGA), синтезированы по оригинальной методике, включающей в себя два этапа. Первый этап заключался в синтезе КТ CdS/TGA (подробное описание методики и данные о структурных свойствах приведены в главе 1). Далее выполняли синтез комплекса из β -дикетона (4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион (теноилтрифторацетон, далее ТТА)) и ионов европия. Для этого хлорид европия (10 ммоль) растворяли в смеси воды и

этанола, при температуре 40 °С добавляли ТГА (30 ммоль) и доводили рН до 6.8 при помощи NaOH [393]. Смесь нагревали при 50 °С в течение 4 ч в закрытой колбе и охлаждали. Для дальнейших исследований полученный осадок растворяли в этаноле, который вводили в коллоидный раствор с КТ на завершающей стадии их кристаллизации.

После добавления комплекса Eu^{3+} :ТГА к КТ CdS/TGA смесь выдерживали в течение 2 часов при 50 °С. При этом Eu^{3+} :ТГА адсорбировался на интерфейсах КТ CdS, для которых при температуре 50 °С отмечен рост размеров за счёт рекристаллизации (Оствальдовское созревание). Таким образом, получались КТ CdS, легированные ионами Eu^{3+} . Поскольку ионы Eu^{3+} вносили не вначале синтеза, то, вероятно, они встраивались вблизи интерфейсов КТ. Нелегированные КТ CdS также выдерживали в течение 2 часов при 50 °С для получения образцов сравнения. Количество ионов европия, в среднем, вносимого к КТ CdS было 1 ион Eu^{3+} на 3 КТ, 1 ион Eu^{3+} на 1 КТ и 3 иона Eu^{3+} на 1 КТ. Эти образцы мы обозначим как $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$ (3:1), $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$ (1:1), $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$ (1:3), соответственно. Исследуемые КТ CdS в среднем содержат около 250 атомов Cd и столько же атомов серы, поэтому используемые концентрации ионов Eu^{3+} дают значение 0.13 %, 0.4 % и 1.2 % по молям соответственно.

Описанный выше подход является новым и обеспечивает доставку ионов Eu^{3+} и их комплексов с ТГА на интерфейс растущих КТ CdS, избегая образования гидроксида европия или связывания его с карбоксильной группой TGA.

Исследование рентгеновской дифракции (XRD) показало, что пики рентгеновской дифракции, расположенные вблизи 26.5°, 44.0°, 52.1°, соответствующие дифракции от плоскостей (111), (220) и (311) кубической решетки CdS близки для КТ CdS и $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$ (рисунок 5.1 (а)). Таким образом, присутствие при легировании ионами Eu^{3+} КТ CdS/TGA в дифрактограммах аналогичных КТ CdS пиков, указывает на сохранение параметров кристаллической решётки при легировании. Этот факт косвенно свидетельствует о модификации интерфейсов КТ комплексами Eu^{3+} :ТГА, тогда как в литературе обсуждаются изменения параметров кристаллической решетки при встраивании ионов Eu^{3+} в “объем” нанокристаллов [409]. В пользу заключения о преимущественной модификации интерфейсов КТ комплексами Eu^{3+} :ТГА говорят и результаты исследования ИК спектров поглощения (рисунок 5.1, б).

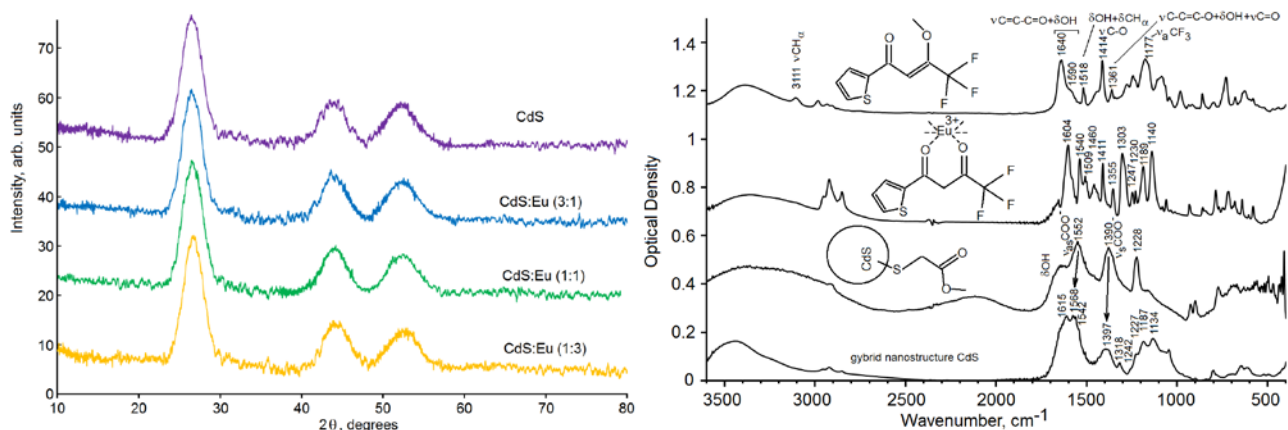


Рисунок 5.1 (а) – Рентгеновские дифрактограммы КТ CdS и CdS:Eu³⁺; (б) – ИК спектры поглощения ТТА, Eu³⁺:ТТА, КТ CdS/ТГА, КТ CdS:Eu³⁺

Установление преимущественной локализации и конструкции ближайшего окружения иона европия, возникающего при легировании коллоидных КТ CdS, осуществляли методом ИК спектров поглощения с помощью ИК – Фурье спектрометра Tensor27 (Bruker Optics). Структурные изменения в окружении ионов Eu³⁺, возникающие при легировании Eu³⁺:ТТА коллоидных КТ CdS анализировали по соответствующим изменениям в спектрах характеристических частот молекул ТТА и ТГА. Установленные по ИК спектрам закономерности, демонстрируют локализацию комплексов Eu³⁺:ТТА на интерфейсах КТ, занятой также молекулами ТГА.

ИК спектры поглощения КТ CdS/ТГА, Eu³⁺:ТТА, а также КТ CdS:Eu³⁺:ТТА(ТГА) в области 400 – 4000 см⁻¹ демонстрировали следующие основные закономерности:

- в смеси ионов Eu³⁺ с енольной формой молекул ТТА наблюдается низкочастотный сдвиг полос валентных колебаний C=O и C=C дикетонатного фрагмента, указывающий на образование комплекса иона Eu³⁺ и кето-формы ТТА;

- при легировании КТ комплексами Eu³⁺:ТТА наблюдается высокочастотный сдвиг пиков антисимметричных и симметричных колебаний карбоксилатаниона COO⁻ ТГА от 1552 и 1390 см⁻¹ к 1568 и 1397 см⁻¹, соответственно, что указывает на изменение взаимодействия их с окружением;

- одновременно с этим полосы поглощения Eu³⁺:ТТА испытывают высокочастотное смещение на 10-20 см⁻¹, что указывает на сохранение строения компонентов при сборке гибридной наноструктуры и частичную компенсацию заряда COO⁻ ионами Eu³⁺.

Таким образом, реализация нового приема синтеза КТ CdS, легированных комплексами Eu^{3+} :ТГА, заключающегося во внесении комплекса Eu :ТГА на завершающей стадии кристаллизации КТ, обеспечила преимущественную локализацию Eu^{3+} вблизи интерфейсов КТ, что подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии и ИК спектроскопии поглощения.

5.1.1 Спектрально-люминесцентные проявления легирования КТ CdS ионами Eu^{3+} [392,393]

Для синтезированных образцов коллоидных КТ CdS, интерфейсы которых легированы ионами Eu^{3+} , прежде всего, исследовали влияние среднего размера КТ в образцах на их абсорбционные и люминесцентные свойства. Как показано в главе 1, изменение размера КТ CdS при синтезе позволяет управлять положением спектров поглощения и рекомбинационной люминесценции. При этом для КТ CdS энергию экситонного перехода в поглощении удастся варьировать в пределах от 3.6 эВ до 2.7 эВ, а энергию максимума полосы рекомбинационной люминесценции – в пределах от 2.5 эВ к 1.7 эВ. Таким образом, имеется возможность спектральной настройки люминесценции КТ во всём видимом диапазоне. Это обстоятельство использовано далее для установления условий эффективного возбуждения внутрицентральной люминесценции Eu^{3+} , а также настройки резонансов для эффективного переноса энергии возбуждения в ассоциатах КТ и молекул органических красителей.

На рисунке 5.2 представлены спектры поглощения коллоидных КТ CdS/ТГА, КТ CdS: Eu^{3+} /ТГА средним размером около 3 нм для некоторых концентраций вводимого Eu^{3+} :ТГА как исходного компонента, используемого при легировании КТ. В спектре поглощения нелегированных КТ CdS/ТГА присутствует полоса основного экситонного перехода в поглощении с максимумом в области 390 нм. Спектр поглощения раствора металлоорганического комплекса Eu :ТГА, в свою очередь, содержит полосу поглощения с максимумом около 340 нм. Для КТ CdS: Eu^{3+} /ТГА в спектре поглощения присутствуют как полосы поглощения, отнесённые к Eu :ТГА, так и к КТ. Отсутствие спектрального перекрытия этих полос позволяет их легко идентифицировать. Соотношение между интенсивностями полос поглощения, соответствующих ТГА и CdS

определяется концентрацией вводимого для легирования раствора Eu^{3+} :ТГА (рисунок 5.2). Спектры поглощения в дальнейшем будут использованы при анализе спектров возбуждения люминесценции синтезированных образцов.

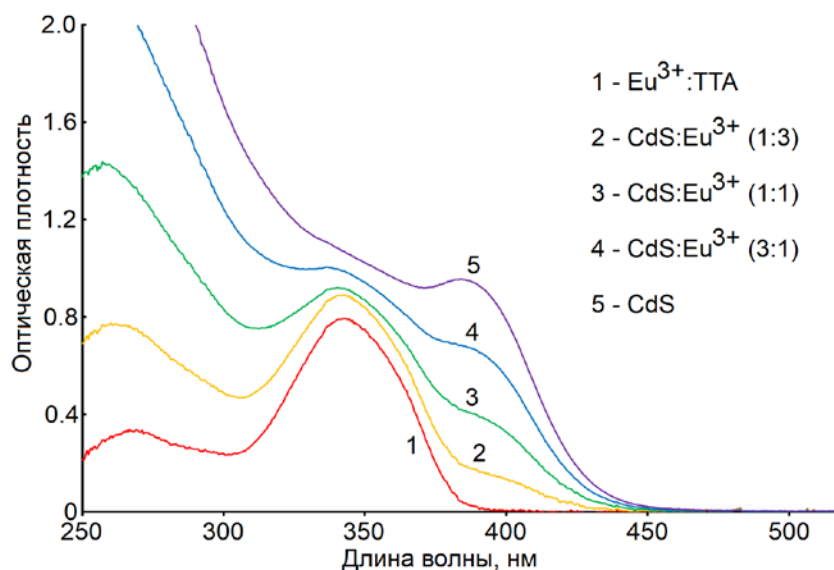


Рисунок 5.2 – Спектры поглощения КТ CdS, чистых и легированных Eu^{3+}

На рисунке 5.3 представлены спектры люминесценции при 300 К, возбуждаемые излучением с длиной волны 375 нм, коллоидных КТ CdS/TGA (размерами 2.0 нм, 2.4 нм, 3.0 нм, 3.6 нм и 4.0 нм), легированных Eu^{3+} :ТГА.

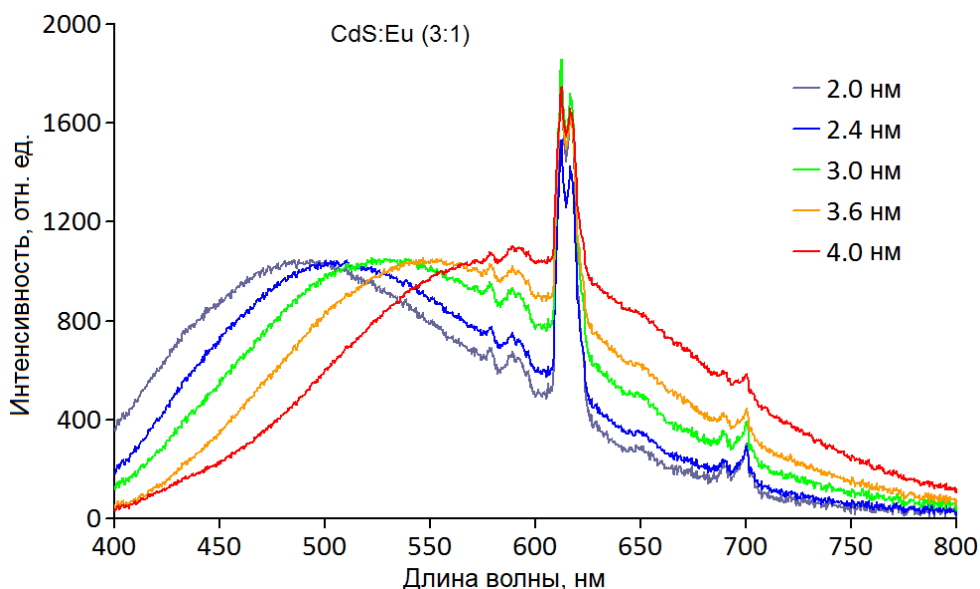


Рисунок 5.3 – Размерная зависимость в спектрах люминесценции КТ CdS:Eu^{3+} , приведенная для соотношения 3:1. Спектры люминесценции всех образцов КТ CdS нормированы на интенсивность рекомбинационной полосы

При возбуждении люминесценции КТ CdS, легированных ионами Eu^{3+} , излучением с длиной волны 375 нм, кроме полосы рекомбинационного свечения КТ, появляется набор узких пиков области от 590 нм до 700 нм (рисунок 5.3),

соответствующих переходам в ионах европия между термами: полоса при 592 нм $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 615 нм $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 653 нм и 702 нм $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Известно [405], что при встраивании ионов европия в полупроводниковые кристаллы соединений A_2B_6 они могут присутствовать в состояниях Eu^{2+} и/или Eu^{3+} . При этом люминесценция ионов Eu^{2+} расположена в сине-зелёной области спектра и представляет собой широкую полосу. В спектрах люминесценции исследуемых нами образцов отсутствуют полосы люминесценции, которые можно соотнести к свечению ионов Eu^{2+} . Поэтому преимущественно в образцах коллоидных КТ CdS/TGA присутствуют Eu^{3+} .

По мере увеличения концентрации КТ, интенсивность люминесценции Eu^{3+} во всех полосах сначала растёт, достигая максимума, а затем падает (рисунок 5.4). Рост интенсивности люминесценции Eu^{3+} при этом достигает пяти раз. Рост указывает на увеличение эффективности возбуждения ионов европия в присутствии КТ CdS. Снижение эффективности возбуждения люминесценции европия при дальнейшем увеличении концентрации КТ CdS может быть связано с ростом доли свободных КТ в растворе, которые поглощают возбуждающее излучение и выступают в роли фильтра [393].

Одновременно с ростом концентрации КТ, монотонно увеличивается интенсивность рекомбинационной люминесценции КТ CdS. Отметим, что при используемых концентрациях растворов КТ CdS и дикетоната европия, всё возбуждающее излучение поглощается компонентами, пропорционально их относительной концентрации. Поэтому рост интенсивности люминесценции Eu^{3+} при увеличении содержания КТ CdS, равно как и тушение люминесценции КТ дикетонатом европия однозначно указывает на значительное взаимодействие между КТ CdS и ионами Eu^{3+} [393].

По мере увеличения концентрации Eu^{3+} , вводимого на стадии синтеза, интенсивность люминесценции КТ в полосе с максимумом при 540 нм снижается, а в полосе свечения Eu^{3+} с максимумом около 615 нм возрастает. Отметим, что для высокой концентрации вводимого на стадии синтеза Eu^{3+} :ТТА интенсивность люминесценции в полосе с максимумом около 615 нм превышает в 2 раза интенсивность люминесценции чистого раствора Eu^{3+} :ТТА. Одновременно с увеличением интенсивности люминесценции Eu^{3+} происходит уменьшение интенсивности рекомбинационной люминесценции КТ CdS/TGA (максимум

540 нм) (рисунок 5.4).

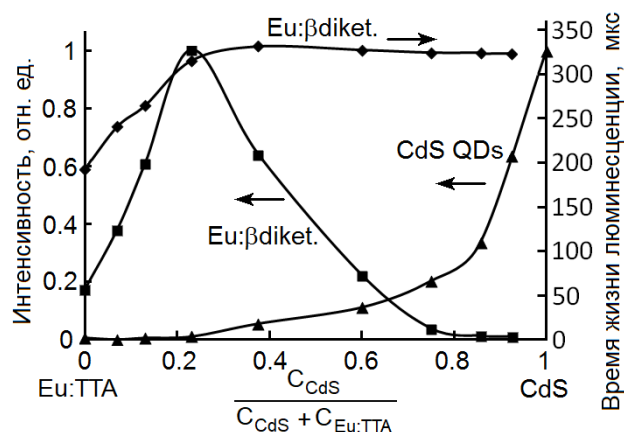


Рисунок 5.4 – Зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} и КТ CdS от их относительной концентрации

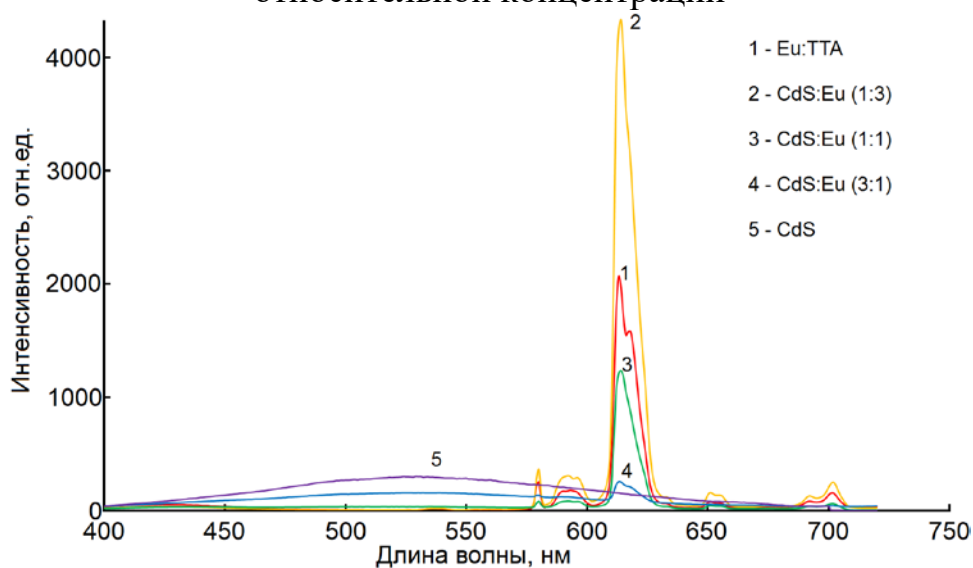


Рисунок 5.5 – Спектры люминесценции коллоидных КТ CdS/TGA, CdS: Eu^{3+} /TGA и Eu^{3+} :TTA при 300 К

Тушение свечения КТ CdS/TGA при одновременном разгорании люминесценции ионов Eu^{3+} указывает на безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции к ионам Eu^{3+} [393]. В пользу данного заключения также выступают спектры возбуждения люминесценции исследуемых образцов легированных Eu^{3+} коллоидных КТ CdS. В спектрах возбуждения люминесценции при 615 нм КТ CdS: Eu^{3+} , обусловленной ионами европия, кроме полосы при 340 нм, появляется также полоса около 390 нм, обусловленная экситонным поглощением КТ (рисунки 5.2 и 5.6) [393]. В спектрах возбуждения люминесценции Eu:TTA при 615 нм присутствует только одна полоса возбуждения при 340 нм, совпадающая по положению и форме со спектром поглощения Eu:TTA (рисунок 5.6). Поскольку в спектре возбуждения

люминесценции Eu^{3+} для КТ $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$ присутствуют полосы, обусловленные поглощением как ТТА, так и КТ CdS , то возбуждение ионов Eu^{3+} осуществляется двумя путями. Первый – путём передачи возбуждения от молекулы ТТА, второй – от КТ CdS . При этом два канала возбуждения – от ТТА или центров рекомбинационной люминесценции КТ CdS являются конкурирующими.

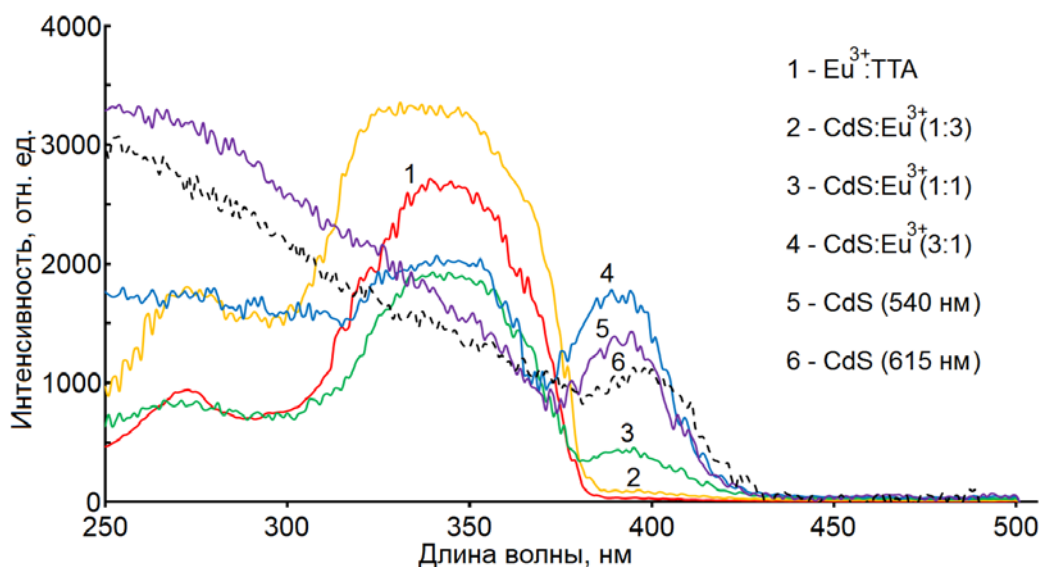


Рисунок 5.6 – Спектры возбуждения люминесценции коллоидных КТ CdS/TGA , $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}/\text{TGA}$ и $\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}$ при 300 К

Рассмотрим температурные особенности процессов возбуждения люминесценции ионов европия. Для легированных КТ $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$ (1:3) и (3:1) при температуре образца 77 К также наблюдается тушение рекомбинационной полосы свечения КТ и разгорание люминесценции ионов Eu^{3+} . При понижении температуры для отдельных компонентов увеличение интенсивности в максимуме полосы свечения КТ CdS достигает 6.7 раза, а в полосе Eu^{3+} с максимумом около 615 нм – в 6.5 раза. Максимум полосы люминесценции КТ претерпевает незначительный коротковолновый сдвиг к 500 нм. Спектры люминесценции $\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}$ также изменяются. Возрастает интенсивность для перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 нм), и в спектре проявляется структура.

Изменение интенсивности люминесценции для случая легированных КТ с понижением температуры происходит иначе, чем в случае отдельных компонентов. Тушение рекомбинационной люминесценции КТ усиливается, интенсивность полосы люминесценции Eu^{3+} незначительно увеличивается. При этом происходит перераспределение интенсивности в пределах структуры пиков, связанных с переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 нм) для иона Eu^{3+} при его встраивании в

интерфейс КТ, что связано с изменением окружения иона в пределах координационной сферы.

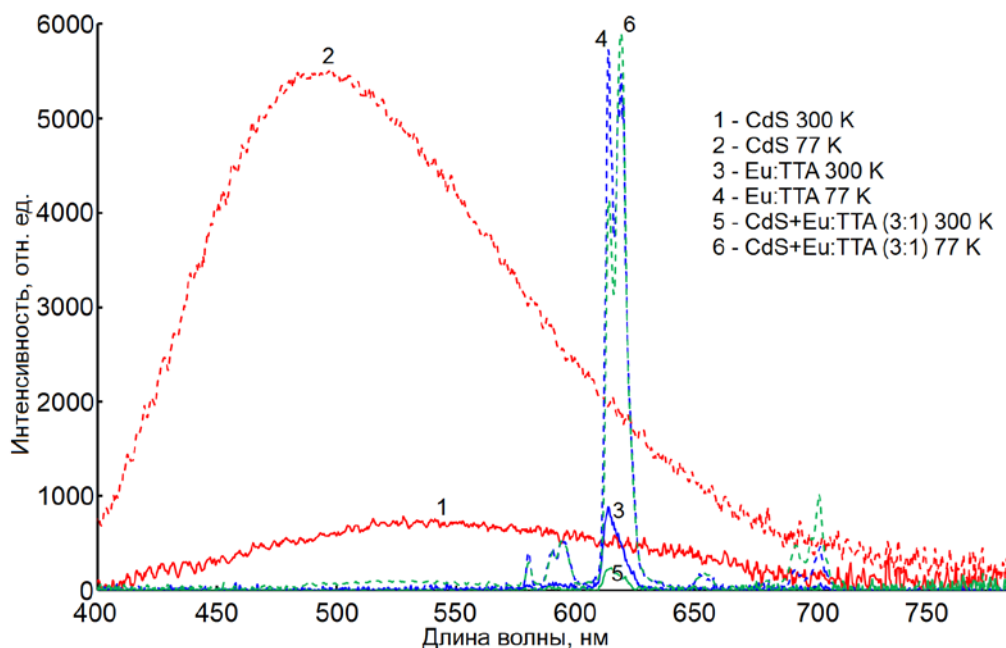


Рисунок 5.7 – Спектры люминесценции CdS/TGA, Eu^{3+} :TTA и их смесей, записанные при температурах 77 К и 300 К

Значительное различие температурного тушения люминесценции отдельных компонентов (КТ CdS/TGA, Eu^{3+} :TTA) и легированных КТ CdS: Eu^{3+} в соответствующих полосах указывает как на формирование КТ, легированных Eu^{3+} :TTA, так и на безызлучательный перенос энергии от КТ к ионам Eu^{3+} . Поскольку, также как и для КТ в металлорганическом комплексе Eu:TTA поглощение возбуждающего излучения осуществляется не самим центром свечения (т.е. ионом европия), а органическим лигандом, который впоследствии отдаёт с некоторой вероятностью возбуждение Eu^{3+} , конкурирующим процессом должна являться безызлучательная релаксация в лиганде, вероятность которой и зависит от температуры.

5.1.2 Кинетика затухания люминесценции КТ CdS, температурные эффекты [392,393]

Наблюдаемый в п.5.1.1 значительный рост интенсивности красной полосы люминесценции Eu^{3+} (615 нм) при легировании интерфейсов КТ CdS дикетонатом европия (Eu:TTA) свидетельствует в пользу безызлучательных процессов обмена электронными возбуждениями между компонентами КТ CdS:[Eu^{3+} :TTA]/TGA.

Одним из компонентов является $\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}$. Для этого комплекса характерен безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения и при отсутствии непосредственного контакта дикетоната Eu^{3+} и донора или акцептора электронного возбуждения [426]. Таким образом, наряду с доказательством существования безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, принципиальное значение имеет выяснение вклада в общую картину обмена электронными возбуждениями диффузионного переноса, при котором акт безызлучательного переноса энергии (переноса электрона) осуществляется преимущественно в момент соударения (сильного сближения) донора и акцептора возбуждения. Тем более, в случае легирования КТ при коллоидном синтезе с использованием в качестве источника ионов Eu^{3+} металлоорганического комплекса, остаётся невыясненным вопрос о сохранении в некотором количестве свободного дикетоната европия или КТ. В этой части исследований учитывали, что существенное значение для диффузионного механизма переноса должна играть температура.

В данном параграфе представлен анализ кинетики люминесценции коллоидных КТ CdS и ионов Eu^{3+} , а также вклада в ее закономерности температурных эффектов. Представляемые данные являются также вкладом в доказательство формирования КТ CdS/TGA , легированных ионами европия, а не формирования смесей КТ CdS/TGA и теноилтрифторацетоната европия и понимание механизма возбуждения красной люминесценции в КТ $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$.

Итак, в предыдущем разделе на основании тушения собственной рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ и разгорания люминесценции ионов Eu^{3+} сделано предположение о безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции к ионам Eu^{3+} . Одновременно с этим каналом обмена электронными возбуждениями имеется возможность возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} из полосы поглощения ТГА.

На рисунке 5.8 представлены кривые затухания в максимуме рекомбинационной полосы люминесценции КТ CdS , расположенной около 540 нм. Все кривые затухания люминесценции неэкспоненциальны. Как показано в главе 2, мультиэкспоненциальность затухания рекомбинационной люминесценции КТ CdS обусловлена донорно-акцепторным механизмом

свечения. Для аппроксимации экспериментальных кривых использовали сумму экспонент, а среднее время жизни люминесценции определяли согласно выражению

$$I(t) = \sum_i a_i \exp[-t/\tau_i], \quad \tau = \int_0^{\infty} t f(t) dt = \sum_i a_i \tau_i / \sum_i a_i, \quad (5.1)$$

При увеличении концентрации вводимого на стадии синтеза Eu^{3+} :ТГА в коллоидный раствор с КТ CdS до $2 \cdot 10^{-5}$ М наблюдается монотонное ускорение затухания рекомбинационной люминесценции. При этом среднее время жизни рекомбинационной люминесценции КТ уменьшалось от 15.6 нс до 1.94 нс (рисунок 5.8).

Используя данные о среднем времени жизни рекомбинационной люминесценции и ее интенсивности, получены диаграммы Штерна-Фольмера, демонстрирующие тушение люминесценции КТ CdS и сокращение среднего времени её жизни, что указывает на динамический характер тушения. Зависимости отношения интенсивности люминесценции КТ CdS, свободных и в смеси с Eu^{3+} :ТГА от концентрации вводимого на стадии синтеза раствора комплекса Eu^{3+} :ТГА, представлены на врезке к рисунку 5.8. Определённая из наклона константа Штерна-Фольмера в соответствии с выражением

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [C] = 1 + K_{S-V} [C], \quad (5.2)$$

где I_0 – интенсивность рекомбинационной люминесценции чистых КТ CdS, k_q – константа тушения ($\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), K_{S-V} – константа Штерна-Фольмера (M^{-1}), определённая по тушению рекомбинационной люминесценции, составившая $K_{S-V} = 4.6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. Учитывая значение среднего времени жизни люминесценции нелегированных КТ CdS/ТГА, равное $\tau_0 = 15.6$ нс, константа тушения оказалась равной $k_q = 2.95 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$.

Константа Штерна-Фольмера, определённая из данных об изменении среднего времени жизни люминесценции при легировании КТ ионами Eu^{3+} , определённая в соответствии с выражением:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_{dyn} \tau_0 [C] = 1 + K_{dyn} [C], \quad (5.3)$$

где τ_0 – среднее время жизни рекомбинационной люминесценции чистых КТ CdS, k_{dyn} – константа динамического тушения ($\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), K_{dyn} – динамическая константа

Штерна-Фольмера (M^{-1}), определённая по сокращению среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции, оказалась несколько меньше и составила $K_{dyn} = 3.7 \cdot 10^5 M^{-1}$. Константа динамического тушения, в таком случае оказывается равной $k_{dyn} = 2.37 \cdot 10^{13} M^{-1} \cdot c^{-1}$.

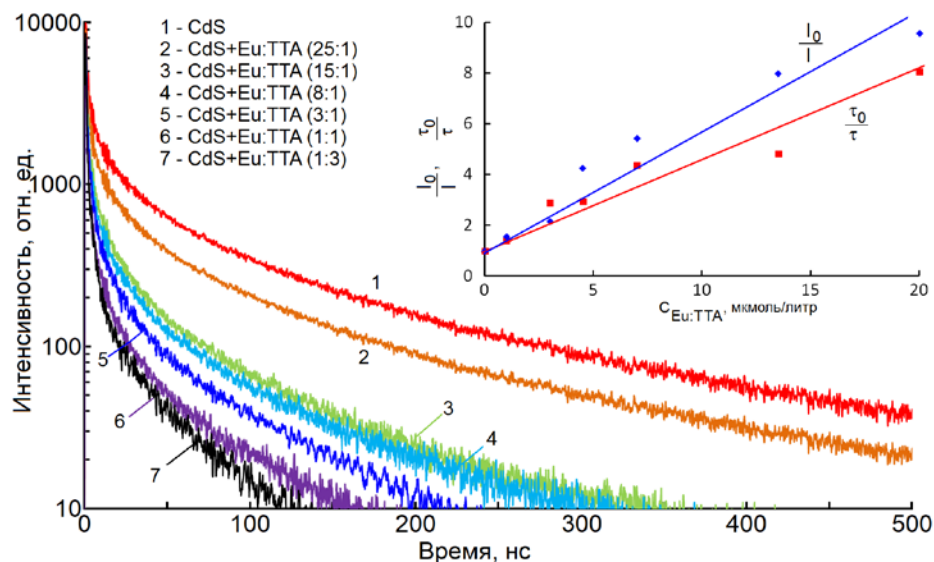


Рисунок 5.8 – Кривые затухания рекомбинационной люминесценции КТ CdS при различных концентрациях легирующих комплексов Eu^{3+} :TTA при 300 К. На врезке диаграммы Штерна-Фольмера

Некоторое различие констант тушения, определённых по наклону зависимости падения интенсивности и среднего времени жизни люминесценции, обусловлено, по-видимому, наличием двух каналов тушения рекомбинационной люминесценции при легировании КТ ионами Eu^{3+} . Уменьшение среднего времени жизни люминесценции, вычисленное с использованием выражения (5.1), численно отражает падение интенсивности свечения, обусловленное только переносом энергии электронного возбуждения.

Возможно также падение интенсивности рекомбинационной люминесценции из-за переноса носителей заряда или статического тушения. В таком случае обнаруженное различие указывает на существование альтернативного переносу энергии канала тушения рекомбинационной люминесценции. Однако эффективность этого процесса невысока, по сравнению с эффективностью переноса энергии, поскольку $k_{dyn} = 2.37 \cdot 10^{13} M^{-1} \cdot c^{-1}$ незначительно меньше $k_q = 2.95 \cdot 10^{13} M^{-1} \cdot c^{-1}$, определённого по падению интенсивности люминесценции при легировании европием.

Обратим внимание на то, что в нашем эксперименте при 300 К в растворе константа тушения рекомбинационной люминесценции оказалась выше более чем

на 3 порядка, чем максимально ожидаемая константа тушения, обусловленная диффузией в водном растворе. Напомним, что максимальная константа тушения наблюдается в случае диффузионного тушения молекулами кислорода люминесценции молекул триптофана, которая с учётом констант диффузии, размеров молекул и времени жизни люминесценции триптофана 2.7 нс, достигает $k_q = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [354]. Для других типов тушителей из-за меньшей константы диффузии, эта величина в случае диффузионного тушения будет значительно меньше. Этот факт указывает на недиффузионный механизм тушения люминесценции КТ CdS/TGA в присутствии Eu^{3+} :ТГА. Такая высокая константа тушения рекомбинационной люминесценции вероятна в случае формирования связанных ионов Eu^{3+} с КТ.

На связывание ионов Eu^{3+} с КТ CdS указывают данные о затухании люминесценции в полосе с максимумом при 615 нм при легировании КТ (рисунок 5.9). Видно, что при введении комплекса в раствор с растущими КТ CdS/TGA уменьшается скорость затухания люминесценции в полосе с максимумом около 615 нм. Все кривые затухания люминесценции близки к моноэкспоненциальным. Уменьшение скорости затухания люминесценции Eu^{3+} или возрастание времени жизни внутрицентральной люминесценции, указывает на изменение ближайшего окружения ионов Eu^{3+} [393]. Основным тушителем люминесценции ионов редкоземельных элементов выступают ОН-группы адсорбированных молекул воды. Их вытеснение из первой координационной сферы Eu^{3+} указывает на присоединение ионов Eu^{3+} к КТ CdS/TGA, т.е. формирование легированных КТ CdS: Eu^{3+} . При этом следует обратить внимание, что при высокой концентрации легирования, по-видимому, часть ионов Eu^{3+} остаётся в растворе. При уменьшении концентрации Eu^{3+} менее чем 3:1 (CdS: Eu^{3+}), кривые затухания люминесценции в полосе с максимумом при 615 нм остаются практически неизменными, что указывает на взаимодействие большинства ионов Eu^{3+} и КТ CdS.

Перейдём теперь к рассмотрению температурных зависимостей динамики люминесценции. На рисунке 5.10 представлены кривые затухания люминесценции при температуре 77 К для КТ CdS/TGA и КТ CdS: Eu^{3+} . Исследование кривых затухания люминесценции при 300 (рисунок 5.8) и 77 К показали, что среднее время жизни рекомбинационной люминесценции

возрастает всего в 1.45 раза, т.е. до значения 22.7 нс. Несоответствие изменения среднего времени жизни люминесценции и интенсивности люминесценции при изменении температуры легко понять, если учесть донорно-акцепторный механизм рекомбинационной люминесценции. Действительно, после поглощения кванта возбуждающего излучения носители заряда либо захватываются на центр люминесценции, либо безызлучательно рекомбинируют. Вероятность этой безызлучательной рекомбинации зависит от температуры. Эти два процесса конкурируют друг с другом. Однако безызлучательная рекомбинация носителей заряда до захвата будет приводить к уменьшению интенсивности свечения без изменения среднего времени жизни люминесценции. После захвата носителей заряда на центр свечения они также могут рекомбинировать с испусканием фотона или безызлучательно. Температурная зависимость вероятности безызлучательной рекомбинации на центре свечения приводит к изменению среднего времени жизни люминесценции.

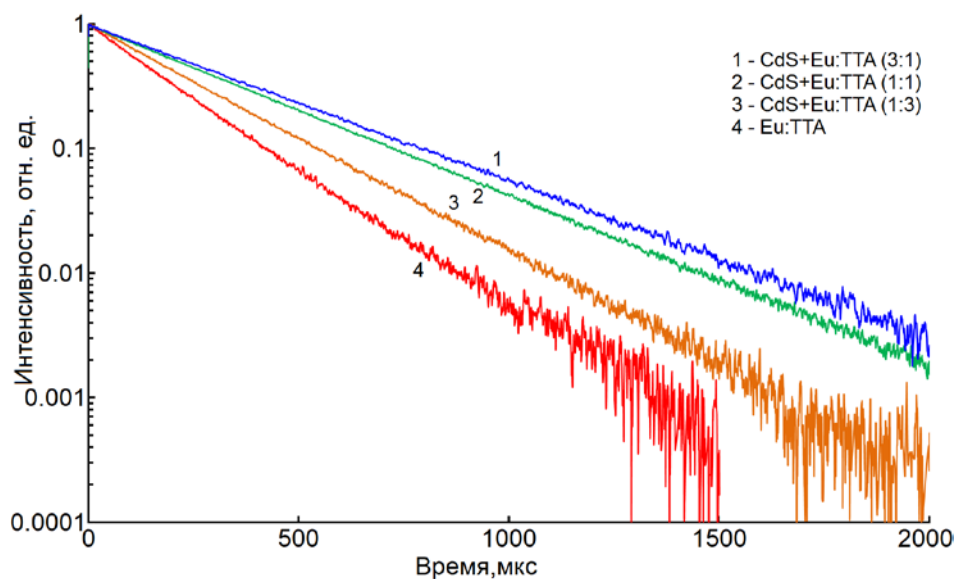


Рисунок 5.9 – Кривые затухания люминесценции Eu^{3+} в полупроводниках при 615 нм для КТ CdS, $\text{Eu}^{3+}:\text{TTA}$ и $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$

При понижении температуры для образца $\text{Eu}^{3+}:\text{TTA}$ наряду с изменением спектров люминесценции также изменяется и среднее время жизни люминесценции. Если интенсивность в полосе с максимумом около 615 нм возрастает при понижении температуры в 6.5 раза, то среднее время жизни люминесценции возрастает всего в 1.9 раза с 190 мкс до 346 мкс. Такое поведение люминесценции при понижении температуры схоже с КТ CdS/TGA. Поскольку, также как и для КТ в металлоорганическом комплексе $\text{Eu}:\text{TTA}$ поглощение

возбуждающего излучения осуществляется не самим центром свечения (т.е. Eu^{3+}), а органическим лигандом, который в последствии отдаёт с некоторой вероятностью возбуждение европию. При этом конкурирующим процессом является безызлучательная релаксация в лиганде, вероятность которой и зависит от температуры. Для КТ CdS, легированных ионами Eu^{3+} с концентрацией последнего 0.25, 0.5 и 1.0 мол.%, подробно исследованных в работе [409], времена затухания люминесценции оказались 248, 353 и 499 мкс, что близко к значениям, полученным нами.

На рисунке 5.10 представлены кривые затухания люминесценции коллоидных КТ CdS, легированных ионами европия в зависимости от концентрации вводимого при синтезе металлоорганического комплекса Eu^{3+} :ТТА. Для КТ CdS при повышении концентрации Eu^{3+} при 77 К так же, как и при 300 К, монотонно ускоряется затухание люминесценции в рекомбинационной полосе. Кривые затухания неэлементарны и описаны суммой нескольких экспонент. На врезке построена диаграмма Штерна-Фольмера с использованием данных о среднем времени жизни люминесценции и интенсивности люминесценции. По наклону прямой с использованием выражения (5.2) и (5.3) определили константу Штерна-Фольмера. Они оказались $K_{S-V} = 2.51 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ и $K_{dyn} = 2.25 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. Учитывая значение среднего времени жизни люминесценции для нелегированных КТ CdS/TGA при 77 К, равное 22.7 нс, определили константы тушения. Они равны $k_q = 1.1 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ и $k_{dyn} = 0.99 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. Величина для динамической константы тушения всего в 2.4 раза меньше аналогичной величины при 300 К, что также доказывает недиффузионный характер тушения рекомбинационного свечения КТ ионами европия. Среднее время жизни люминесценции в максимуме рекомбинационной полосы, а также константы Штерна-Фольмера представлены в таблице 5.1.

Данные о сокращении среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции при легировании КТ CdS ионами Eu^{3+} позволили установить эффективность переноса энергии возбуждения от центра люминесценции КТ к иону Eu^{3+} :

$$\varphi = 1 - \langle \tau_{DA} \rangle / \langle \tau \rangle, \quad (5.4)$$

где τ_{DA} – среднее время жизни в полосе люминесценции донора энергии в присутствии акцептора, $\langle \tau \rangle$ – среднее время жизни в полосе люминесценции

донора энергии в отсутствие акцептора. Данные также представлены в таблице 5.1.

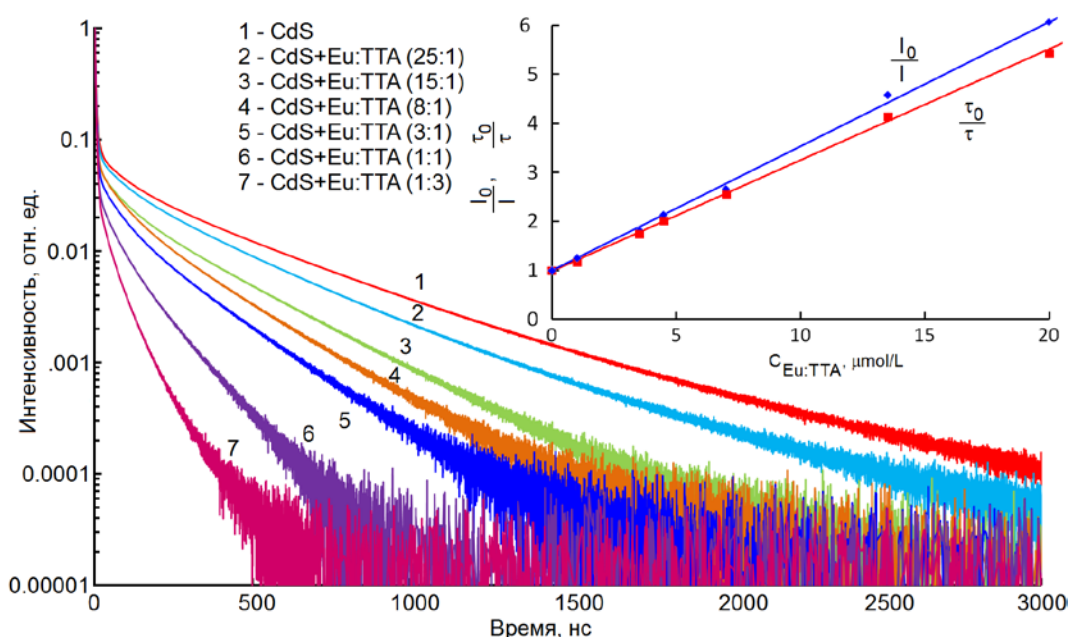


Рисунок 5.10 – Кривые затухания люминесценции коллоидных КТ CdS:Eu³⁺ в зависимости от концентрации вводимого Eu³⁺:TTA на стадии легирования при 77 К. На врезке диаграмма Штерна-Фольмера

Таблица 5.1 – Люминесцентные параметры КТ CdS:Eu³⁺

образец, температура	λ_{max} , нм $\langle \tau \rangle$, нс	K_{S-V} , M ⁻¹	k_q , с ⁻¹ ·M ⁻¹	K_{dyn} , M ⁻¹	k_{dyn} , с ⁻¹ ·M ⁻¹	Эффективность переноса энергии, ϕ
CdS, 300 К	540 15.6					
CdS, 77 К	500 22.7					
CdS:Eu ³⁺ , 300 К	540 1.94	$4.6 \cdot 10^5$	$2.95 \cdot 10^{13}$	$3.7 \cdot 10^5$	$2.37 \cdot 10^{13}$	0.88
CdS:Eu ³⁺ , 77 К	500 4.1	$2.51 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^{13}$	$2.25 \cdot 10^5$	$0.99 \cdot 10^{13}$	0.82

Итак, при легировании КТ CdS ионами Eu³⁺ обнаружены следующие закономерности. Как при 300 К, так и при 77 К увеличение концентрации Eu³⁺:TTA при легировании КТ приводит к тушению рекомбинационной люминесценции КТ и сокращению её среднего времени жизни. При этом разгорается люминесценция с максимумом около 615 нм, обусловленная

переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в ионах Eu^{3+} . Эта люминесценция возбуждается как из области поглощения органического лиганда – теноилтрифторацетона, так и области поглощения коллоидных КТ CdS/TGA. При легировании КТ CdS/TGA ионами Eu^{3+} время жизни люминесценции в полосе с максимумом около 615 нм значительно увеличивается с 190 мкс до 346 мкс, по сравнению со свободным комплексом Eu^{3+} :ТТА. Это однозначно указывает на изменение окружения редкоземельного иона, происходящего при встраивании Eu^{3+} в КТ. Диаграммы Штерна-Фольмера, построенные при 300 и 77 К для рекомбинационной люминесценции КТ CdS: Eu^{3+} и найденная из них константа скорости тушения, указывает на динамический характер тушения КТ с константой Штерна-Фольмера $K_{dyn} = 3.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, обусловленный безызлучательным переносом энергии возбуждения от центра рекомбинационного свечения КТ CdS к ионам Eu^{3+} [393]. При этом величина константы тушения $k_{dyn} = 2.37 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ указывает на недиффузионный перенос энергии, т.е. ион Eu^{3+} присутствует не в растворе, а в КТ. Это заключение подтверждается эффективным тушением в замороженном растворе при 77 К где отсутствует диффузия. Схема строения и фотопроцессов в КТ CdS:[Eu^{3+} :ТТА]/TGA приведена на рисунке 5.11.

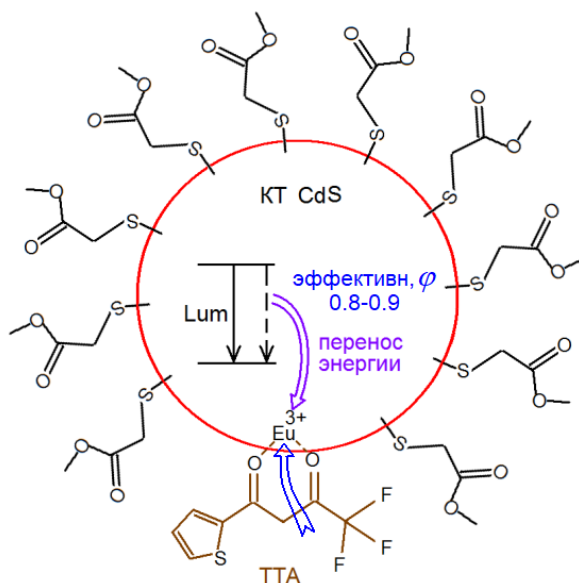


Рисунок 5.11 – Схема возбуждения ионов Eu^{3+} в коллоидных КТ CdS:[Eu^{3+} :ТТА]/TGA

Схему процессов, представленную на рисунке 5.11 можно представить в виде последовательности элементарных процессов (рисунок 5.12). Она включает фотовозбуждение КТ CdS:[Eu^{3+} :ТТА]/TGA. В зависимости от длины волны преимущественно поглощает либо сама КТ CdS либо органический лиганд ТТА.

После возбуждения КТ CdS электрон и дырка захватываются на донор и акцептор центра люминесценции. При этом, скорость захвата электрона 10^9 с^{-1} , а дырки 10^{12} с^{-1} (глава 2). Возбуждённый центр люминесценции может испустить фотон люминесценции (500-600 нм) или выступить донором возбуждения для иона Eu^{3+} . Эффективность этого процесса достигает 88 %. После переноса возбуждения к иону Eu^{3+} наблюдается его люминесценция. Альтернативный путь миграции фотовозбуждения наблюдается при поглощении фотона органическим лигандом – ТТА. Вторым шагом является перенос возбуждения к иону Eu^{3+} и его последующей люминесценции.

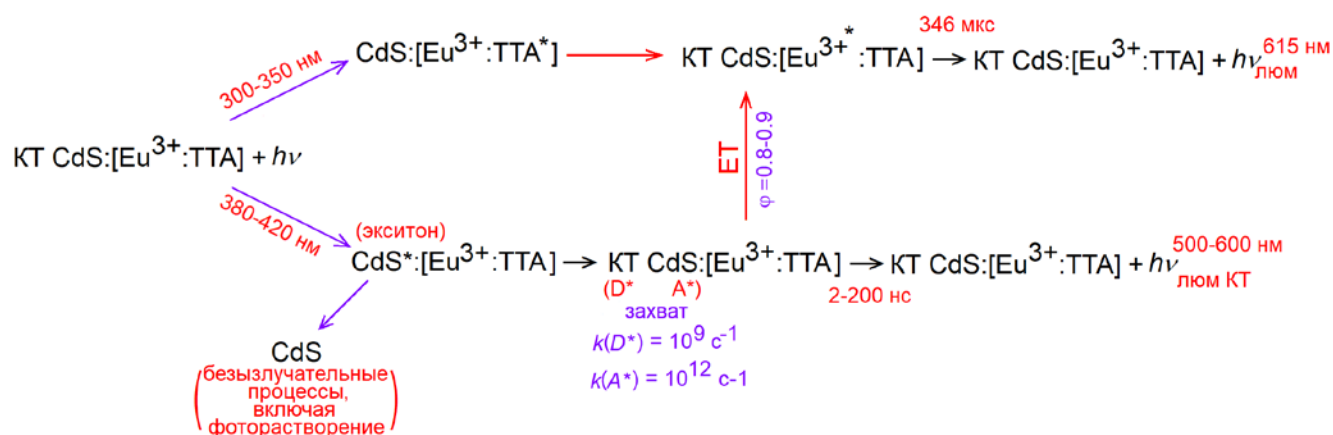


Рисунок 5.12 – Схема фотопроцессов в КТ CdS:[Eu³⁺:ТТА]/ТГА

Таким образом, падение интенсивности и времени жизни люминесценции КТ CdS при смешивании с дикетонатом европия, увеличение интенсивности и времени жизни люминесценции Eu^{3+} позволяют сделать вывод о легировании КТ CdS ионами Eu^{3+} [393]. Изменение времени жизни люминесценции Eu^{3+} указывает на изменение ближайшего окружения иона европия. Наиболее вероятны два вида подобных ассоциатов. Первый возникает при замене части молекул лиганда европия (молекулы дикетона) на молекулы тиогликолевой кислоты и образовании карбоксилатного комплекса. При этом ион Eu^{3+} присоединяется к карбоксильной группе тиогликолевой кислоты, адсорбированной на поверхности КТ, поскольку при синтезе образцов особое внимание было уделено удалению свободных молекул ТГА из раствора. Строение такого комплекса можно представить в виде CdS/ТГА/ Eu^{3+} . Второй соответствует случаю адсорбции ионов Eu^{3+} на КТ CdS и встраивание их в приповерхностный слой КТ. В таком случае формируются КТ типа ядро/оболочка CdS/CdS: Eu^{3+} , покрытые как молекулами ТГА, так и молекулами ТТА [393].

5.2 Влияние легирования марганцем на люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек $Zn_xCd_{1-x}S$ в желатине [394]

Наряду со случаем легирования КТ CdS ионами Eu^{3+} , рассмотрена проблема возможных механизмов передачи электронных возбуждений в КТ $Zn_xCd_{1-x}S$, легированных ионами Mn^{2+} и оценка его эффективности. Используются коллоидные КТ в желатине. Легирование Mn^{2+} осуществляли в рамках синтеза коллоидных КТ, описанного подробно в главе 1 только при добавлении в реакционную смесь источника ионов Mn^{2+} . Для этого добавляли раствор хлорида марганца $MnCl_2$ к растворам хлорида цинка и бромида кадмия в реактор, содержащий 5 % водный раствор расплавленной желатины, при 40 °С. Источником серы выступал раствор Na_2S .

Для коллоидных КТ CdS полоса рекомбинационной люминесценции имела максимум при 580 нм (оранжевая сплошная линия на рисунке 5.13 а). Механизм ее возникновения подробно рассмотрен в главе 1. При легировании КТ CdS ионами Mn^{2+} максимум свечения сдвигается в красную область к 616 нм (сплошная фиолетовая линия на рисунке 5.13 а). По-видимому, наблюдаемая полоса имеет сложную природу и в её формировании наряду с собственными дефектами КТ участвуют дефекты, в состав которых входят ионы Mn^{2+} . В случае КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ смешанного состава это предположение подтверждается. При переходе к твердым растворам показано заметное перераспределение интенсивности в пределах исследуемой полосы свечения. Чистые КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ имеют более коротковолновую широкую полосу люминесценции излучения с $\lambda_{max} = 550$ нм. Полоса фотолюминесценции КТ $Zn_{0.8}Cd_{0.2}S$ имеет еще более коротковолновый максимум при 524 нм и сдвинута в синюю область из-за концентрационного эффекта (сплошная фиолетовая линия на рисунок 5.13 в). Эти полосы испытывают тушение в своей коротковолновой части при легировании КТ ионами Mn^{2+} . Одновременно наблюдается усиление полосы свечения в области 600-610 нм, связанной с ионами Mn^{2+} и не испытывающей концентрационный и размерный эффекты.

Спектры возбуждения люминесценции чистых и легированных Mn^{2+} КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ регистрировали на длинах волн излучения 510 нм (2.13 эВ) и 600 нм (2.07 эВ) (рисунок 5.13 г). Первая длина волны соответствует только

рекомбинационной люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$. Вторая длина волны расположена вблизи максимума полосы люминесценции примесных центров свечения, в состав которых входят ионы марганца. Люминесценция в этой области эффективно возбуждается только в области поглощения КТ. Для КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S:Mn^{2+}$ на длине волны 600 нм отсутствуют дополнительные области прямого возбуждения излучательных переходов в центрах, в состав которых входят ионы Mn^{2+} . Наблюдаемые закономерности указывают на то, что люминесценция в таких примесных центрах происходит после возбуждения КТ за счет переноса возбуждения от центра люминесценции к центру КТ, в состав которого входят ионы Mn^{2+} .

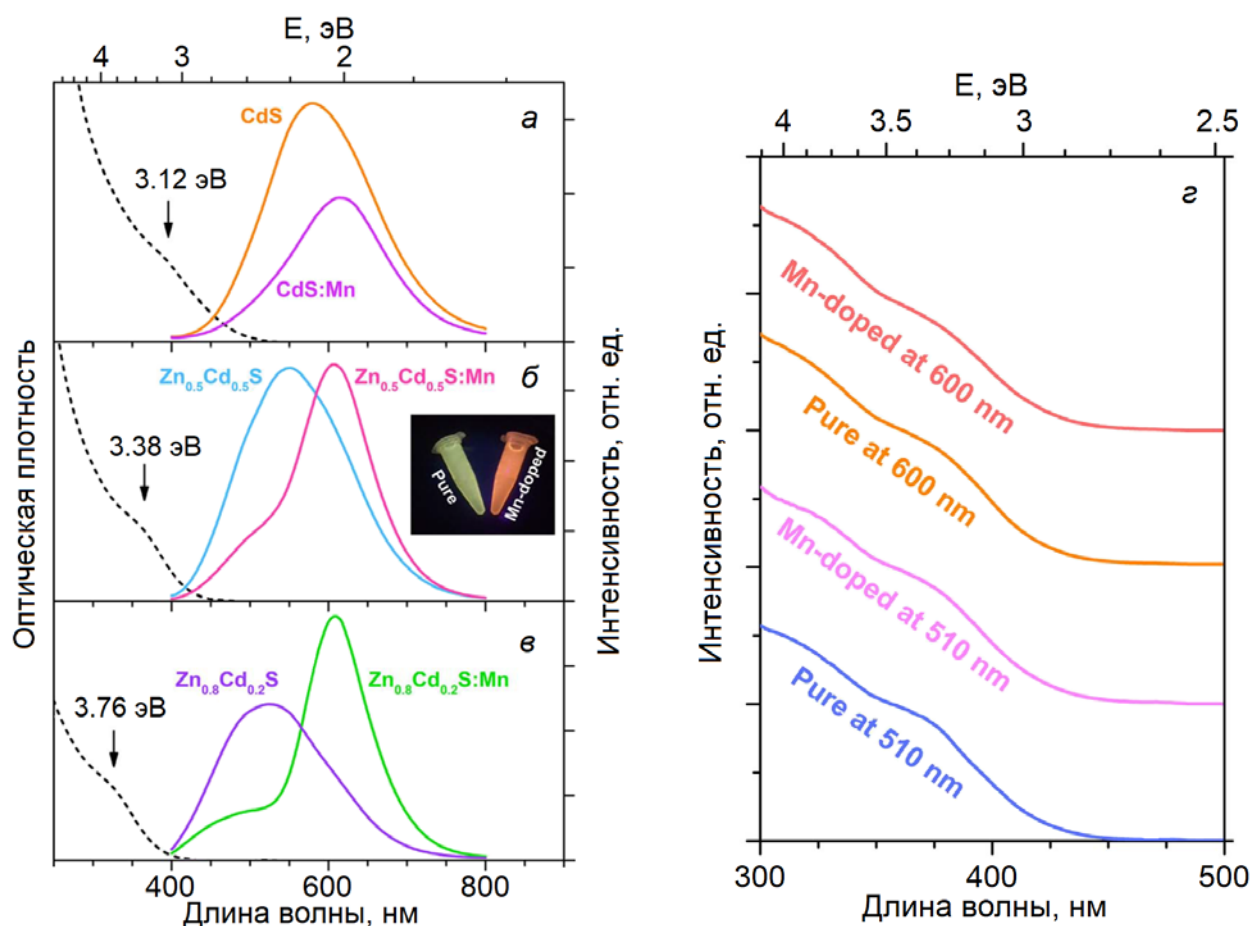


Рисунок 5.13 – Спектры оптического поглощения (пунктир), люминесценции КТ CdS (а), $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ (б), $Zn_{0.8}Cd_{0.2}S$ (в), чистых и легированных Mn^{2+} ; спектры возбуждения рекомбинационной люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ (на 510 нм) и внутрицентровой Mn^{2+} (г)

На рисунке 5.14 приведены результаты исследования затухания люминесценции чистых и легированных марганцем КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$. Время жизни рекомбинационной люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ для всех исследованных длин волн находится в наносекундном диапазоне. Кривая затухания люминесценции

КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S:Mn$ на длине волны 600 нм также показала миллисекундный спад, связанный с примесью Mn^{2+} . Это согласуется с данными о времени жизни внутрицентральной люминесценции Mn^{2+} [417].

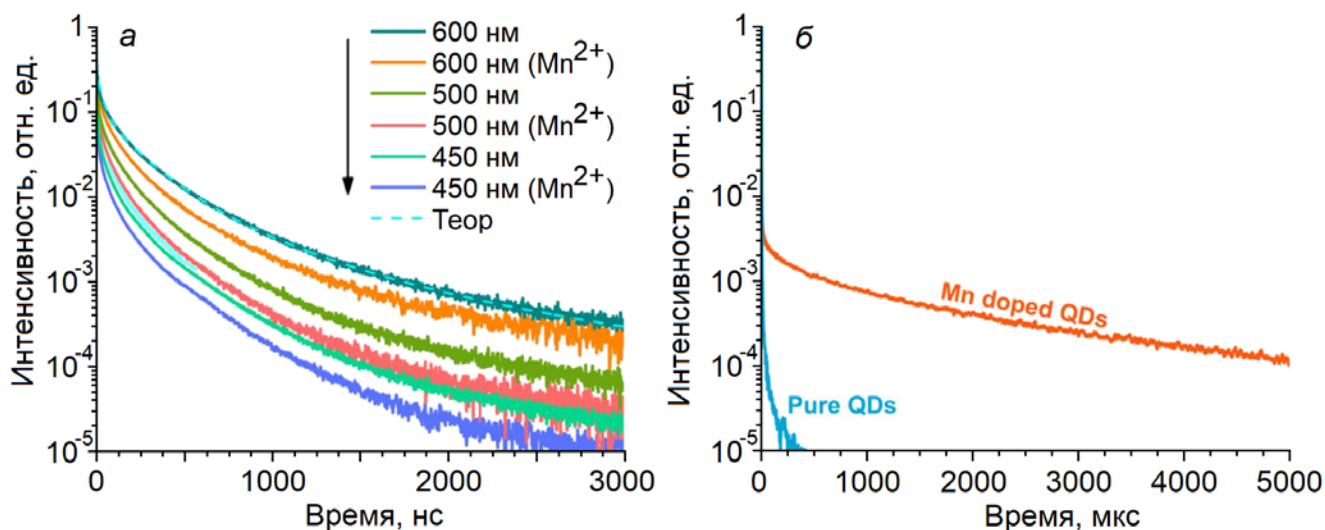


Рисунок 5.14 – Кривые затухания люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S:Mn^{2+}$ для разных длин волн (а) в наносекундном диапазоне и микросекундном на длине волны свечения центров Mn^{2+} (б)

Кривые затухания КТ мультиэкспоненциальны. Результат аппроксимации суммой нескольких экспонент (5.1) приведен на рисунке 5.14. Значения среднего времени жизни люминесценции для чистых и легированных марганцем КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ на разных длинах волн (450 нм, 500 нм, и 600 нм) представлены в таблице 5.2. Видно, что сокращается время жизни рекомбинационной люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ при легировании Mn^{2+} . Эта закономерность указывает на безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции КТ к центрам Mn^{2+} . Эффективность безызлучательного переноса возбуждений, оцененная по изменению среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции (5.4) составила 0.24, 0.30 и 0.26 на длинах волн 450 нм, 500 нм и 600 нм соответственно. Оценка константы скорости переноса возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции к ионам Mn^{2+} , выполненная с использованием данных о сокращении времени жизни люминесценции при легировании КТ (выр. (5.5) дала значения $(1-5) \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$.

$$\frac{1}{\tau_{KT+Mn^{2+}}} = \frac{1}{\tau_{KT}} + k_{ET}, \quad (5.5)$$

На рисунке 5.15 представлена схема энергетических уровней и переходов в КТ $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$. Фотолюминесценция КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ происходит на собственных

Таблица 5.2 – Параметры затухания люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S:Mn$

Длина волны, нм ($\hbar\omega$, эВ)	$\langle\tau\rangle$, нс	
	КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$	КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S:Mn$
450 (2.76)	6.7	5.1
500 (2.48)	13.5	9.5
600 (2.07)	31.3	23.1

дефектах кристаллической решетки. Оранжевая полоса излучения с $\lambda_{\max} \sim 600$ нм возникает при внутрицентровом переходе из возбужденного состояния 4T_1 (4G) в основное состояние 6A_1 (6S) марганца, включенного в решетку КТ [410-422]. В тетраэдрическом кристаллическом поле КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ возбужденное состояние Mn^{2+} расщепляется на энергетические уровни 4A_1 , 4E , 4T_2 и 4T_1 [427].

Известно два механизма возбуждения Mn^{2+} в решетке $Zn_xCd_{1-x}S$, предложенные Hoshina и Kawai в [427]. Согласно первой модели, оранжевое излучение возникает в результате резонансной передачи энергии связанного экситона иону Mn^{2+} . Такой экситон образуется при релаксации электронно-дырочной пары и связывании в экситон вблизи центра Mn^{2+} . Образование экситона может быть также результатом последовательного связывания электрона и дырки центром Mn^{2+} . Согласно второй модели, оранжевое излучение происходит в результате переноса энергии рекомбинации локализованного на доноре электрона с дыркой, захваченной ионом Mn^{2+} .

Однако наши данные не поддерживают оба этих механизма. Сделан вывод в пользу безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции к ионам Mn^{2+} с эффективностью 0.24-0.30 (рисунок 5.15).

5.3 Люминесценция гибридных наноструктур на основе КТ CdS, легированных комплексами 1,3-дикетоната европия и молекул MB

Дополнительной функционализации КТ, легированных ионами Eu^{3+} , обеспечивающей управление параметрами люминесценции системы, можно достигать путем гибридной ассоциации КТ с молекулами органических

красителей. В главе 3 подробно рассмотрены особенности люминесценции гибридных наноструктур, состоящих из КТ CdS и молекул (J-агрегатов) органических красителей. Впервые обоснован резонансный безызлучательный перенос энергии электронных возбуждений между центрами рекомбинационной люминесценции (дефекты) КТ и молекулами красителей. В гибридных наноструктурах подобного рода следует подробно рассматривать проблему люминесценции в условиях существования нескольких каналов распада электронных возбуждений. В случае ассоциатов КТ CdS с молекулами МВ, наряду с люминесцирующим акцептором, методом спектроскопии наведённого поглощения найден дополнительный канал безызлучательной релаксации на МВОН[•]-радикалах. С другой стороны, в п.5.1 описаны спектральные признаки легирования интерфейса КТ CdS/TGA комплексами Eu^{3+} :ТТА, а также получены спектральные и кинетические закономерности люминесценции, демонстрирующие безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции КТ CdS к ионам Eu^{3+} при формировании КТ CdS:[Eu^{3+} :ТТА]/TGA, проявляющийся в тушении рекомбинационной люминесценции КТ и разгорании внутрицентральной люминесценции Eu^{3+} , а также в уменьшении времени жизни рекомбинационной люминесценции и увеличении времени жизни люминесценции Eu^{3+} [393]. Такая модельная система вполне подходит для решения следующей важной проблемы – особенностей обмена электронными возбуждениями в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS:[Eu^{3+} :ТТА]/TGA при наличии нескольких люминесцирующих акцепторов. Наиболее подходящим на роль второго акцептора является тиазиновый краситель метиленовый голубой.

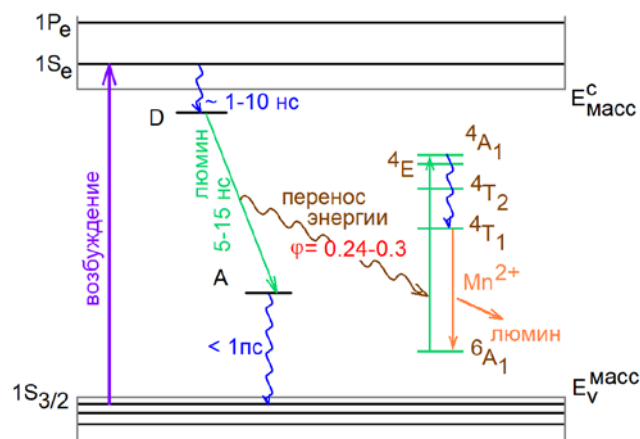


Рисунок 5.15 – Энергетическая схема состояний КТ $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ и переходов в центрах рекомбинационной и внутрицентральной Mn^{2+} люминесценции

Приведенный краткий анализ ситуации в данной области свидетельствует о том, что закономерности обмена электронными возбуждениями в ассоциатах коллоидных КТ, легированных ионами РЗЭ, в том числе Eu^{3+} , с молекулами красителей, пока не рассматривались [393].

Таким образом, в данном разделе рассматриваются закономерности люминесцентных свойств гибридных наноструктур, построенных из коллоидных КТ CdS, покрытых тиогликолевой кислотой, β – дикетоната европия ($\text{Eu}:\text{TGA}$) и молекул катионного органического красителя метиленового голубого (MB). Гибридные ассоциаты приготавливали введением этанольного раствора красителя в коллоидный раствор уже легированных комплексами $[\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}]$. Концентрация красителя $C_{\text{кр}}$ составляла 0.4-2 моль MB/моль КТ CdS (далее м.д.). Для сборки гибридных ассоциатов с молекулами MB, использован образец КТ CdS: $[\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}]/\text{TGA}$ с относительной концентрацией CdS в растворе 0.37 (CdS:Eu 0.37), который удобен тем, что весь $\text{Eu}:\text{TGA}$ связан с КТ CdS, о чём свидетельствует длительное время жизни люминесценции (см. п.5.1.). С другой стороны, значительная доля КТ CdS в растворе также связана с $\text{Eu}:\text{TGA}$, о чём свидетельствует ускоренная кинетика затухания люминесценции КТ CdS, по сравнению с чистыми КТ [393].

На рисунке 5.16 представлены спектры поглощения растворов молекул MB и его комплексов с КТ CdS и $\text{Eu}:\text{TGA}$. Форма и спектральное расположение (максимум около 655 нм) полосы поглощения позволяют заключить, что молекулы красителя во всех случаях присутствуют только в мономерной форме MB^+ . Наиболее важный результат заключается в увеличении на 10-15% полуширины спектров поглощения при неизменном положении максимума полосы поглощения, что указывает на эффективную сборку гибридных ассоциатов MB^+ с КТ CdS: $[\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}]/\text{TGA}$.

С увеличением концентрации молекул MB наблюдали тушение как рекомбинационной полосы люминесценции КТ CdS с длиной волны 530 нм, так и люминесценции ионов Eu^{3+} и одновременное разгорание флуоресценции MB с максимумом полосы люминесценции около 675 нм (рисунок 5.17).

На рисунках 5.18 и 5.19 представлены кривые затухания, как в полосе рекомбинационной люминесценции, так и в полосе внутрицентральной люминесценции Eu^{3+} для случая гибридных ассоциатов с молекулами MB. Для

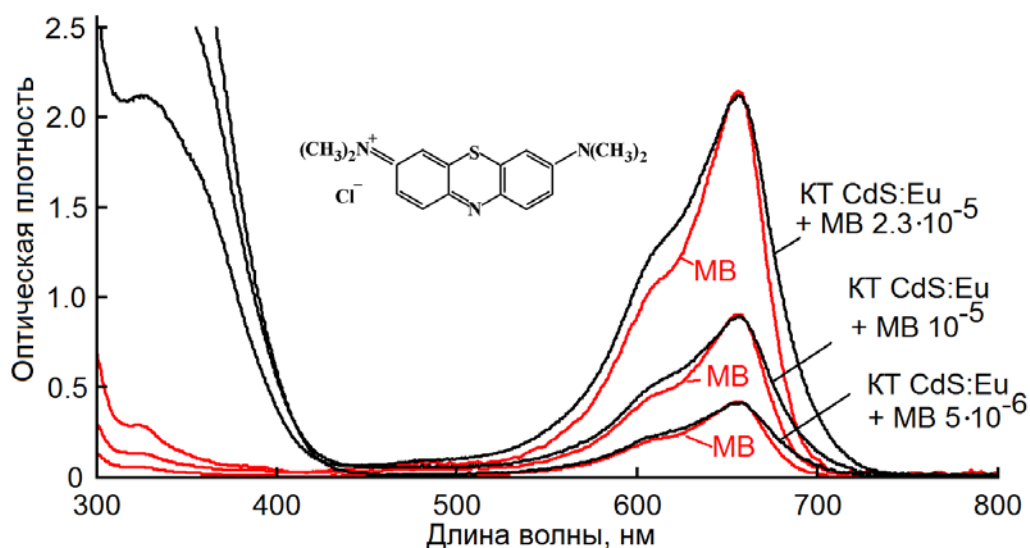


Рисунок 5.16 – Спектры оптического поглощения КТ CdS:Eu³⁺ средним размером 3.3 нм, а также их ассоциатов с молекулами красителя метиленового голубого (MB⁺), и растворов MB, аналогичной концентрации

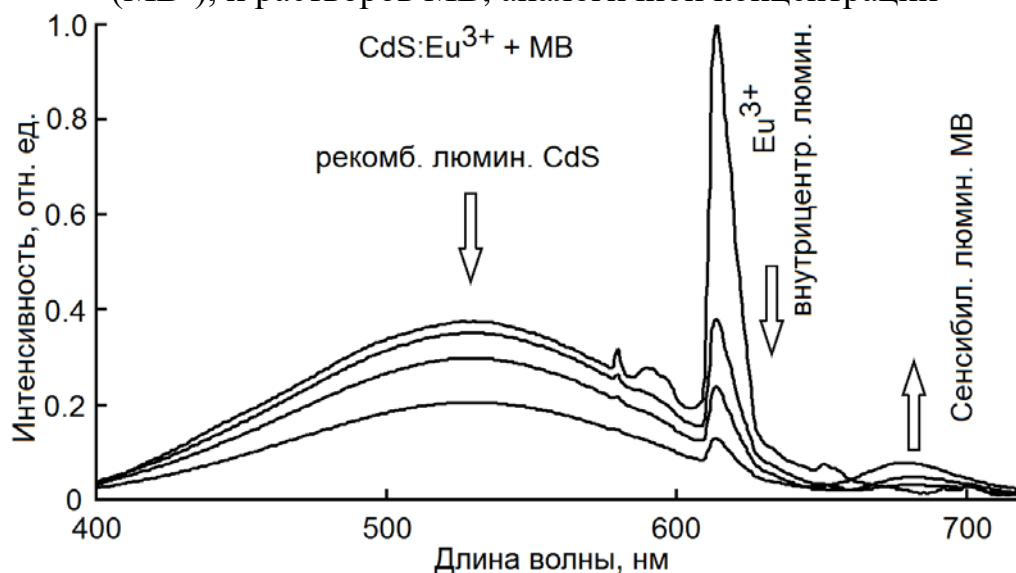


Рисунок 5.17 – Спектры люминесценции КТ CdS:Eu³⁺, сопряжённых с молекулами MB⁺

обеих полос люминесценции при росте концентрации молекул MB наблюдается ускорение затухания люминесценции [393]. Для внутрицентральной люминесценции Eu³⁺ все кривые затухания описываются моноэкспоненциальной функцией с постоянными времени 320 мкс, 92 мкс, 51 мкс и 21 мкс для чистых КТ и в комплексе с молекулами MB в концентрациях 5·10⁻⁶ моль/л, 10⁻⁵ моль/л и 2.3·10⁻⁵ моль/л. Для рекомбинационной люминесценции КТ CdS кривые затухания люминесценции неэкспоненциальны, что обусловлено донорно-акцепторным механизмом свечения (глава 2). Среднее время жизни рекомбинационной люминесценции КТ для чистых образцов и с MB в указанных выше

концентрациях составило 2.2 нс, 1.9 нс, 1.5 нс, 0.8 нс. Данные о времени затухания люминесценции сведены в таблицу 5.3.

Сокращение времени жизни для внутрицентральной люминесценции Eu^{3+} при ассоциации с MB^+ было более чем 15 кратным, в то время как для рекомбинационной люминесценции эти изменения составили всего 2.7 раза [393]. Поскольку сокращение времени жизни люминесценции Eu^{3+} и рекомбинационной полосы КТ CdS в присутствии молекул MB совместно с обнаруженным разгоранием его флуоресценции являются признаками безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения к красителю, то эффективность тушения донора энергии будет определяться интегралом перекрытия его люминесценции и поглощения красителя. В таком случае разница в

Таблица 5.3 – Люминесцентные параметры в гибридном ассоциате КТ CdS:Eu + MB^+

$\lambda_{lum}, \text{нм}$ $\langle\tau\rangle$	+ MB^+ $5 \cdot 10^{-6}$	+ MB^+ 10^{-5}	+ MB^+ $2.3 \cdot 10^{-5}$	$K_{S-v},$ M^{-1}	$k_q,$ $\text{с}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$	$K_{dyn},$ M^{-1}	$k_{dyn},$ $\text{с}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$	$\varphi,$ выр. (5.4)
$\lambda, \text{нм}; \langle\tau\rangle$								
540 2.2 нс	540 1.9 нс	540 1.5 нс	540 0.8 нс	10^5	$4.6 \cdot 10^{13}$	$7.6 \cdot 10^4$	$3.5 \cdot 10^{13}$	0.58
615 320 мкс	615 92 мкс	615 51 мкс	615 21 мкс	$9.1 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^9$	$6.2 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^9$	0.93

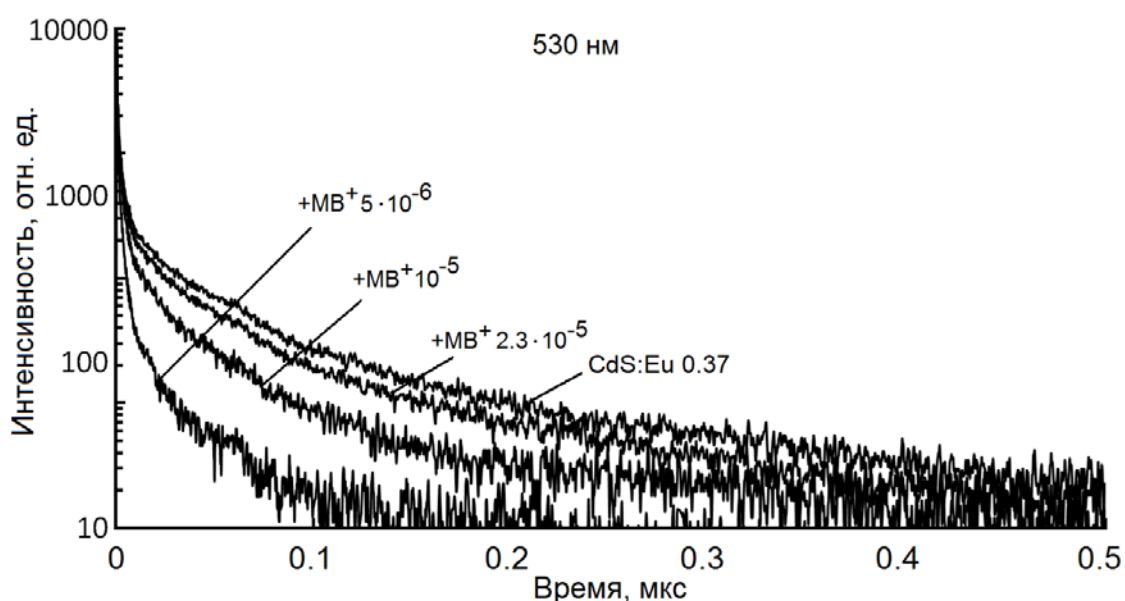


Рисунок 5.18 – Кривые затухания люминесценции для КТ CdS:Eu 0.37 в полосе рекомбинационной (530 нм) люминесценции при сопряжении с MB

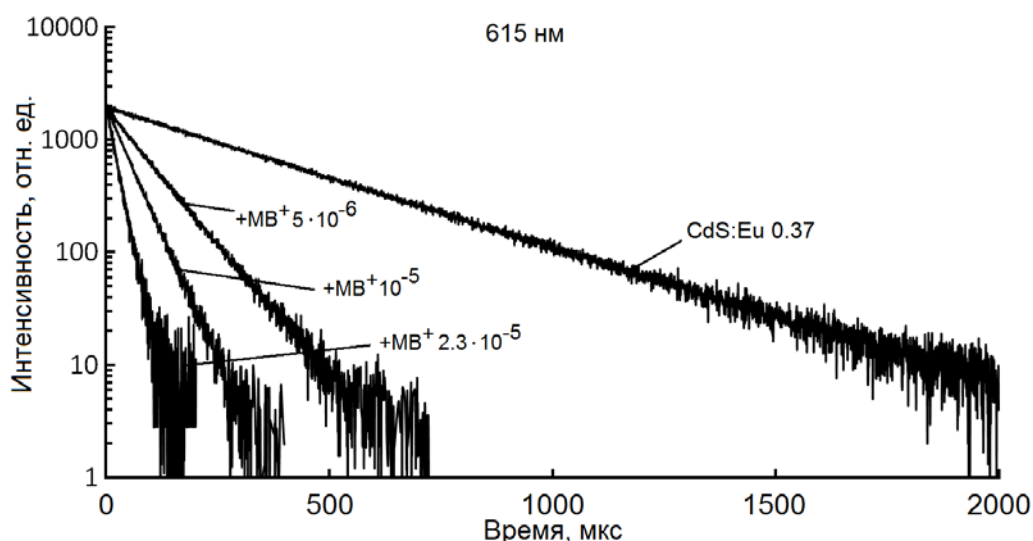


Рисунок 5.19 – Кривые затухания внутрицентральной (615 нм) люминесценции КТ CdS:Eu 0.37 при сопряжении с MB

эффективности тушения рекомбинационной и внутрицентральной люминесценции обусловлена расположением полосы поглощения красителя и полос люминесценции доноров энергии [393].

Используя данные о концентрационных зависимостях среднего времени жизни и интенсивности рекомбинационной и внутрицентральной люминесценции, построены диаграммы Штерна-Фольмера, демонстрирующие линейную зависимость от концентрации. Зависимости отношения интенсивности люминесценции КТ CdS в смеси с Eu^{3+} :ТТА от концентрации вводимого раствора красителя MB, представлены на рисунке 5.20. Определённая из наклона константа Штерна-Фольмера в соответствии с выражением

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [C] = 1 + K_{S-V} [C],$$

для рекомбинационной люминесценции составила $K_{S-V} = 10^5 \text{ M}^{-1}$. Учитывая значение среднего времени жизни люминесценции нелегированных КТ CdS/TGA, равное $\langle \tau \rangle = 2.2 \text{ нс}$, константа тушения молекулами MB, определённая из данных о концентрационной зависимости интенсивности рекомбинационной люминесценции, оказалась равной $k_q = 4.6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Константа Штерна-Фольмера, определённая из данных об изменении среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции, определённая в соответствии с выражением:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_{dyn} \tau_0 [C] = 1 + K_{dyn} [C],$$

оказалась несколько меньше и равна $K_{dyn} = 7.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. Константа динамического

тушения, в таком случае оказывается равной $k_{dyn} = 3.5 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Аналогичные константы получены и для полосы люминесценции Eu^{3+} при 615 нм. Все они представлены в таблице 5.3. Результаты анализа эффективности безызлучательного переноса энергии к молекулам красителей (для максимальной концентрации молекул МВ – $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) получены с использованием изменения среднего времени жизни в полосах рекомбинационной и внутрицентральной люминесценции с использованием выр. (5.4) также сведены в таблицу 5.3.

Некоторое различие констант тушения, определённых по наклону зависимости падения интенсивности и среднего времени жизни люминесценции, видимо обусловлено наличием двух каналов тушения как рекомбинационной, так и внутрицентральной люминесценции при сборке ассоциатов с молекулами MB^+ . Сокращение времени жизни внутрицентральной и рекомбинационной люминесценции при ассоциации легированных КТ CdS ионами Eu^{3+} с молекулами МВ также позволяет для максимальных концентраций последнего определить с использованием выражения (5.5) скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения. Они оказались равными, для рекомбинационной люминесценции $k_{CdS} = 8 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ и $k_{Eu} = 4.5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$.

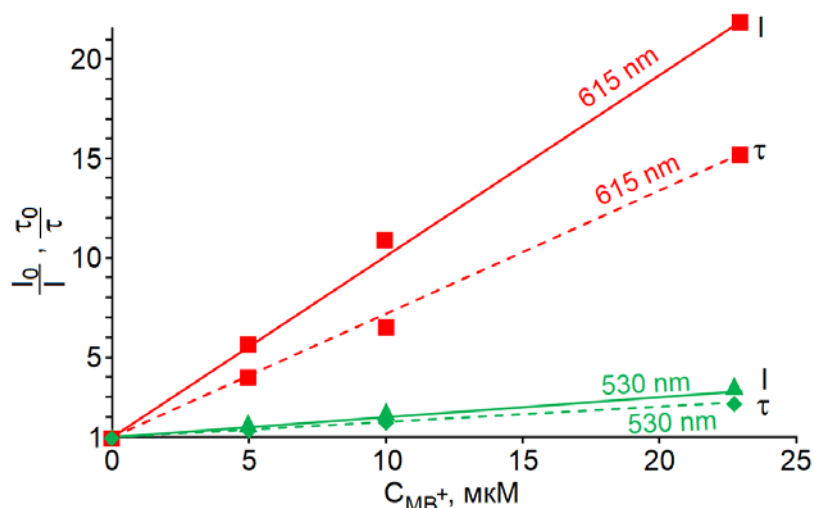


Рисунок 5.20 – Диаграмма Штерна-Фольмера для КТ CdS:Eu с молекулами MB^+ , для люминесценции с длиной волны 530 нм (рекомбинационная люминесценция КТ CdS) и 615 нм (люминесценция ионов европия)

На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о безызлучательном переносе энергии от центров рекомбинационной люминесценции легированных КТ CdS (в меньшей степени) и от ионов Eu^{3+} (в большей степени) к MB^+ . Схематическое строение и последовательность элементарных процессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS:Eu³⁺ и

молекул MB представлены на рисунках 5.21 и 5.22, соответственно.

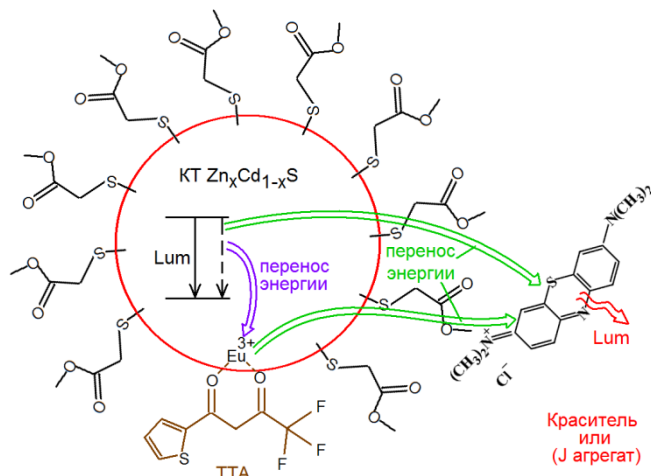


Рисунок 5.21 – Схематическое строение гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS:Eu³⁺ и молекул MB

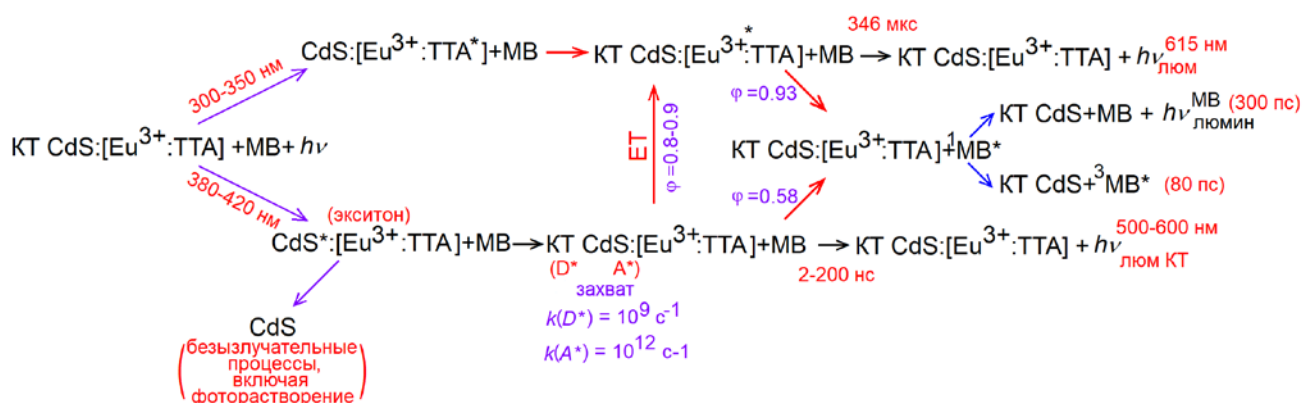


Рисунок 5.22 – Последовательность элементарных процессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS:Eu³⁺ и молекул MB

Последовательность элементарных процессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS:Eu³⁺ и молекул MB, в отличие от представленной на рисунке 5.12, дополнена следующим. Процессу излучательной дезактивации возбуждённого Eu³⁺ в КТ составляет процесс безызлучательного переноса энергии к катиону красителя MB⁺ с эффективностью 0.58. Процессу излучательной рекомбинации на донорно-акцепторных парах в КТ составляет эффективную конкуренцию процесс безызлучательного переноса энергии также к катиону MB⁺. Релаксация возбуждённого MB идёт двумя путями: 1 – флуоресценция MB⁺; 2 – интерспиновая конверсия в триплетное состояние.

ВЫВОДЫ ПО ПЯТОЙ ГЛАВЕ

1. Реализована методика легирования коллоидных КТ CdS ионами Eu^{3+} , основанная на введении в коллоидный раствор на стадии кристаллизации нанокристаллов металлоорганического комплекса β -дикетоната европия (4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион (теноилтрифторацетонат европия). По ИК спектрам поглощения установлены структурные изменения окружения ионов Eu^{3+} , возникающие при легировании комплексами $\text{Eu}:\text{TGA}$ коллоидных КТ CdS/TGA. Наблюдаемые спектральные сдвиги характеристических частот молекул TTA и TGA свидетельствуют о том, что наиболее предпочтительной конструкцией при легировании являются КТ CdS/ $\text{Eu}^{3+}:\text{TTA}/\text{TGA}$, в которых $\text{Eu}^{3+}:\text{TTA}$ локализован на поверхности КТ, занятой также молекулами TGA.
2. Получены спектральные закономерности, демонстрирующие безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции легированных КТ CdS к ионам Eu^{3+} , заключающиеся в тушении рекомбинационной люминесценции КТ и разгорании внутрицентровой люминесценции Eu^{3+} , усиливающейся с ростом концентрации дикетоната европия до 2 моль%, а также в появлении в спектре возбуждения люминесценции при 615 нм полосы, совпадающей со спектром оптического поглощения КТ. На основании данных о кинетике затухания люминесценции и анализа спектров ее возбуждения установлены два основных канала возбуждения внутрицентровой люминесценции ионов Eu^{3+} : из области поглощения органического лиганда – TTA (перенос энергии от триплетного состояния TTA) и из области поглощения коллоидных КТ (резонансный безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции к ионам Eu^{3+}).
3. Диаграммы Штерна-Фольмера, полученные при температурах 300 К и 77 К для рекомбинационной люминесценции КТ CdS: Eu^{3+} и соответствующие значения константы ее скорости, подтверждают динамический характер тушения люминесценции КТ, обусловленный безызлучательным переносом энергии возбуждения к иону Eu^{3+} . При этом величина константы тушения ($10^{13} \text{ c}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$) указывает на недиффузионный перенос энергии. Установлено также значительное увеличение времени жизни люминесценции в полосе с максимумом около 615 нм с 190 мкс до 346 мкс при легировании КТ CdS/TGA ионами европия, по сравнению со свободным комплексом $\text{Eu}:\text{TTA}$. На основании последних двух

результатов сделан вывод о встраивании редкоземельного иона Eu^{3+} в интерфейсы КТ.

4. Осуществлена сборка гибридных наноструктур, состоящих из коллоидных КТ CdS, легированных Eu^{3+} и молекул метиленового голубого. Вывод о гибридной ассоциации сделан на основании увеличения полуширины спектров поглощения и люминесценции молекул метиленового голубого.

5. Получены спектральные данные, демонстрирующие безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции КТ CdS и от легирующих их ионов Eu^{3+} (в большей степени) к молекулам метиленового голубого.

6. Гибридная ассоциация легированных КТ с молекулами метиленового голубого приводит к сокращению времени жизни рекомбинационной люминесценции КТ и её тушению с константой $k_q \sim 4.7 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, а также тушению внутрицентральной люминесценции ионов Eu^{3+} (константа тушения $k_q \sim 2.7 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$).

ГЛАВА 6 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДОВ СЕРЕБРА, КАДМИЯ И ЦИНКА И ИХ АССОЦИАТОВ С ТИАЗИНОВЫМИ И КСАНТЕНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ [428-433]

Установленные в данной диссертационной работе закономерности фотопроцессов, происходящих с участием энергетических уровней структурных дефектов в коллоидных КТ сульфидов серебра и кадмия, свидетельствуют о возможности использования их свойств для низкопорогового ограничения мощности оптического излучения за счет нелинейного поглощения и нелинейной рефракции лазерных импульсов. Указанные оптические нелинейности могут быть достигнуты за счет оптических переходов с участием долгоживущих состояний уровней структурных дефектов. В таком случае особенностью такого рода оптических нелинейностей является их “накопительный” характер. Наряду с дефектами в КТ, в формировании новых нелинейно-оптических свойств могут существенную роль играть взаимодействующие с КТ молекулы красителей. Сборка ассоциатов молекул органических красителей и коллоидных КТ, как ожидается, будет способствовать изменению нелинейно-оптических свойств. Так, фотоперенос носителей заряда между компонентами гибридных ассоциатов может влиять на уровень нелинейной рефракции, возникающей за счет эффекта заполнения состояний “band filling” – ловушек носителями заряда [434-439].

Закономерности нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов в ансамблях полупроводниковых коллоидных КТ и гибридных ассоциатах необходимы для создания новых пассивных устройств управления интенсивностью излучения наносекундной длительности. Среди них, ограничители мощности оптического излучения, устройства защиты органов зрения человека от повреждения лазерным излучением, системы адаптивной оптики, в том числе корректоры волнового фронта, построенные на нелинейной рефракции лазерных импульсов, системы выравнивания интенсивности оптических потоков в волоконных линиях связи, системах обработки и передачи данных и т.п.

Низкопороговое ограничение оптической мощности к настоящему времени наблюдали для заметного круга КТ, таких как CdSe, CdS, PbSe, PbS, Ag₂S, CuS,

ZnSe, и др. [440-452]. Достоинством растворов КТ для создания нелинейно-оптических материалов является оптическая однородность и настраиваемые оптические свойства. Управление спектрами поглощения и люминесценции посредством изменения размеров КТ, обеспечивает уникальные возможности для настройки на резонанс и управления порогом включения нелинейно-оптических эффектов [441]. Использование оптических переходов в КТ с участием локализованных состояний может способствовать возникновению обратного насыщенного поглощения (RSA) за счет двухквантовых переходов через реальные состояния [434], или нелинейной рефракции, формирующейся благодаря изменению заселённости квантово-размерных и локализованных состояний [442] - эффект "band filling".

Однако современные представления не детализируют картину процессов, определяющих нелинейно-оптические эффекты КТ. К настоящему моменту времени причины формирования нелинейно-оптического отклика полупроводниковых коллоидных КТ активно продолжают исследоваться [434,440,443]. Определяющим фактом повышенного интереса к КТ является существование высокой плотности локализованных состояний структурных дефектов объёма и интерфейса, недостижимых для массивных кристаллов полупроводников этого же соединения, которые обеспечат низкопороговые нелинейно-оптические эффекты.

Для КТ сульфидов кадмия и серебра оптические нелинейности исследуются сравнительно давно. Для КТ CdS нелинейности, которые вызываются двухфотонными процессами, оказались отнюдь не низкопороговыми. Для их наступления требуются плотности мощности наносекундных импульсов, составляющие 1-10 ГВт/см² [444]. Возбуждение в области наиболее вероятного экситонного перехода в оптическом поглощении показало коэффициент насыщения поглощения, равный 1.2-1.5 МВт/см² [445]. Эта величина оказалась в 1000 раз ниже, чем для массивного CdS (65 ГВт/см²). Но при этом отсутствуют данные о вероятном возникновении нелинейной рефракции, несмотря на значительную степень нестехиометрии этого соединения. В работах [446] нелинейная рефракция наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм для КТ CdS все же была найдена. Двухфотонное поглощение и поглощение свободными носителями заряда обнаружено для КТ CdS/ZnS и CuS в

[447].

С помощью размерного эффекта в КТ CdSe/ZnS реализована нелинейная рефракция при резонансном пикосекундном возбуждении основного экситонного перехода [448]. За счет незначительной отстройки зондирующей частоты от частоты экситонного перехода (положительной и отрицательной) продемонстрировано изменение знака нелинейной рефракции в согласии с дисперсионными соотношениями Крамерса-Кронига для показателей преломления и поглощения. Кроме нелинейной рефракции для КТ CdSe/ZnS обнаружено RSA [449]. Однако представленная модель имеет противоречие с условиями наблюдения RSA, поскольку основана на экситонных переходах. В этом случае трудно ожидать большего сечения поглощения в возбуждённом состоянии. Одновременно в сформулированной модели игнорируются локализованные состояния и переходы с их участием, несмотря на то, что квантовый выход люминесценции заметно меньше единицы.

Нелинейно-оптические свойства КТ Ag₂S, PbS, PbSe, обладающих существенно большей нестехиометрией, исследованы в большей степени. Для КТ PbS и PbSe, покрытых олеиновой кислотой, наблюдали эффективное RSA для наносекундных импульсов (532 нм) [450]. При этом методом z-сканирования в схеме с закрытой апертурой наблюдается дефокусировка. Обнаружена связь нелинейно-оптического сигнала с параметрами синтеза КТ и, как следствие, с концентрацией локализованных состояний в них. Данные о нелинейно-оптических свойствах КТ Ag₂S, стабилизированных различными органическими молекулами разнообразны и часто противоречивы [442,443,451,452]. Нелинейное поглощение в образцах КТ Ag₂S интерпретируется как двухфотонное поглощение [452], так и как RSA [442]. Тепловая дефокусировка для непрерывного излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт подробно исследована для КТ Ag₂S в диметилсульфоксиде [452].

Следует отметить работы, посвящённые исследованиям нелинейно-оптических свойств гетеросистем, таких как КТ Ag₂S-CuS, Ag₂S-CdS, Ag₂S-ZnS, Ag₂S/графен и др.) [444,453]. Ключевую роль в формировании гибридных свойств и снижении порога включения нелинейно-оптических эффектов играют процессы переноса носителей заряда между компонентами сложных систем, что определяется взаимным расположением уровней энергии квантово-размерных

состояний в гетероструктуре.

Удивительно, что систематические работы по установлению условий возникновения новых нелинейно-оптических свойств в гибридных ассоциатах КТ и органических красителей пока не ведутся. По-видимому, только для гибридных ассоциатов КТ CdSe/ZnS с молекулами фуллерена C₆₀ и перилена найдено ограничение оптической мощности за счет фотоиндуцированного переноса и разделения зарядов [454].

Таким образом, краткий обзор публикаций свидетельствует об отсутствии сформулированных механизмов формирования нелинейного поглощения для полупроводниковых КТ с учётом локализованных состояний, а также условий возникновения и знака нелинейной рефракции. Также не решен вопрос связи люминесцентных и нелинейно-оптических свойств КТ. Проблема прогнозирования и управления нелинейно-оптическими свойствами гибридных ассоциатов в литературе не рассмотрена вовсе.

6.1 Метод Z-сканирования для исследования нелинейно-оптического отклика в выбранных объектах

Закономерности нелинейного поглощения и рефракции лазерного излучения, представленные в данной части работы, исследовали методом z-сканирования. Он основан на измерении нормализованного пропускания исследуемого образца при его перемещении относительно фокальной плоскости собирающей линзы, вдоль оптической оси z [455]. В свою очередь, нормализованное пропускание определяется как отношение коэффициента пропускания образца $T_{измер}(z)$ в точке с координатой z к пропусканию образца в линейном режиме при низкой интенсивности, которое регистрируется вдали от фокуса линзы $T_{измер}(z \rightarrow \infty)$:

$$T(z) = \frac{T_{измер}(z)}{T_{измер}(z \rightarrow \infty)}. \quad (6.1)$$

В методе z-сканирования пропускание образца измеряется при условии различного поперечного размера гауссова пучка (различной интенсивности), т.е. из при изменении координаты z фактически осуществляется сканирование по интенсивности пробного лазерного излучения.

Различают две конфигурации данного метода: геометрия с открытой (ОА) и закрытой апертурой (СА). В геометрии с открытой апертурой измеряется всё прошедшее через образец излучение. При этом изменение интенсивности излучения возможно только из-за вариации абсорбционных свойств образца. Здесь возможно увеличение пропускания образца вблизи фокуса собирающей линзы ($z = 0$) – насыщение поглощения, либо уменьшение пропускания образца – нелинейное поглощение (многофотонное или обратное насыщение поглощения с участием реальных состояний) или динамическое рассеяние.

При сканировании нормализованного пропускания при прохождении образцом фокальной плоскости линзы нелинейная рефракция, самофокусировка или дефокусировка будет изменять расхождение пучка. Измерение интенсивности излучения, прошедшего через апертуру, ограничивающую среднюю часть пучка, позволит детектировать нелинейную рефракцию. Однако в таком случае также будет вклад в измеряемый сигнал и от абсорбционных нелинейных процессов. В случае отсутствия абсорбционных нелинейных процессов нормализованное пропускание для точки $z = 0$ будет равно единице. При этом весь гауссов пучок проходит через центр наведённой динамической линзы без изменения своей геометрии. Вдали от фокуса собирающей линзы интенсивность лазерного излучения будет низкой, и нелинейная рефракция и поглощение не будут влиять на прошедшую через образец интенсивность. Если максимум в кривой нормализованного пропускания наблюдается, когда образец расположен слева перед фокусом линзы и минимум, когда образец располагается справа, то наблюдается отрицательная нелинейная рефракция или дефокусировка. Положительная динамическая линза (рефракция) в z -скане проявляется в виде зеркально симметричной относительно точки $z = 0$ конфигурации пика и впадины.

Поскольку чувствительность метода к нелинейной рефракции обеспечивается ограничением пучка при помощи апертуры, то её удаление исключает влияние на профиль нормализованного пропускания нелинейного преломления.

Схема метода z -сканирования представлена на рисунке 6.1. Исследуемый образец перемещается вдоль оси z через фокус длиннофокусной собирающей линзы, на которую падает гауссов пучок. Интенсивность излучения, падающая на

образец, непрерывно изменяется при сканировании по z . Интенсивность или энергия импульса после прохождения излучения через образец регистрируется кремниевым фотодиодом 2 в зависимости от координаты образца z относительно фокальной плоскости $z = 0$ (z-скан).

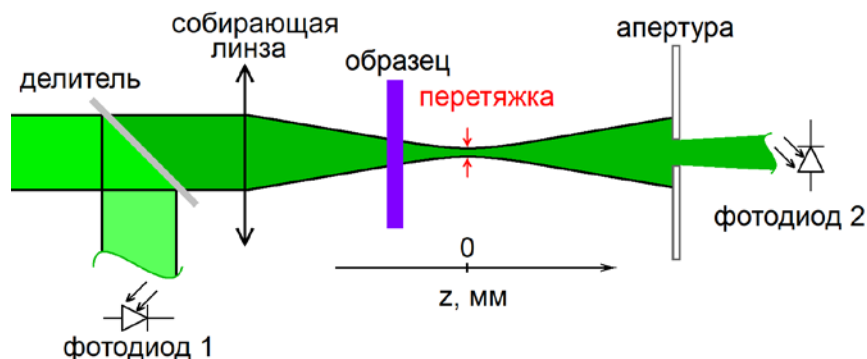


Рисунок 6.1 – Принципиальная схема установки для z-сканирования

Экспериментальная установка z-сканирования – автоматический комплекс. Все исследования выполняли на YAG:Nd³⁺-лазере (LS-2132UTF, LOTIS ТП), длительность импульсов которого составляла 10 нс при частоте повторения 1 Гц. Излучение лазера фокусировали линзой с $f = 310$ мм. Диаметр перетяжки пучка в фокальной плоскости составлял 70 мкм. Образец перемещали вдоль оптической оси z через фокальную плоскость линзы в направлении к фотодиоду 2 (ФД-24к), при помощи моторизованного линейного транслятора 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa).

Для учёта флуктуаций интенсивности (энергии) импульсного лазерного излучения, составляющих величину около 10 %, использовали дополнительный фотодиод 1 (ФД-24к), на который с помощью светоделительной пластины направляли часть излучения. Сигнал с обоих фотодиодов в режиме реального времени регистрировался осциллографом GW Instek GDS-73254 и передавался на компьютер. Далее происходила нормировка сигнала фотодиода 2 на сигнал с фотодиода 1. Энергия лазерных импульсов варьировалась при помощи нейтральных светофильтров.

Для реализации геометрии с закрытой апертурой использовали диафрагму с отверстием, пропускающим $\sim 5\%$ лазерного излучения гауссова пучка перед фотодиодом 2. На расстоянии 100 см от зоны фокусировки устанавливалась диафрагма диаметром 1 мм (схема с ограничивающей диафрагмой или закрытой апертурой).

При проявлении нелинейного поглощения одновременно с нелинейной

рефракцией кривая z-сканирования, записанная в геометрии с закрытой апертурой, имеет уменьшенный пик и усиленную впадину относительно оси абсцисс на графике. При некоторой величине нелинейного поглощения относительно величины нелинейной рефракции в образце сигнал от первого превалирует и слабый сигнал нелинейной рефракции не детектируется.

Метод z-сканирования базируется на использовании в оптической схеме гауссова пучка, который проходит сначала через длиннофокусную собирающую линзу и приобретает за счет этого заметную сходящуюся. Напряжённость электрического поля волны в гауссовом пучке тогда будет

$$E_a(r,t) = E_0(t) \cdot \frac{\omega_0}{\omega(z)} \cdot \exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)}\right] \cdot \exp\left[-i\left(kz + \frac{kr^2}{2R(z)} + \theta\right)\right], \quad (6.2)$$

где $E_0(t)$ – мгновенное значение электрического поля в центре гауссова пучка в перетяжке $z = r = 0$, $R(z)$ – радиус кривизны волнового фронта. Второй множитель учитывает уменьшение напряжённости поля из-за расширения пучка при $z \neq 0$, $\exp[-r^2/\omega^2(z)]$ – при смещении к периферии пучка, третий множитель описывает запаздывание фазы при распространении вдоль оси z , геометрическое отставание фазы из-за сферичности волнового фронта и начальную фазу.

Нормализованное пропускание $T(z)$ тогда имеет следующий вид:

$$T(z) = \frac{\int_0^{2\pi r_a} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty P_T(z,r,t) \cdot dt \cdot dr \cdot d\varphi}{\int_0^{2\pi r_a} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty P_0(z,r,t) \cdot dt \cdot dr \cdot d\varphi}, \quad (6.3)$$

где $P_T(z,r,t)$ мощность прошедшего через образец и диафрагму пучка при наличии нелинейно-оптических процессов; $P_0(z,r,t)$ прошедшего через образец и диафрагму пучка при отсутствии нелинейно-оптических процессов, r_a – радиус отверстия в диафрагме, если она используется. Значение прошедшей в линейном режиме через образец мощности лазерного импульса без диафрагмы:

$$\int_0^{2\pi r_a} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty P_0(z,r,t) \cdot dt \cdot dr \cdot d\varphi = S \cdot \pi \omega_0^2 \cdot \frac{I_0(t)}{2} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_0 L}{2}\right], \quad (6.3.1)$$

где S – коэффициент пропускания по мощности для апертуры, если она используется:

$$S = 1 - \exp\left[-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2}\right], \quad (6.3.2)$$

где ω_a – радиус пучка на апертуре, r_a – радиус апертуры (отверстия в диафрагме). Мощность в апертуре после прохождения пучком образца и апертуры определяется путём интегрирования интенсивности пучка $|E_a(r,t)|^2$ по радиальной и угловой переменных:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{r_a} \int_{-\infty}^{\infty} P_T(z, r, t) \cdot dt \cdot dr \cdot d\varphi = 2\pi \int_0^{r_a} \int_{-\infty}^{\infty} |E(r, t)|^2 \cdot r \cdot dr \cdot dt. \quad (6.3.3)$$

После прохождения гауссова пучка через образец, изменяется фаза и амплитуда электрического поля из-за поглощения и преломления в образце. Тогда напряжённость электрического поля гауссова пучка, после прохождения образца, для случая слабо поглощающего образца и несильно меняющего фазу вектора электрического поля излучения удобно получившийся пучок разложить в ряд Тейлора. С учётом поглощения образцом, которое даётся в виде $\exp[-\alpha L/2]$ получим:

$$E(r, t) = E_0(t) \cdot \exp\left[-\frac{\alpha L}{2}\right] \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\Phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{\omega_{m0}}{\omega_m(z)} \exp\left[-\frac{r^2}{\omega_m^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R_m(z)} + i\theta_m\right], \quad (6.3.4)$$

где $\Delta\Phi_0(t) = k \cdot \Delta n_0(t) \cdot L_{eff} = k \cdot \gamma \cdot I_0 \cdot L_{eff} = k \cdot n_2 \cdot E_0^2 \cdot L_{eff}/2$ – максимальный фазовый сдвиг в перетяжке ($z = 0$), $I_0(t)$ – интенсивность в центре перетяжки пучка (то есть $r = z = 0$), а также эффективной толщиной образца $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$, связанной с толщиной L и линейным коэффициентом однофотонного поглощения α_0 . При перемещении образца вдоль оси z изменяется площадь (радиус) пучка:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{2z}{k\omega_0^2} \right)^2 \right], \quad (6.4)$$

где ω_0 – радиус перетяжки в точке $z = 0$, представляющий собой расстояние от оси пучка до точки, в которой напряженность поля уменьшается в e раз, k – величина волнового вектора. В точке $z = 0$ волновой фронт гауссова пучка является плоским.

Выражение (6.3) упрощено для нескольких случаев:

1. Величина нормализованного пропускания образца для двухфотонного

поглощения при исследовании z-сканов в геометрии с открытой апертурой (пренебрегается всеми фазовыми искажениями) с учётом $S = 1$, $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$ имеет вид [455]:

$$T(z) = \frac{1}{q(z,0)\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(z,0)e^{-\tau^2}] d\tau, \quad (6.5)$$

где $q = \beta I_0 L_{eff} / [1 + z^2/z_0^2]$, $z_0 = 0.5k\omega_0^2$ – рэлеевская длина перетяжки, $k = 2\pi/\lambda$ – значение волнового вектора, λ – длина волны, а I_0 – интенсивность лазерного излучения в фокальной плоскости, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ – эффективная толщина образца. Для случая малой нелинейной добавки к поглощению, т.е. $|q| < 1$ в перетяжке нормализованное пропускание будет:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{-q(z,0)^m}{(1+m)^{3/2}}. \quad (6.6)$$

Оставляя первое слагаемое, зависящее от координаты, получим:

$$T_{OA}(z) = 1 - \frac{-\beta I_0 L_{eff} \phi}{2\sqrt{2} \left[1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right]}. \quad (6.7)$$

2. Величина нормализованного пропускания образца в пренебрежении двухфотонным поглощением с учётом только нелинейной рефракции (фазовый сдвиг) при исследовании z-сканов в геометрии с закрытой апертурой с учётом $S \ll 1$, $n(I) = n_0 + \gamma I$ будет [455]:

$$T_{CA}(z) = 1 + \frac{4 \frac{z}{z_0} \Delta\Phi (1-S)^{0.25}}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \left(9 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)} \approx 1 + \frac{4 \frac{z}{z_0} k \Delta n_0 L_{eff} \phi}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \left(9 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)}. \quad (6.8)$$

3. Величина нормализованного пропускания образца с учётом двухфотонного поглощения и нелинейной рефракции, при исследовании z-сканов в закрытой апертуре с учётом $S \ll 1$, $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$, $n(I) = n_0 + \gamma I$ будет [455]:

$$T_{CA}(z) = 1 + \frac{4 \frac{z}{z_0} \Delta\Phi}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \left(9 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)} - \frac{2 \left(3 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \Delta\Psi}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \left(9 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)}, \quad (6.9)$$

где $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{eff}$.

4. Для простой двухуровневой системы, выражение (6.3) в пренебрежении фазовыми искажениями и двухфотонным поглощением, с учётом, что коэффициент поглощения такой системы даётся выражением

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I(z)/I_{sat}}, \quad (6.10)$$

где I_{sat} – интенсивность насыщения равная $I_{sat} = hv/(\sigma\tau)$, σ – эффективное сечение поглощения излучения основным состоянием, τ – время жизни возбуждённого состояния, будет

$$T_{SA}(z) = 1 + \frac{I_0}{I_{sat} \left[1 + z^2 / z_0^2 \right]}, \quad (6.11)$$

5. В случае, когда в образце наблюдается насыщенное поглощение и двухфотонное поглощение выражение для нормализованного пропускания, при исследовании z-сканов в открытой апертуре используют произведение выражений

$$T_{SA,TPA}(z) = \left(1 - \frac{-\beta I_0 L_{\text{эфф}}}{2\sqrt{2} \left[1 + z^2 / z_0^2 \right]} \right) \cdot \left(1 + \frac{I_0}{I_{sat} \left[1 + z^2 / z_0^2 \right]} \right), \quad (6.12)$$

6. В случае, когда в образце одновременно наблюдается насыщение поглощения и нелинейная рефракция, необходимо использовать комбинацию выражений (6.8) и (6.11)

$$T_{SA}(z) = \left(1 + \frac{4 \frac{z}{z_0} k \Delta n_0 L_{\text{эфф}}}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \left(9 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)} \right) \cdot \left(1 + \frac{I_0}{I_{sat} \left[1 + z^2 / z_0^2 \right]} \right), \quad (6.13)$$

Все эти выражения будут использованы нами для определения коэффициентов нелинейного поглощения β и нелинейной рефракции γ при аппроксимации кривых z-сканирования.

Установка z-сканирования была откалибрована с использованием CS_2 – кювета с дисульфидом углерода помещалась вместо образца. Полученную кривую z-сканирования аппроксимировали зависимостью (6.9), что позволяло определить радиус перетяжки пучка (35 мкм) в фокальной плоскости собирающей линзы на основе известных значений нелинейно-оптических параметров CS_2 [455].

6.2 Нелинейное поглощение и нелинейная рефракция лазерных импульсов в ансамблях коллоидных КТ сульфидов серебра, цинка и кадмия [428,429]

Приведенные в предыдущих главах экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу существования в коллоидных КТ сульфидов цинка-кадмия и серебра развитой системы локальных состояний, оптические переходы с участием которых играют важнейшую роль в формировании люминесцентных свойств КТ и гибридных наноструктур, построенных на их основе. Структуру, энергетические и оптические свойства этих локализованных состояний определяют преимущественно два фактора. Первый из них базируется на исходно заметной нестехиометрии рассматриваемых соединений [72-77], обеспечивающей высокую концентрацию собственных дефектов – межузельных ионов и вакансий. Вторым фактором – условия синтеза коллоидных нанокристаллов указанных соединений и оптимальность выбора пассиватора, снижающего концентрацию оборванных связей на интерфейсах КТ.

В данном параграфе будет выполнен сравнительный анализ оптических нелинейностей, наблюдаемых при воздействии 10 нс и 40 пс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺. При этом наибольшее внимание будет уделено участию локализованных состояний в формировании оптических нелинейностей “накопительного” характера. В этом смысле показательными и обладающими существенными отличиями являются КТ Cd_xZn_{1-x}S и Ag₂S.

На рисунках 6.2 и 6.3 представлены кривые z-сканирования для указанных КТ. Отметим, что для КТ CdS и Cd_{0.5}Zn_{0.5}S отсутствует нелинейно-оптический отклик при воздействии 10 нс импульсов с длиной волны 532 нм. Существенное увеличение падающей мощности на такие образцы (в 250 раз) для более коротких (40 пс) импульсов приводит к возникновению нелинейного поглощения. В z-сканах наблюдается узкая и симметричная впадина вблизи $z = 0$ (рисунок 6.2), которую следует отнести к двухфотонному поглощению через виртуальные состояния. В случае измерения z-сканов в схеме с закрытой апертурой динамическая линза не проявляется. Это неслучайно и подтверждает тот факт, что отсутствие резонансных уровней, подходящих для двухквантового возбуждения КТ CdS и Cd_{0.5}Zn_{0.5}S, является одной из причин отсутствия сигналов обратного насыщенного поглощения при воздействии импульсов с длиной волны 532 нм.

Кроме того, вспомним, что при УФ возбуждении перечисленные КТ люминесцируют в области 500-600 нм (глава 1). Эта люминесценция возникает в результате донорно-акцепторной рекомбинации на уровнях структурных дефектов. Уровни центров люминесценции, очевидно, не участвуют в двухфотонных переходах на длине волны 532 нм, что подтверждается отсутствием близких к указанной длине волны областей возбуждения рекомбинационной люминесценции.

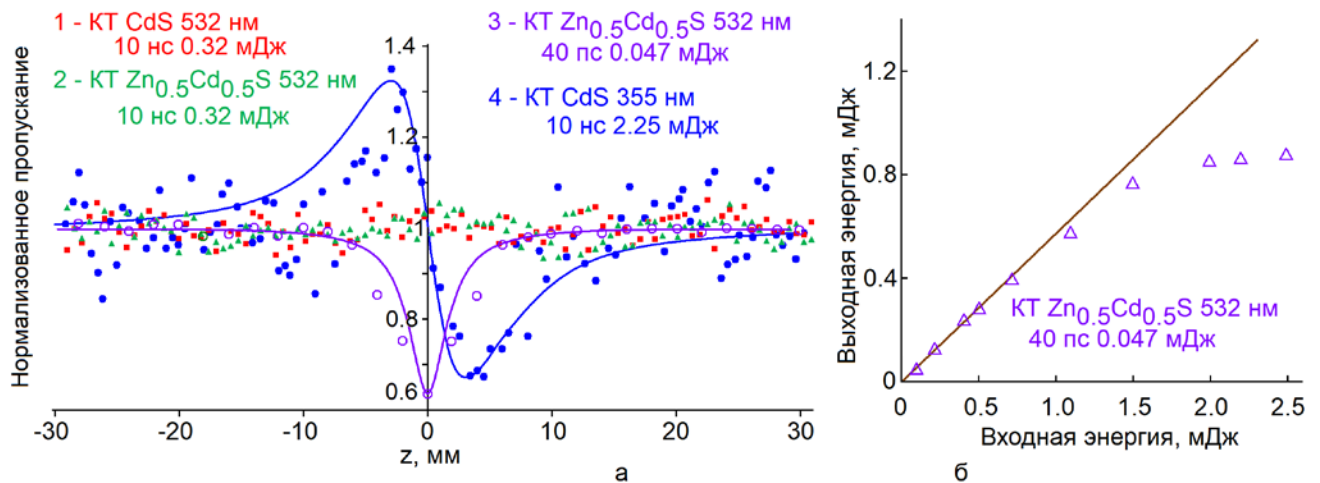
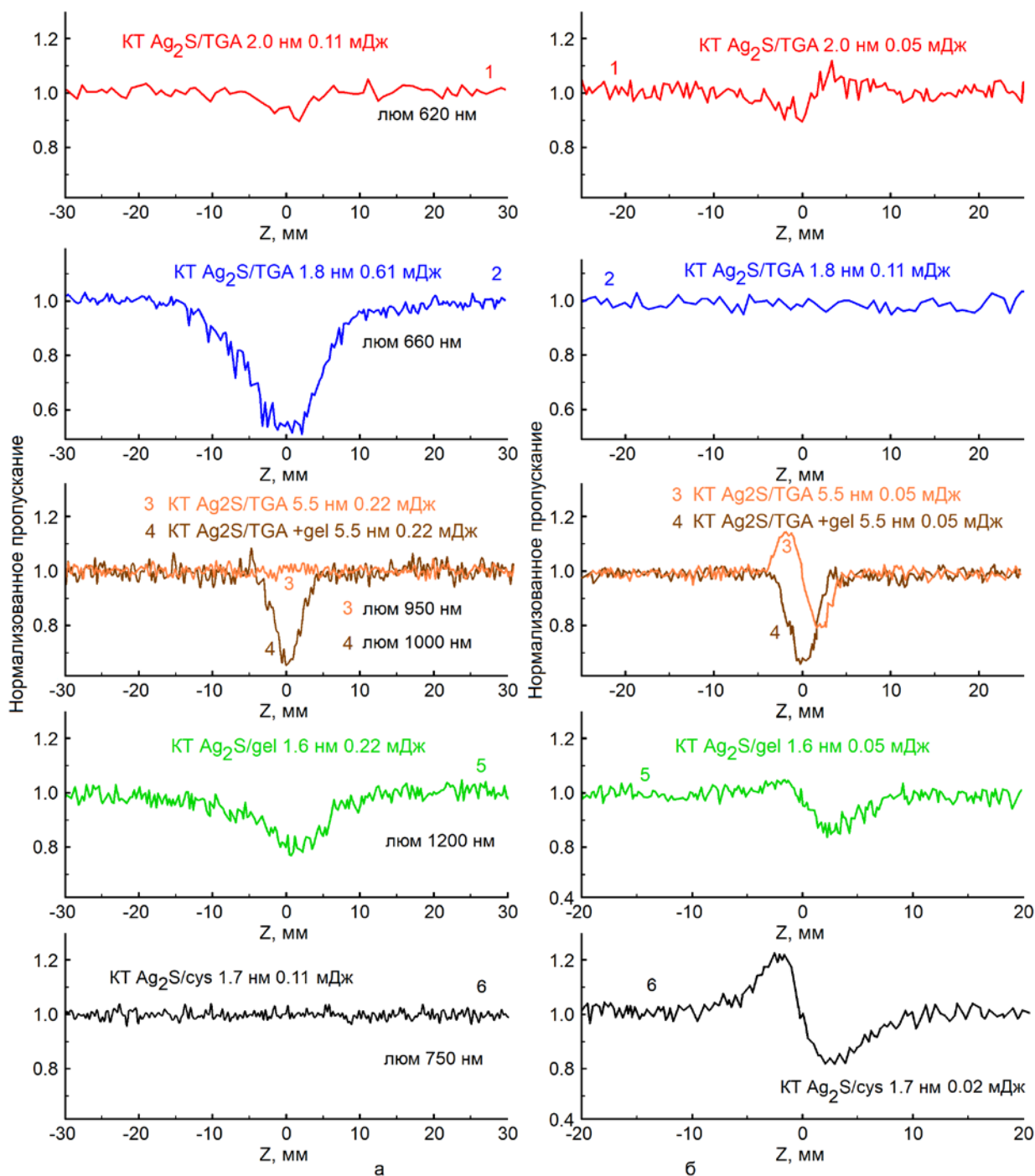


Рисунок 6.2 – Кривые Z-сканирования образцов коллоидных КТ CdS и Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, в геометрии с закрытой апертурой (СА)

Однако для излучения третьей гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (355 нм), приходящегося на область экситонного поглощения, найден сигнал от нелинейной рефракции при использовании схемы с закрытой апертурой. Это указывает на участие локальных уровней в КТ CdS в формировании нелинейной рефракции. Эти уровни также могут определять процессы обмена носителями заряда в гибридных ассоциатах, обеспечивая возникновение нового “гибридного” нелинейно-оптического отклика. Кривые z-сканирования для КТ CdS демонстрируют дефокусировку импульсного излучения третьей гармоники YAG:Nd³⁺ лазера. Отрицательная нелинейная рефракция может определяться несколькими причинами. Как известно из элементарной теории дисперсии, изменение концентрации носителей заряда на состояниях КТ в, возникающего при поглощении излучения должно приводить к изменению показателя преломления. Для многоуровневой системы, такой как КТ с локальными уровнями структурных дефектов показатель преломления, также как и показатель поглощения на каждой длине волны, определяется заселённостью всех уровней.



а – измеренные в открытой апертуре, б – в закрытой

Рисунок 6.3 – Кривые Z-сканирования коллоидных КТ Ag₂S

В таком случае, изменения показателя преломления может иметь как положительный, так и отрицательный знак [450]. Также возможна тепловая рефракция. Ниже будут приведены оценки вклада тепловой рефракции в наблюдаемую картину нелинейного отклика. Будет показано, что наблюдаемая нелинейная рефракция имеет нетепловую природу. Возбуждение КТ в области сильного собственного поглощения приводит к изменению показателя преломления за счет возбуждения носителей заряда и заполнения ими

энергетических состояний, в том числе ловушек, связанных со структурными дефектами.

Отсутствие заметного нелинейно-оптического отклика в КТ CdS и Cd_{0.5}Zn_{0.5}S при воздействии излучения второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) указывает на то, что центры донорно-акцепторной рекомбинационной люминесценции не участвуют в процессах нелинейного поглощения света. Двухфотонные переходы требуют существенного увеличения падающей на образец оптической мощности и наблюдаются для 40 пс импульсов (532 нм) без участия реальных локализованных состояний. Необходимо отметить, что двухфотонные переходы обеспечивают ограничение оптической мощности (рисунок 6.2 б). Вместе с тем наличие нелинейной рефракции при воздействии импульсов с длиной волны 355 нм демонстрирует возможность участия локализованных состояний, в том числе и уровней центров люминесценции в формировании рефракционных нелинейностей гибридных ассоциатов.

Нелинейно-оптические свойства коллоидных КТ Ag₂S/TGA, обладающих существенно большей степенью нестехиометрии и рекомбинационной люминесценцией, возникающей в результате переходов неравновесных электронов и дырок на один уровень вблизи середины запрещенной зоны, оказались отличающимися от случая КТ CdS и Cd_{0.5}Zn_{0.5}S.

Для большинства исследованных образцов КТ Ag₂S кривые z-сканирования, полученные в геометрии с открытой апертурой (ОА), демонстрировали симметричный провал (рисунок 6.3) в нормализованном пропускании около фокальной плоскости ($z = 0$). Наблюдаемая закономерность и её относительно низкий порог проявления указывают на обратное насыщение поглощения, возникающего в результате двухквантовых переходов в КТ Ag₂S через реальные уровни структурных дефектов. При этом оказалось, что вероятность поглощения для второго перехода оказывается больше сечения поглощения первого. Таким условиям могут удовлетворять центры рекомбинационной люминесценции. Их участие в формировании RSA подтверждается анализом z-сканов и сопоставление этих данных со свойствами люминесценции (энергия перехода, время жизни люминесценции).

Наибольший отклик имеют КТ Ag₂S/TGA с рекомбинационной люминесценцией при 660 нм (рисунок 6.3, 2). Для таких образцов изменение

нормализованного пропускания достигали $|\Delta T_{\text{макс}}| = 0.5$ вблизи $z = 0$ [429]. Кривые z-сканирования для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ люминесцирующих в области 900-950 нм, демонстрируют практически незаметный провал в нормализованном пропускании (рисунок 6.3, 3). Также минимальный провал величины нормализованного пропускания около $z = 0$ демонстрировали образцы КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих экситонной люминесценцией (620 нм) (рисунок 6.3, 1). Замена органического стабилизатора на желатину для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ обеспечивала длинноволновое смещение максимума полосы люминесценции к 1200 нм и формирование незначительного провала в кривых z-сканирования вблизи $z = 0$. Эта закономерность, по-видимому, связана с существенной расстройкой резонансов для двухквантовых переходов с участием центров люминесценции. Отметим, что внесение желатины к КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (рисунок 6.3, 3 и 4) коренным образом изменяет нелинейное поглощение, усиливая его многократно. Одновременно с этим полоса люминесценции сдвигается в длинноволновую область.

На рисунке 6.4 представлены зависимость коэффициента поглощения для КТ Ag_2S от интенсивности излучения. Во всех рассмотренных случаях коэффициент поглощения при низкой интенсивности заметно возрастает до некоторого уровня, и далее практически остаётся постоянным. Такое поведение коэффициента поглощения характерно для обратного насыщенного поглощения участием реальных уровней. При двухфотонном поглощении коэффициент поглощения является линейной функцией интенсивности падающего излучения. Таким образом, ключевую роль в формировании нелинейного поглощения играют локализованные состояния и, именно, центры люминесценции (рисунок 6.4). В пользу этого заключения свидетельствует также поведение времен жизни люминесценции КТ Ag_2S . Для случая наиболее сильно проявляющегося эффекта RSA, свойственного для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ размером 1.8 нм, обладающих рекомбинационной люминесценцией при 660 нм, скорость рекомбинации носителей заряда на центрах люминесценции невысока. За первые 10 нс, соответствующих длительности импульса $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ лазера, люминесценция затухает всего в 5 раз. То есть фотовозбуждёнными остаются около 20% центров люминесценции. Именно эти центры люминесценции вносят наибольший вклад в нелинейно-оптический отклик. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ имеющих экситонную люминесценцию (620 нм), наоборот интенсивность свечения за первые 10 нс

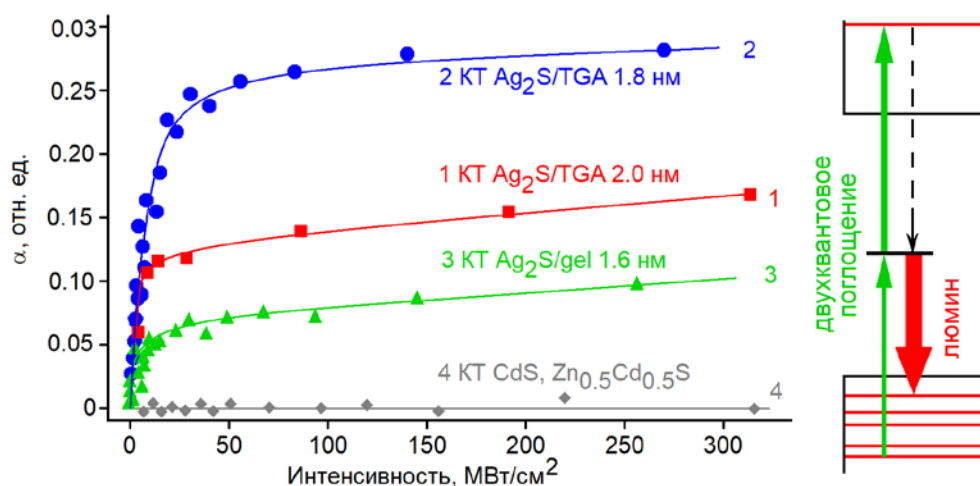


Рисунок 6.4 – Зависимости коэффициента поглощения от интенсивности для образцов КТ Ag_2S , CdS и $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, измеренные в схеме с открытой апертурой для 10 нс импульсов с длиной волны 532 нм

уменьшается в 1000 раз [429]. При этом отсутствует рекомбинационная люминесценция и RSA. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих свечением в области 900-1000 нм, за 10 нс, интенсивность люминесценции падает примерно в 50 раз. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$, несмотря на значительное время жизни возбуждённого состояния центра люминесценции (люминесценция затухает всего в 2.5 раза за 10 нс), имеется значительная расстройка резонанса и невысокая эффективность процесса RSA для обоих образцов. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$ длина волны 532 нм приходится на область однофотонного собственного поглощения и условия для наблюдения RSA не выполняются. Таким образом, величина обнаруженных оптических нелинейностей согласована с временем жизни возбужденного люминесцентного состояния КТ Ag_2S и с условием для резонанса энергии падающих фотонов и энергии переходов в центрах люминесценции [429]. Поэтому нелинейно-оптический процесс, приводящий к нелинейному поглощению в коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$, следует интерпретировать как RSA с участием центров рекомбинационной люминесценции [429].

Аппроксимация экспериментальных кривых z-сканирования выражением (6.9) позволила определить значения коэффициента нелинейного поглощения для импульсов с энергией 0.22 мДж: КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип II – $\beta = 2.5 \cdot 10^{-9}$ см Вт^{-1} ; КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип III – $\beta = 1.0 \cdot 10^{-9}$ см Вт^{-1} ; КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ – $\beta = 3.0 \times 10^{-9}$ см Вт^{-1} . Однако строгий смысл это значение имеет только в случае двухфотонного поглощения. В случае обратного насыщения поглощения нелинейный коэффициент поглощения зависит от используемой интенсивности в

эксперименте, как это показано на рисунке 6.4.

Кроме обратного насыщенного поглощения в z-сканах, записанных в геометрии с закрытой апертурой, в большинстве случаев наблюдали динамическую линзу. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ I типа размером 2.0 нм с наиболее совершенными интерфейсами и экситонной люминесценцией (620 нм) отмечена фокусировка излучения второй гармоники $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ лазера (532 нм). Для этих КТ наблюдали экситонный переход в поглощении, и рефракция найдена для энергии импульса 0.06 мДж, при которой нелинейное поглощение ещё не наступает. Обнаруженная здесь нелинейная рефракция не тепловая, так как для сульфида серебра, известен отрицательная зависимость от температуры коэффициента преломления $dn/dT = -1.17 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [452].

Поскольку излучение второй гармоники $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ лазера (532 нм) сильно поглощается коллоидными КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ 2.0 нм, то эффективно возбуждаются носители заряда. В таком случае, изменение коэффициента преломления вызвано изменением заселённости состояний КТ Ag_2S [514,515]. Для системы двухуровневых осцилляторов известна связь показателя преломления и концентрации носителей заряда [456]:

$$\Delta n_{fc} = -\frac{2\pi N e^2}{n_0 \mu \omega^2} \cdot \frac{E_{fc}^2}{E_{fc}^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (6.14)$$

где μ – приведенная эффективная масса, N – концентрация носителей заряда, n_0 – линейный показатель преломления, $\hbar\omega$ – энергия кванта излучения, E_{fc} – энергия резонансного перехода.

Исходя из выражения (6.14), приходим к увеличению показателя преломления с ростом интенсивности излучения и положительной рефракции для коллоидных КТ. Вероятной причиной нелинейной рефракции для КТ Ag_2S , обладающих экситонной люминесценцией, является возбуждение экситонов и заполнение возбужденных состояний. Заметим, что предложенная схема изменения показателя преломления под действием света, в результате которого часть электронов переходит из основного состояния в возбуждённое, описывает только двухуровневую систему.

Z-скан от образца КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающего люминесценцией в области 900 нм, имеет ассиметричный профиль другого знака. Наблюдали дефокусировку при отсутствии точки $T_{(z=0)} = 1$, что указывает на одновременное с

дефокусировкой проявление эффекта RSA. Коэффициент тепловой рефракции для сульфида серебра также отрицательный. Поэтому для определения механизма нелинейной рефракции исследовали дополнительный набор образцов, отличающихся ближайшим окружением КТ, параметров люминесценции и оценки вклада тепловой рефракции в наблюдаемую картину нелинейного показателя преломления.

Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$ в кривой z -сканирования для $z < 0$ наблюдается максимум нормализованного пропускания и минимумом для $z > 0$ ($T_{\min} = 0.82$), что соответствует отрицательной нелинейной рефракции. Более того, для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ размером 5.5 нм при добавлении в качестве дополнительного стабилизатора желатины нелинейно-оптический отклик изменяется с рефракционного ($n_2 < 0$) на абсорбционный – обратное насыщенное поглощение (рисунок 6.3, кривые 3 и 4). Необходимо отметить, что поглощение для этих двух образцов одинаково на длине волны 532 нм и количество выделяющегося тепла в них эквивалентно. Однако изменяются люминесцентные свойства – максимум полосы люминесценции при добавлении желатины смещается в длинноволновую сторону на 50-70 нм, что указывает на определяющую роль центров люминесценции в процессах двухквантового поглощения и RSA. Таким образом, несмотря на знак нелинейной рефракции, установленные отличия в кривых нормализованного пропускания не определяются нагреванием образца.

В таблице 6.1 представлены коэффициенты нелинейной рефракции, полученные в результате аппроксимации экспериментальных кривых z -сканирования выражением (6.9). Их сопоставляли с результатами оценки коэффициента тепловой рефракции для использованных нами энергий импульса. Данные также представлены в таблице 6.1.

Оценку величины тепловой рефракции выполняли, используя решение уравнения теплопроводности в случае импульсного излучения и в пренебрежении слагаемым теплопроводности. В таком случае нелинейный показатель преломления брался в виде:

$$\gamma = \frac{1}{4n_0} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \cdot \frac{OD}{L \ln 10} \cdot \frac{t_{\text{имп}}}{\rho \cdot C_p}, \quad (6.15)$$

где $\alpha = \frac{OD}{L \ln 10}$, OD – оптическая плотность на длине волны излучения, L –

толщина образца, $\rho \cdot C_p$ – удельная теплоёмкость единицы объёма. Выбор приближения, используемого при решении уравнения тепловой диффузии, основывался на оценке времени формирования теплового равновесия в соответствии с выражением

$$\tau = \frac{\omega_0^2}{D}, \quad (6.16)$$

где D – коэффициент диффузии. Для нашего случая при $\omega_0 = 35$ мкм и $D = 1.04 \cdot 10^{-7}$ м²/с время отклика составляет 11.7 мс, что значительно превышает длительность импульса излучения. Кроме того, измерения кривых z-сканирования осуществлялись в режиме 1 импульс в секунду, что позволяло образцу остыть между импульсами и тепловое действие излучения не накапливалось.

Итак, оценки нелинейного показателя преломления γ^{heat} , обусловленного нагреванием среды, представленные в таблице 6.1, свидетельствуют о существенно меньшем расчётном значении, чем установленное в эксперименте.

Таблица 6.1 – Результаты оценки параметров нелинейной рефракции и нелинейного поглощения и тепловой линзы

Образец	OD на 532 нм	α , см ⁻¹	$\gamma^{heat} \cdot 10^{-17}$, см ² /Вт выр. (6.14)	$\gamma \cdot 10^{-15}$, см ² /Вт выр. (6.9)	$\beta \cdot 10^{-9}$, см/Вт выр. (6.9)
Ag ₂ S/TGA люм. 620 нм	0.106	0.092	-0.41	5.70	-
Ag ₂ S/TGA люм. 660 нм	0.985	0.789	-3.53	-	1.25
Ag ₂ S/TGA люм. 950 нм	0.106	0.092	-0.41	-7.10	0.17
Ag ₂ S/TGA +gel люм. 1000 нм	0.093	0.081	-0.38	-	3.20
Ag ₂ S/gel люм. 1200 нм	0.23	0.21	-0.88	-4.2	0.41
Ag ₂ S/cys люм. 750 нм	0.362	0.314	-1.41	-9.00	-
КТ CdS/TGA	0.083	0.072	-0.323	-1.00	-

Более того, величина рассчитанного коэффициента тепловой рефракции при используемых энергиях импульсов значительно меньше чувствительности установки, составляющей $5 \cdot 10^{-16}$ см²/Вт при энергии импульса 0.05 мДж.

Таким образом, обнаруженная отрицательная нелинейная рефракция в КТ Ag₂S/TGA и КТ Ag₂S/cys не связана с нагреванием образца, а определяется эффектом “заполнения зон”. При этом изменяется заселённость не только уровней размерного квантования, но также и локальных состояний структурных дефектов, что и определяет величину нелинейного показателя преломления.

6.3 Нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек сульфидов серебра, цинка и кадмия с молекулами красителей [430-433]

Следующими обсуждаемыми в настоящей главе эффектами будут нелинейное поглощение и преломление в гибридных ассоциатах КТ с молекулами красителей. Нелинейно-оптический отклик, нехарактерный для отдельных компонентов гибридных ассоциатов, наиболее вероятен в случае, когда взаимодействие КТ и молекул красителей сопровождается фотореакциями с участием неравновесных носителей заряда. Как показано в главе 4, подобные процессы наблюдаются для ассоциатов КТ Ag₂S с молекулами красителей метиленового голубого и эритрозина. При этом выполнено сравнение со случаем, когда в гибридных ассоциатах наблюдается резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, например, в случае ассоциатов с красителем тионином, в том числе для КТ CdS. Приводимые ниже оригинальные результаты, полученные для 10 нс лазерных импульсов (532 нм), сравнивались с аналогичными данными для 40 пс импульсов излучения второй гармоники YAG:Nd³⁺.

Для гибридных ассоциатов КТ Ag₂S/gel с молекулами MB кривые z-сканирования, записанные для 10 нс лазерных импульсов (532 нм) в геометрии с закрытой апертурой, начиная с энергий импульсов 0.02 мДж, демонстрировали профиль, характерный для фокусировки излучения. Фокусировка проявлялась в виде асимметрично расположенной относительно точки $T_{(z=0)} = 1$ в фокальной плоскости впадины и максимума в нормализованном пропускании (рисунок 6.5). Поскольку тепловая дефокусировка в условиях проводимого эксперимента не

наблюдается, то основной причиной изменения показателя преломления, является фотовозбуждение носителей заряда и заполнение высоколежащих энергетических состояний КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$. КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ при энергии импульсов 0.02 мДж не проявляли нелинейную рефракцию, аналогично как раствор красителя МВ.

Нелинейное поглощение гибридными ассоциатами КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и молекул МВ в геометрии с ОА обнаружено при энергии лазерных импульсов выше 0.11 мДж. При этом исчезало просветление МВ, характерное для этих молекул в желатине. Это обусловлено формированием в желатине долгоживущей в возбуждённом состоянии гидролизованной формы МВОН^* , поглощающей излучение в области 520-580 нм (максимум 567 нм), что было показано нами в главе 3. Однако при ассоциации МВ с КТ в спектрах стационарного поглощения отсутствует полоса поглощения МВОН^* . Это и определяет практически полное отсутствие просветления гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}+\text{МВ}$ на длине волны импульсного излучения 532 нм (рисунок 6.5).

В главе 4 для рассматриваемых образцов гибридных ассоциатов показано одновременное тушение ИК фотолюминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и молекул МВ. Этот процесс вызван переносом электрона между компонентами ассоциатов. Также перенос заряда изменяет заселённость локализованных состояний и уровней размерного квантования, что определяет возникновение нелинейной рефракции.

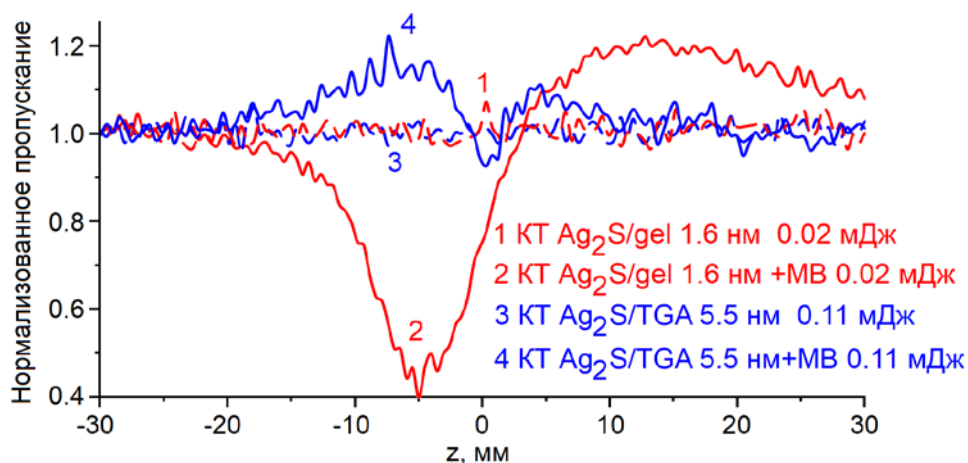


Рисунок 6.5 – Кривые z-сканирования в геометрии с закрытой апертурой, для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и их гибридных ассоциатов с молекулами МВ

Аналогично случаю гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и молекул МВ для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с молекулами Егу также обнаружено тушение люминесценции КТ и молекул Егу (рисунок 4.15). Сильное гашение люминесценции компонентов в

результате гибридной ассоциации интерпретировано как фотоперенос носителей заряда между компонентами. Как правило, скорость фотопереноса носителей заряда в гибридных ассоциатах заключено в пределах 10^{10} - 10^{12} с^{-1} [312-315]. Для ассоциатов такого типа кривые z-сканирования, записанные в геометрии с закрытой апертурой для импульсов с длиной волны 532 нм и 10 нс длительностью, представлены на рисунке 6.6. Z-скан для гибридных ассоциатов при энергии импульсов 0.06 мДж несимметричен относительно $z = 0$. Для отрицательных z обнаружен максимум, а для положительных – минимум в нормализованном пропускании, что соответствует дефокусировке – отрицательному коэффициенту нелинейной рефракции. Кроме того, обнаружено нелинейное поглощение, поскольку нормализованное пропускание $T(z = 0) < 1$.

Для образцов сравнения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ (рисунок 6.6) аналогичная по величине отрицательная рефракция была также обнаружена, однако энергия импульсов, в этом случае составила величину 0.16 мДж, что больше в 2.5 раза, чем используемая для гибридных ассоциатов. Для энергии 0.06 мДж образцы чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ не имели нелинейной рефракции, достаточной для регистрации. Величины коэффициентов γ – нелинейного преломления и β нелинейного поглощения были получены при аппроксимации экспериментальных кривых z-сканирования выражением (6.9). Они оказались равными для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ $\gamma = -1.2 \cdot 10^{-14}$ $\text{см}^2/\text{Вт}$ и $\beta = 2.5 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}/\text{Вт}$; для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}+\text{Ery}$ и $\gamma = -2.5 \cdot 10^{-14}$ $\text{см}^2/\text{Вт}$ и $\beta = 2.5 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}/\text{Вт}$. Таким образом, гибридная ассоциация увеличивает нелинейный показатель преломления γ (нелинейной рефракции) более чем в 2 раза по сравнению с чистыми КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$. Это новые “гибридные” нелинейно-оптические свойства.

Обнаруженная нелинейная рефракция образцов, чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и гибридных ассоциатов на их основе с молекулами Ery, несмотря на отрицательные значения нелинейного показателя преломления γ , не является тепловой. На это указывает несколько фактов. Во-первых, поглощение излучения на длине волны 532 нм при ассоциации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с молекулами Ery изменяется от 0.65 до 0.75. На столько же возрастает выделение тепла в образце. Однако коэффициент нелинейной рефракции γ возрастает в 2 раза. Во-вторых, уменьшение длительности импульса до 40 пс приводит к изменению знака нелинейной рефракции на положительный – наблюдается фокусировка

(рисунок 6.7) излучения. С учётом тушения люминесценции обоих компонентов (КТ и красителя), обусловленного фотопереносом носителей заряда, можно прийти к выводу, что наблюдаемая нелинейная рефракция обусловлена эффектом “band filling”, возникающим в результате изменения заселённостей носителями заряда уровней КТ. При этом, как показано в главе 4, этими уровнями, являются как локализованные состояния, так и уровни размерного квантования КТ.

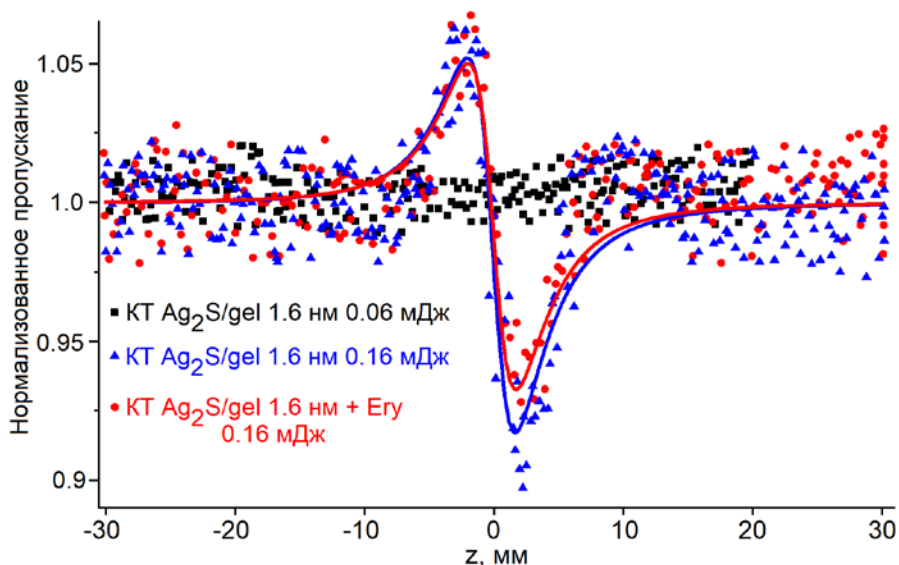


Рисунок 6.6 – Кривые z-сканирования, записанные в геометрии с закрытой апертурой, образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и их гибридных ассоциатов с молекулами Ery в геометрии с закрытой апертурой для импульсов 532 нм и 10 нс

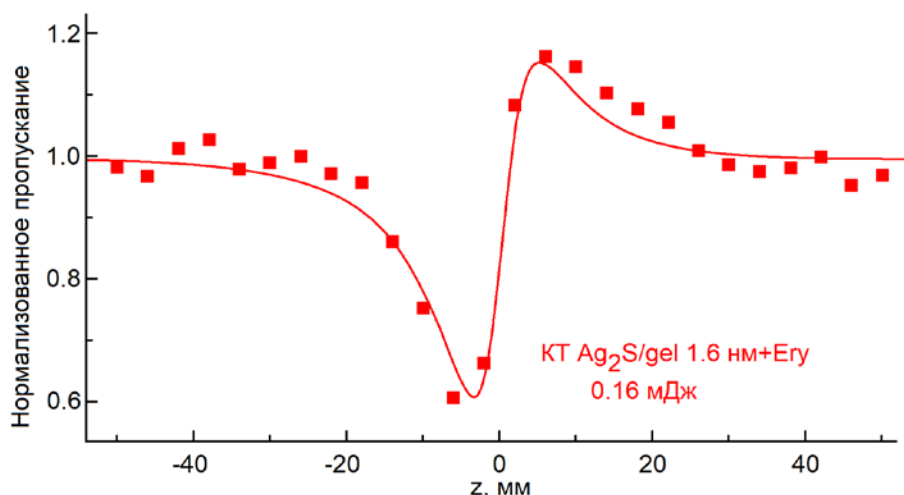


Рисунок 6.7 – Кривая z-сканирования, записанная в геометрии с закрытой апертурой гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с молекулами Ery в геометрии с закрытой апертурой для импульсов 532 нм и 40 пс

Перейдём теперь к результатам исследований нелинейно-оптических свойств гибридных ассоциатов другого типа – таких, в которых наблюдается безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Среди них

гибридные ассоциаты коллоидных КТ Ag₂S/gel с молекулами тионина (ТН).

Для гибридных ассоциатов молекул тионина и коллоидных КТ Ag₂S кривые z-сканирования представлены на рисунке 6.8. Обнаружен пик в кривой z-сканирования для отрицательных значений z и провал – для положительных. При этом для точки $z = 0$, нормализованное пропускание несколько больше единицы. Такая форма кривой z-сканирования соответствует случаю отрицательной нелинейной рефракции при одновременном насыщении поглощения. Также на рисунке 6.8 представлены кривые z-сканирования коллоидных КТ Ag₂S/gel при энергии лазерных импульсов 0.02 мДж и молекул ТН в желатине. Видно, что насыщение поглощения свойственно свободным молекулам ТН, в то время как для КТ Ag₂S/gel для энергии импульса 0.02 мДж нормализованное пропускание в диапазоне сканирования не отступает от единицы. Таким образом, обнаруженная нелинейная рефракция для гибридных ассоциатов КТ Ag₂S/gel и молекул ТН является новым “гибридным” свойством, обусловленным процессами обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов. Поскольку для энергии лазерных импульсов 0.02 мДж, используемых в эксперименте, тепловая нелинейная рефракция даёт вклад ниже порога чувствительности установки, то обнаруженная нелинейная рефракция обусловлена эффектом “band filling”. Здесь следует обратить внимание на то, что в гибридных ассоциатах КТ Ag₂S/gel и молекул ТН при возбуждении излучением с длиной волны из диапазона 500-600 нм наблюдается безызлучательный резонансный диполь-дипольный перенос энергии от молекул ТН непосредственно к центрам рекомбинационной люминесценции КТ. В таком случае, под действием лазерных импульсов (532 нм) изменяется заселённость носителями заряда квантово-размерных состояний в “валентной зоне” и состояния центра люминесценции. Аппроксимация кривых z-сканирования для гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag₂S/gel и молекул ТН выражением (6.13) позволила определить коэффициент нелинейной рефракции – $\gamma = 2.5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$.

Ещё одним типом гибридных ассоциатов, в которых наблюдали безызлучательный перенос энергии, являются ассоциаты КТ CdS/TGA и MB. Как показано в главе 3, безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения осуществляется от центров рекомбинации к катионам MB⁺, существенную конкуренцию которому составляет перенос возбуждения к другим формам MB,

поглощающих в области 500-600 нм. Для гибридных ассоциатов МВ с коллоидными КТ CdS/TGA под воздействием 10 нс импульсов (с длиной волны 532 нм и энергией импульса 0.16 мДж) в геометрии с открытой апертурой наблюдали насыщение поглощения. Величина нормализованного пропускания образца при приближении к фокальной плоскости линзы растет $T \approx 1.07$, а затем

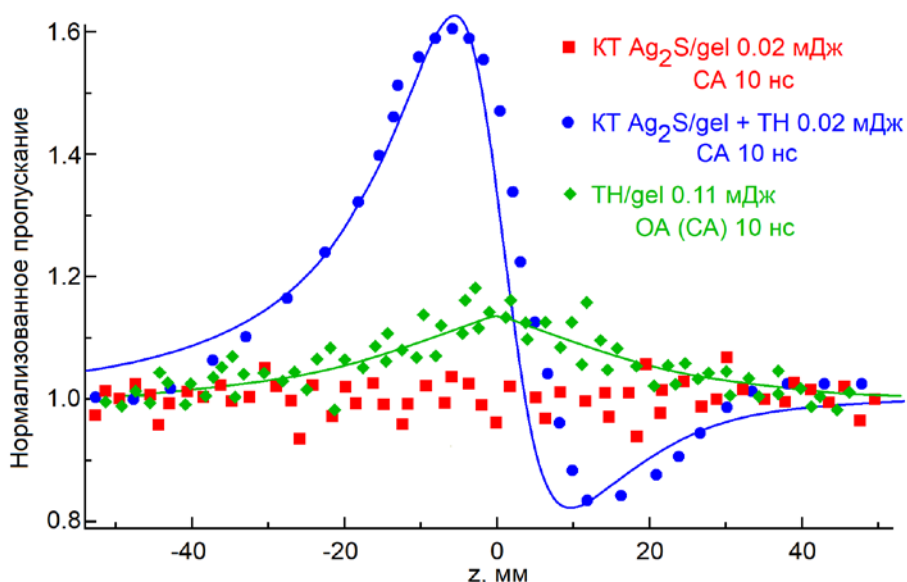


Рисунок 6.8 – Кривые z-сканирования для гибридных ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S/gel}$ и молекул ТН

резко уменьшается на 0.65 (рисунок 6.9). Насыщение поглощения обусловлено истощением основного уровня, возникающим благодаря длительному времени жизни молекул красителя в триплетном состоянии. Однако для метиленового голубого в воде в концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М насыщение поглощения отсутствует. При сборке ассоциатов МВ с КТ CdS/TGA собираются Н-агрегаты МВ и заметная концентрация гидролизованной формы МВ-ОН*, максимум поглощения которой расположен около 565 нм. Более того, показано, что время восстановления поглощения после импульсного возбуждения (“памп-проб”) этой гидролизованной формы находится в наносекундном диапазоне времён, в то время как для димеров эта величина находится в пределах 10 пс. Таким образом, появление широкого контура просветления в кривых z-сканирования для гибридных ассоциатов преимущественно обусловлено насыщением поглощения в гидролизованной форме МВ-ОН*, возникающей при сборке ассоциата.

Также, изменяются параметры впадины в кривых z-сканирования около $z = 0$. В результате формирования ассоциатов – величина впадины заметно больше, а ширина меньше, чем для раствора красителя. Узкий провал в кривой z-

сканирования при ассоциации соответствует более резкой зависимости коэффициента нелинейного поглощения от интенсивности лазерного излучения. Этот факт – довод в пользу двухфотонного механизма нелинейного поглощения.

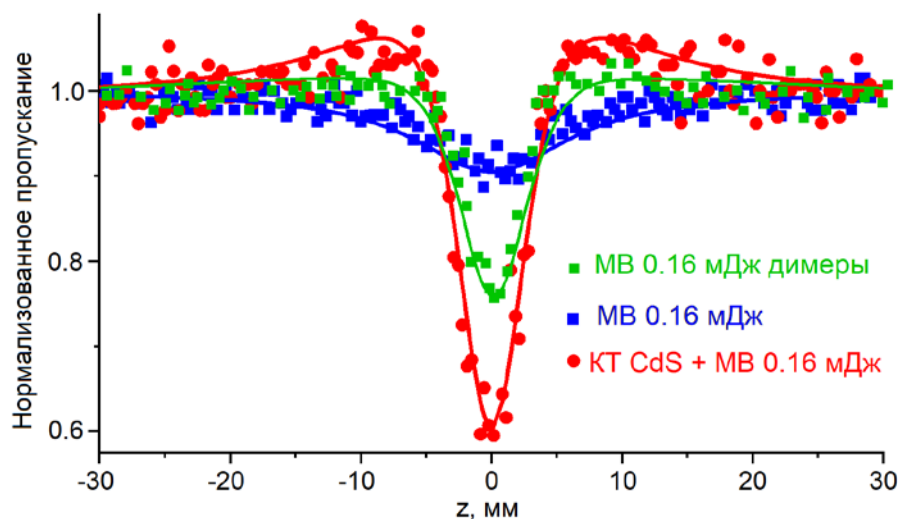


Рисунок 6.9 – Кривые z-сканирования ассоциатов коллоидных КТ CdS/TGA и молекул MB

Выше показано, что состояния центров люминесценции КТ CdS/TGA не участвуют в обратном насыщении поглощения, что, предположительно, определяется механизмом рекомбинации на донорно-акцепторных парах. Оказалось, что формирование Н-агрегатов MB при сборке ассоциатов является определяющим фактором в формировании нелинейно-оптического абсорбционного отклика гибридных ассоциатов. Действительно, кривые z-сканирования для водного раствора MB в концентрации 10^{-3} М, в котором краситель находится преимущественно в виде димеров и Н-агрегатов [421], но отсутствует гидролизованная форма, представлена также на рисунке 6.9. Кривая z-сканирования также имеет узкий провал вблизи точки $z = 0$, достигающий величины 0.25 в нормализованном пропускании. Кроме того, отмечается рост порога наступления нелинейного поглощения, по сравнению с порогом для начального раствора MB в концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М. Таким образом, кривые z-сканирования для концентрированных растворов MB, содержащих Н-агрегаты, и гибридных ассоциатов MB и КТ CdS характерны для двухфотонного поглощения.

Для определения нелинейно-оптических параметров гибридных ассоциатов – интенсивности насыщения I_{sat} и коэффициента нелинейного поглощения β , экспериментальные кривые z-сканирования аппроксимации зависимостью (6.12), учитывающей насыщенное и двухфотонное поглощение. Величина коэффициента

двухфотонного поглощения оказалась равной $\beta \approx 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ – для МВ. Увеличение глубины провала на кривой z-сканирования в результате ассоциации МВ с КТ CdS/TGA обусловлено возрастанием величины β по сравнению с чистым раствором красителя МВ в 5.2 раза. β и I_{sat} для гибридных ассоциатов оказались равными $\beta \approx 8.4 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $I_{\text{sat}} \approx 5.4 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Коэффициент нелинейного поглощения для водного раствора МВ в концентрации 10^{-3} М оказался равным $\beta = 9.3 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$, что весьма близко к аналогичной величине для гибридных ассоциатов.

Таким образом, формирование нелинейно-оптического отклика гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS/TGA и МВ обусловлено преимущественно возникновением Н-агрегатов и гидролизованной форм красителя.

Рассмотрим нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ с молекулами тионина, в которых также наблюдается безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции КТ к молекулам красителя ТН. Кривые z-сканирования для 40 пс лазерных импульсов с длиной волны 532 нм представлены на рисунке 6.10. Видно, что для образцов КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ и их гибридных ассоциатов с ТН, нормализованное пропускание уменьшается при приближении $z = 0$ и зависимость от z симметрична относительно фокуса собирающей линзы. Причём величина этого провала для обоих образцов одинакова. В данном случае, ассоциация КТ и молекул ТН не сказывается на нелинейно-оптическом отклике и новых “гибридных” нелинейных свойств не формируется. Выше было показано, что наблюдающийся провал в кривой z-сканирования чистых КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$

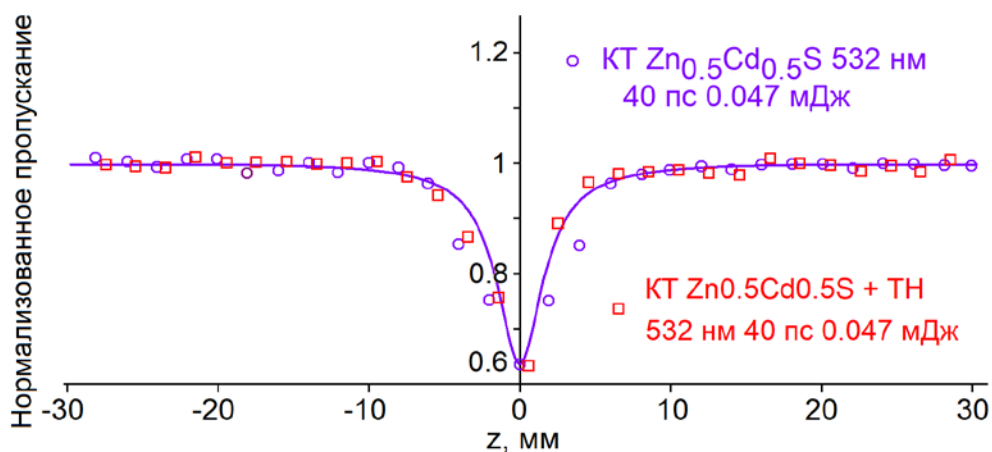


Рисунок 6.10 – Кривые z-сканирования, записанные в геометрии с закрытой апертурой, образцов коллоидных КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ и их ассоциатов с молекулами ТН, записанные для 40 пс импульсов на длине волны 532 нм

обусловлен двухфотонным поглощением через виртуальные состояния. На основании отсутствия изменения формы кривой z-сканирования при переходе от КТ к гибридным ассоциатам, можно предположить, что в последнем случае также наблюдается двухфотонное поглощение с участием виртуальных состояний. Таким образом, для 40 пс импульсов с длиной волны 532 нм, не обнаружено формирование новых нелинейно оптических свойств. Учитывая, что скорость безызлучательного переноса энергии для рассматриваемых в данной диссертационной работе в гибридных ассоциатах заключена в пределах 10^8 - 10^9 с⁻¹, то изменение заселённости квантово-размерных и локализованных состояний в КТ за время 40 пс незначительно. Таким образом, при таких длительностях импульсов рассматриваемый процесс передачи возбуждения не сказывается на формировании “новых” нелинейно-оптических свойств при гибридной ассоциации.

ВЫВОДЫ ПО ШЕСТОЙ ГЛАВЕ

1. Для набора образцов коллоидных КТ Ag₂S, стабилизированных молекулами меркаптоуксусной кислоты, аминокислоты – L-цистеин, диспергированных в желатине методом z-сканирования для десятинаносекундных импульсов излучения второй гармоники Nd³⁺:YAG лазера, установлено нелинейное поглощение и нелинейная рефракция. Показано, что эффективность нелинейного поглощения определяется средним временем жизни рекомбинационной люминесценции КТ Ag₂S, а также резонансом между энергией фотонов излучения и энергией переходов через центры рекомбинационной люминесценции. Сделан вывод о двухквантовых переходах через локальное состояние центра рекомбинационной люминесценции. Величина и знак нелинейного коэффициента преломления в КТ Ag₂S определяются состоянием поверхности КТ. Для образцов КТ Ag₂S/TGA с эситонной люминесценцией (620 нм) обнаружена положительная нелинейная рефракция, в то время как для остальных отрицательная. Замена органического лиганда на интерфейсе КТ Ag₂S способствует как увеличению дефокусировки (замена тиогликолевой кислоты на цистеин), так и практически полному нивелированию её (внесение желатины в образец коллоидных КТ Ag₂S/TGA). На основании оценок теплового действия лазерного излучения на нелинейную рефракцию показано, что экспериментально измеренные

коэффициенты нелинейной рефракции, как минимум, на два порядка больше, чем обусловленные нагреванием образца. Сделан вывод, что обнаруженный эффект нелинейной рефракции обусловлен изменением заселённости носителями квантово-размерных и локализованных состояний КТ, т.е. эффектом “band filling”.

2. Мелкие ловушки в КТ CdS участвуют в формировании нелинейной рефракции при однофотонном возбуждении 10 нс импульсами третьей гармоники YAG:Nd³⁺ лазера, тогда как при воздействии импульсов второй гармоники нелинейное поглощение и рефракция не наблюдается, что связано с отсутствием резонансных состояний для каскадных двухфотонных переходов.

3. Для гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag₂S/gel, Ag₂S/TGA и с молекулами MB обнаружена нелинейная рефракция 10 нс импульсов, вызванная переносом заряда от КТ к уровням НОМО фотовозбуждённого MB и заполнением локализованных состояний в КТ. При воздействии 40 пс импульсов подобного рода нелинейности отсутствуют.

4. Гибридная ассоциация коллоидных КТ Ag₂S/gel с молекулами эритрозина приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции при дефокусировке, обусловленному фотопереносом зарядов между компонентами.

5. Усиление нелинейного поглощения 10 нс импульсов в гибридных ассоциатах метиленового голубого и КТ CdS обусловлено формированием Н-агрегатов красителя при взаимодействии мономеров MB⁺ с интерфейсами КТ.

6. Для ассоциатов коллоидных КТ Ag₂S/gel с молекулами тионина наблюдается дефокусировка, вызванная резонансным безызлучательным переносом энергии от фотовозбуждённых молекул красителя к центру рекомбинационной люминесценции КТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в диссертационной работе научные результаты являются основой для развития научной проблемы прогнозирования и управления люминесценцией, нелинейным поглощением и рефракцией лазерных импульсов в полупроводниковых коллоидных квантовых точках с развитой структурой дефектов и связанных с ними локализованных состояний и построенных на их основе гибридных ассоциатах с органическими красителями разных классов, образующих Н- и J-агрегаты. Получены следующие наиболее важные результаты.

1. Разработаны подходы к исследованию и установлены механизмы рекомбинационной люминесценции в КТ Ag_2S , CdS , основанные на сопоставлении размерной зависимости максимума полосы люминесценции с размерными зависимостями энергий основного уровня квантования для электронов и дырок, а также анализе спектров возбуждения и наносекундной кинетики люминесценции, включая анализ мгновенного положения полосы люминесценции при затухании после импульсного возбуждения. Показано, что размерно-зависимая люминесценция коллоидных КТ CdS , стабилизированных желатиной или молекулами тиогликолевой кислоты возникает в результате донорно-акцепторной излучательной рекомбинации. В коллоидных КТ Ag_2S ИК люминесценция возникает в результате рекомбинации электрона, локализованного на уровнях интерфейсных дефектов со свободной дыркой.

2. Разработаны и реализованы оригинальные приемы синтеза коллоидных КТ Ag_2S , CdS и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, стабилизированных в желатине и пассивированных тиокарбоновыми кислотами с размерно-зависимой рекомбинационной люминесценцией. На основе указанных КТ осуществлена сборка гибридных ассоциатов с молекулами красителей метиленовый голубой, тионин, эритрозин, DEC – пиридиниевая соль 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензо-тиакарбоцианинбетаина. Выполнено спектроскопическое обоснование гибридной ассоциации. Для сформированных гибридных ассоциатов установлены новые люминесцентные свойства, определяющиеся взаимодействием компонентов ассоциатов, а также особенностями их сборки, включая агрегацию красителей вблизи интерфейсов и их изомерные трансформации.

3. Проанализирована динамика распада экситонов в КТ Ag_2S , CdS методами фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения и наносекундной кинетики люминесценции. Для коллоидных КТ CdS показано, что распад экситона в коллоидных КТ CdS обусловлен быстрым захватом дырок на акцептор центра люминесценции за доли пикосекунд, что приводит к эффективному тушению экситонного свечения, при этом время жизни электрона на состояниях проводимости составляет несколько наносекунд. Неэкспоненциальная кинетика релаксации электронов обусловлена их захватом на локализованные состояния, обнаруженные впервые методом фотостимулированной вспышки люминесценции (энергия фотоионизации в пределах 0.6-2.0 эВ) и термостимулированной люминесценции (глубина в пределах 0.08-0.13 эВ). Показано, что неэкспоненциальный закон затухания рекомбинационной люминесценции в коллоидных КТ CdS определяется донорно-акцепторным механизмом свечения, что обеспечивает распределение по скоростям рекомбинации электронов и дырок в КТ по ансамблю. Для коллоидных КТ Ag_2S экситон распадается за доли пикосекунд, благодаря быстрому захвату носителей заряда на структурные дефекты – центры люминесценции, а также мелкие ловушки, обнаруженные методикой термостимулированной люминесценции (глубина в пределах 0.05 до 0.12 эВ).

4. Сформулированы эмпирические модели фотопроцессов, обеспечивающих люминесценцию в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS и Ag_2S с учётом локализованных состояний и молекул красителей. Впервые показано, что центры донорно-акцепторной рекомбинационной люминесценции КТ CdS являются донорами в процессе резонансного безызлучательного переноса энергии от КТ к молекулам метиленового голубого и DEC. Эффективность безызлучательного переноса энергии, оцененная из данных о времени жизни люминесценции КТ по своему значению для всех случаев превышает 0.4. Методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения показано, что сформировавшаяся при сборке гибридных ассоциатов КТ CdS и молекул метиленового голубого, гидроксидная форма MBOH^{\cdot} является эффективным акцептором возбуждения. Этот процесс конкурирует с переносом энергии электронного возбуждения от центра рекомбинационной люминесценции к молекулам MB^+ .

5. На примере коллоидных КТ Ag_2S показано, что центр рекомбинационной люминесценции может являться как донором, так и акцептором энергии электронного возбуждения в гибридных ассоциатах с молекулами тионина. Для коллоидных КТ Ag_2S люминесцирующих в области 850-1250 нм доказан Фёрстеровский диполь-дипольный безызлучательный перенос энергии от молекул тионина к центру рекомбинационной люминесценции КТ. Фотоперенос электрона в гибридных ассоциатах коллоидных КТ Ag_2S и молекул метиленового голубого и эритрозина приводит к тушению люминесценции обоих компонент.

6. Сформулирована эмпирическая схема фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS , легированных ионами Eu^{3+} и молекул метиленового голубого. Показано, что внутрицентровая люминесценция ионов Eu^{3+} возбуждается в результате безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции. Молекулы метиленового голубого в таких ассоциатах являются акцепторами энергии одновременно для центров донорно-акцепторной и внутрицентральной люминесценции. Показана, на примере КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, легированных ионами Mn^{2+} универсальность механизма возбуждения внутрицентральной люминесценции посредством безызлучательного переноса энергии от центра донорно-акцепторной рекомбинации КТ.

7 Установлена роль локализованных состояний в формировании люминесцентных и нелинейно-оптических свойств гибридных ассоциатов коллоидных КТ и молекул красителей. Показано, что эффективность обратного насыщенного поглощения обусловлена временем жизни рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S , а также резонансом энергий фотонов и ионизации уровней центров люминесценции. Установлено, что определяющим знаком нелинейной рефракции в КТ Ag_2S и её величину фактором является состояние интерфейсов КТ. Для КТ CdS показано, что мелкие ловушки участвуют в формировании нелинейной рефракции при однофотонном возбуждении десятинаносекундными импульсами третьей гармоники $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ лазера (355 нм), тогда как при воздействии импульсов второй гармоники нелинейное поглощение и рефракция не наблюдается, что связано с отсутствием резонансных состояний для каскадных двухфотонных переходов. Показано формирование новых “гибридных” нелинейно-оптических свойств, возникающих благодаря процессам обмена

электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов – безызлучательный перенос энергии и фотоперенос носителей заряда. Для гибридных ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ с молекулами МВ обнаружена нелинейная рефракция десятинаносекундных импульсов, вызванная переносом заряда от КТ к уровням НОМО фотовозбуждённого МВ и заполнением локализованных состояний в КТ. При воздействии сорокапикосекундных импульсов подобного рода нелинейности отсутствуют. Гибридная ассоциация коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с молекулами эритрозина приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции при дефокусировке, обусловленному фотопереносом зарядов между компонентами. Обнаружено, что усиление нелинейного поглощения десятинаносекундных импульсов в гибридных ассоциатах метиленового голубого и КТ CdS обусловлено формированием Н-агрегатов красителя при взаимодействии мономеров MB^+ с интерфейсами КТ. Показано, что для ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с молекулами тионина наблюдается дефокусировка, вызванная резонансным безызлучательным переносом энергии от фотовозбуждённых молекул красителя к центру рекомбинационной люминесценции КТ.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Smirnov, M.S. Temperature features of non-radiative energy transfer in hybrid associates of CdS/TGA quantum dots with methylene blue molecules / M.S. Smirnov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – V.22, №8. – P. 236-1-10.
- A2. Смирнов, М.С. Спектральные и кинетические особенности безызлучательного переноса энергии в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек и органических красителей / М.С. Смирнов // *Оптика и спектроскопия*. – 2017. – Т. 123, №5. – С.704-716.
- A3. Luminescence properties of hydrophilic hybrid associates of colloidal CdS quantum dots and methylene blue / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, T.S. Shatskikh [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 156. – P. 212-218.
- A4. Optical limiting, nonlinear refraction and nonlinear absorption of the associates of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S quantum dots and dyes / G.S. Boltaev, D.J. Fu, B.R. Sobinov, M.S. Smirnov [et al.] // *Optics Express*. – 2018. – V.26, №11. – P. 13865-13875.
- A5. Smirnov, M.S. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // *Journal of Luminescence*. – 2020. – V. 227. – P. 117526-1-8.
- A6. Luminescence of colloidal Ag₂S/ZnS core/shell quantum dots capped with thioglycolic acid / O.V. Ovchinnikov, A.S. Perepelitsa, M.S. Smirnov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2020. – V. 220. – P. 117008-1-7.
- A7. Photoexcitation dynamics in hybrid associates of methylene blue with Ag₂S quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Baganov, S.A. Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov // *Journal of Luminescence*. – 2021. – V. 232. – P. 117794-1-8.
- A8 Structural and optical properties of Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots / A.S. Perepelitsa, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2021. – V. 231, - P. 117805-1-9.
- A9. Spectroscopic investigation of colloidal CdS quantum dots-methylene blue hybrid associates / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Shatskikh [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – V.16, №2. – P.2286-1-13.
- A10. Luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots with J-aggregates of thiatrimethine cyanine dye / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.O. Dedikova [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 176. – P. 77-85.

- A11. Sensitization of photoprocesses in colloidal Ag₂S quantum dots by dye molecules / O.V. Ovchinnikov, T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov [et al.] // Journal of nanophotonics. – 2016. – V.10, №3. – P.033505.
- A12. The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, N.V. Korolev [et al.] // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 179. – P. 413-419.
- A13. Dynamics of electronic excitations decay in hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin with involvement of localized states / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya [et al.] // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2016. – V. 84. – P. 511-518.
- A14. Nonlinear optical characterization of colloidal solutions containing dye and Ag₂S quantum dot associates / G.S. Boltaev, B. Sobirov, S. Reyimbaev, H. Sherniyozov, T. Usmanov, M.S. Smirnov [et al.] // Applied Physics A. – 2016. V.122 – P. 999.
- A15. Forster resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal Ag₂S quantum dots with thionine molecules / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2017. V.19, №12. P.403-1-9.
- A16. Decay of electronic excitations in colloidal thioglycolic acid (TGA)-capped CdS/ZnS quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2017. – V.19, №11. – P.376-1-13.
- A17. Influence of manganese doping on the luminescence characteristics of colloidal Zn_xCd_{1-x}S quantum dots in gelatin / V.G. Klyuev, D.V. Volykhin, M.S. Smirnov, N.S. Dubovitskaya // Journal of Luminescence. – 2017. – V.192. – P. 893-901.
- A18. Thermostimulated luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots / A.S. Perepelitsa, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov [et al.] // Journal of Luminescence. – 2018. – V.198. – P. 357–363.
- A19. Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal Ag₂S quantum dots / T.S. Kondratenko, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov [et al.] // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 208. – P. 193-200.
- A20. Smirnov, M.S. Luminescence decay characteristics of CdS quantum dots doped with europium ions / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 213. – P. 459-468.
- A21. Control of direction of nonradiative resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal Ag₂S/TGA QDs with thionine molecules / M.S. Smirnov, O.V.

Ovchinnikov, I.G. Grevtseva [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2019. – V. 21, № 4. P. 67-1-10.

A22. Nonlinear optical properties of hybrid associates of Ag₂S quantum dots with erythrosine molecules / T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov [et al] // Optik. – 2020. – V. 200. – P. 163391-1-7.

A23. Enhancement of nonlinear optical response of methylene blue and azure a during association with colloidal CdS quantum dots / A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // Optik. – 2020. – V. 218. – P. 165122-1-6.

A24. Femtosecond dynamics of photoexcitation in hybrid systems of CdS quantum dots with methylene blue / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2020. – V. 118. – P. 113898-1-7.

A25. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots / O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov [et al.] // Optical and Quantum Electronics. – 2020. – V. 52. P. 198-1-23.

A26. Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области / Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, № 7. – С. 59-65.

A27. Природа спектров фотостимуляции вспышки люминесценции в квантовых точках CdS / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев [и др.] // Оптический Журнал. – 2013. – V. 80, № 7. – С. 13-20.

A28. Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого / О. В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т.115, №3. – С. 389-397.

A29. Распад электронных возбуждений в коллоидных квантовых точках CdS и CdS/ZnS: Спектральные и кинетические исследования / М.С. Смирнов, Д.И. Стаселько, О.В. Овчинников [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 115, № 5. – С. 737-746.

A30. Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек Ag₂S в желатине / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, № 3. – С. 385-391.

A31. Спектроскопические проявления гибридной ассоциации коллоидных

квантовых точек CdS с J-агрегатами тиатриметинцианинового красителя / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119, № 5. – С. 718-727.

A32. Размерно-зависимые оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой / Т.С. Кондратенко, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т.52, №9. – С. 1015-1022.

A33. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек Ag_2S с молекулами тиазиновых красителей / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, № 5. – С. 640-647.

A34. Фотосенсибилизация синглетного кислорода ассоциатами метиленового голубого и коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, №1. – С. 105-110.

A35. Люминесцентные свойства гибридных наноструктур на основе квантовых точек CdS, дикетоната европия и молекул метиленового голубого // М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.В. Тайдаков [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, № 2 – С. 240-246.

A36. Управление размерным эффектом в спектральных свойствах коллоидных квантовых точек $Zn_xCd_{1-x}S$ / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, Нассра Амир Разуки Хазаль, А.И. Звягин // Неорганические материалы. – 2018. – Т.54, №5. – С. 431-439.

A37. Резонансный безызлучательный перенос энергии в гибридных ассоциатах молекул тионина и коллоидных квантовых точек Ag_2S с различными механизмами люминесценции / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, А.С. Перепелица // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 126, № 1. – С. 69-76.

Патенты

A38. Устройство для синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов низкотемпературным золь-гель методом / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских, А.С. Перепелица // Патент на полезную модель 134445 Российская Федерация, МПК В 01 J 13/00, В 82 В 3/00, В 82 Y 40/00, заявитель и

патентообладатель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). – № 2013127444/05; заявл. 17.06.13; опубл. 20.11.13, Бюл. № 32. – 2 с.

A39. Способ получения полупроводниковых кантовых точек сульфида кадмия / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских, А.С. Перепелица, А.О. Дедикова // Патент на изобретение 2540385 Российская федерация, МПК С 09 К 11/54, С 09К 11/56, В 82 В 3/00, В 82 Y 40/00, заявитель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). – №2013127477/05; заявл. 17.06.13; опубл. 27.12.14, Бюл. 36.

A40. Способ получения полупроводниковых кантовых точек сульфида серебра / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских, В.Ю. Хохлов // Патент на изобретение 2538262 Российская Федерация, МПК С 09 К 11/56, С 09 К 11/58, В 82 В 3/00, В 82 Y 40/00, заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). – №2013127476/05; заявл. 17.06.13; опубл. 10.01.15, Бюл. 1

A41. Биосовместимый наноматериал для фотосенсибилизации синглетного кислорода и способ его получения / Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шатских Т.С., Шапиро Б.И., Попов В.Н., Башмаков В.Ю., Хохлов В.Ю., Перепелица А.С.; заявитель Воронеж.гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) Патент на изобретение, 2607579, Российская Федерация, МПК А61К 31/00, СВ82В 1/00, (RU). – 2014141085; заявл. приоритет от 10.10.2014; Дата публ. заявки: 27.04.2016 Бюл. № 12 (решение о выдаче патента от 25.10.2016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Quantum-dot and organic hybrid tandem light-emitting diodes with multifunctionality of full-color-tunability and white-light-emission / H. Zhang, Q. Su, S. Chen // *Nature Communications*. – 2020. – V. 11. – P. 2826-1-8.
- 2 Resonance fluorescence of a hybrid semiconductor-quantum-dot–metal-nanoparticle system driven by a bichromatic field / A. Mohammadzadeh, MirFaez Miri // *Physical Review B*. – 2019. – V. 99. – P. 115440-1-10.
- 3 Davidson-Hall, T. Perspective: Toward highly stable electroluminescent quantum dot light-emitting devices in the visible range / T. Davidson-Hall, H. Aziz // *Applied Physics Letters*. – 2020. – V. 116, № 1 – P. 010502-1-6.
- 4 Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator / B. Ji, E. Giovanelli, B. Habert [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – V. 10. – P. 170-175.
- 5 The influence of phthalocyanine aggregation in complexes with cdse/zns quantum dots on the photophysical properties of the complexes / I.V. Martynenko, A.O. Orlova, V.G. Maslov [et al.] // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2016. – V. 7, № 1. – P. 1018-1027.
- 6 Photoinduced interaction of CdSe quantum dot with coumarins / M. El-Kemary, M. Gaber, Y.S. El-Sayed [et. al] // *Journal of Luminescence*. – 2015. – V. 159. – P. 26-31.
- 7 Proteolytic activity monitored by fluorescence resonance energy transfer through quantum-dot–peptide conjugates / I.L. Medintz, A.R. Clapp, F.M. Brunel [et al] // *Nature Materials*. – 2006. – V. 5. – P. 581-589.
- 8 High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection / B.S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic [et al.] // *Nature Photonics*. – 2013. – V. 7. – P. 407-412
- 9 Витухновский, А.Г. Органическая фотоника: успехи и разочарования / А.Г. Витухновский // *Успехи физических наук*. – 2013. – Т. 183. – С. 653-657.
- 10 Витухновский, А.Г. Прогресс в области источников света и дисплеев / А.Г. Витухновский // *Успехи физических наук*. – 2011. – Т. 181. – С. 1341-1344.
- 11 Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1.3-diketones bearing pyrazole moiety / I.V. Taydakov, A.A. Akkuzina, R.I. Avetisov, [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 177. – P. 31-39.
- 12 Ultrasensitive Quantum Dot Fluorescence quenching Assay for Selective Detection of Mercury Ions in Drinking Water / J. Ke, X. Li, Q. Zhao [et al] // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4. – P. 5624-1-6.
- 13 Quantum Dot Peptide Biosensors for Monitoring Caspase 3 Proteolysis and Calcium Ions / D.E. Prasuhn, A. Feltz, J.B. Blanco-Canosa [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4, № 9. – P. 5487-5497.
- 14 Highly Responsive Ultraviolet Sensor Based on ZnS Quantum Dot Solid with Enhanced Photocurrent / S. Premkumar, D. Nataraj, G. Bharathi [et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – V. 9. – P. 18704-1-14.
- 15 Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing / I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattoussi // *Nature materials*. – 2005. – V. 4. – P. 435-446.
- 16 Koneswaran, M. Ultrasensitive detection of Vitamin B6 using functionalised

CdS/ZnS core-shell quantum dots / M. Koneswaran, R. Narayanaswamy // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – V. 210. – P. 811-816.

17 Ag/Ag₂S Nanocrystals for High Sensitivity Near-Infrared Luminescence Nanothermometry / D. Ruiz, B. del Rosal, M. Acebrón [et. al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – V. 27, № 6. – P. 1604629-1-9.

18 Hybrid Nanostructures for High-Sensitivity Luminescence Nanothermometry in the Second Biological Window / E.N. Cerón, D.H. Ortgies, B. del Rosal [et al.] // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27. – P. 4781-4787.

19 In Vivo Luminescence Nanothermometry: from Materials to Applications / B. del Rosal, E. Ximendes, U. Rocha, D. Jaque // *Advanced Optical Materials*. – 2017. – V. 5. – P. 1600508-1-14.

20 Synthesis and characterization of high-quality water-soluble CdMnTe quantum dots capped by N-acetyl-L-cysteine through hydrothermal method / F. Gao, J. Li, F. Wang [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2015. – V. 159. – P. 32-37.

21 pH-sensitive photoluminescence for aqueous thiol-capped CdTe nanocrystals / S. Xu, C. Wang, H. Zhang [et al.] // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – P. 315703-1-12.

22 Immobilization of pH-sensitive CdTe Quantum Dots in a Poly(acrylate) Hydrogel for Microfluidic Applications / M. Franke, S. Leubner, A. Dubavik [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – V. 12. – P. 314-1-8.

23 Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films / C. Dang, J. Lee, C. Breen [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – V. 7. – № 5. – P. 335-339.

24 Venkatram, N. Nonlinear absorption, scattering and optical limiting studies of CdS nanoparticles / N. Venkatram, D.N. Rao M.A. Akundi // *Optics Express*. – 2005. – V. 13, № 3. – P. 867-872.

25 Large nonlinear optical properties of semiconductor quantum dot arrays embedded in an organic medium / Y. Gao, N.Q. Huong, J.L. Birman, M.J. Potasek // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 96, № 9. – P. 4839-4842.

26 Third-order nonlinear optical properties of a cadmium sulfide dendrimer nanocomposites / M. Etienne, A. Biney, A.D. Walser [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – № 18. – P. 181913.

27 Voltage control of the spin dynamics of an exciton in a semiconductor quantum dot // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 94, № 19. – P. 197402-1-4.

28 Electronic Processes within Quantum Dot-Molecule Complexes / R.D. Harris, S.B. Homan, M. Kodaimati [et al.] // *Chemical Review*. – 2016. – V. 116, №21. – P. 12865-12919.

29 Highly efficient resonant coupling of optical excitations in hybrid organic/inorganic semiconductor nanostructures / Q. Zhang, T. Atay, J.R. Tischler [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2007. – V. 2. – P. 555-559.

30 Distance-Dependent Triplet Energy Transfer between CdSe Nanocrystals and Surface Bound Anthracene / X. Li, Z. Huang, R. Zavala, M.L. Tang // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – V. 7, №11. – P. 1955-1959.

31 Samimi, E. A Review on Aptamer-Conjugated Quantum Dot Nanosystems for Cancer Imaging and Theranostic / E. Samimi, P. Karami, M.J. Ahar // *Journal of Nanomedicine Research*. – 2017. – V. 5, №3. – P. 00117-1-11.

32 Electrostatic Formation of Quantum Dot/J-aggregate FRET Pairs in Solution / J.E. Halpert, J.R. Tischler, G. Nair [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, № 23. – P. 9986-9992.

33 Martynenko, I.V. Chlorin E6-ZnSe/ZnS quantum dots based systems as reagent for photodynamic therapy / I.V. Martynenko, V.A. Kuznetsova, A.O. Orlova, [et. al] // *Nanotechnology*. – 2015. – V. 26. – P. 055102.

34 Heinz, H. Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications / H. Heinz, C. Pramanik, O. Heinz, [et. al] // *Surface Science Reports*. – 2017. – V. 72, №1. – P. 1-58.

35 Спектроскопия кругового дихроизма хлорина E6 и его комплексов с квантовыми точками в различных средах / Е.В. Кунделев, А.О. Орлова, В.Г. Маслов [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2017. – Т. 122, № 1. – С. 105-110.

36 Energy Transfer with Semiconductor Quantum Dot Bioconjugates: A Versatile Platform for Biosensing, Energy Harvesting, and Other Developing Applications / N. Hildebrandt, C.M. Spillmann, W.R. Algar, [et. al] // *Chemical Reviews*. – 2017. – V. 117, №2. – P. 536-711.

37 Surface functionalization of quantum dots for biological applications / A.S. Karakoti, R. Shukla, R. Shanker, S. Singh // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015. – V. 215. – P. 28-45.

38 Functionalized CdSe/ZnS Quantum Dots for Intracellular pH Measurements by Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy / P.J. Pacheco-Liñán, I. Bravo, M.L. Nueda [et al.] // *ACS Sensors*. – 2020. – V. 5, № 7. – P. 2106-2117.

39 Howes, P.D. Colloidal nanoparticles as advanced biological sensors / P.D. Howes, R. Chandrawati, M.M. Stevens // *Science*. – 2014. – V. 346, № 6205. – P. 1247390-1-12.

40 CdTe Quantum Dot/Dye Hybrid System as Photosensitizer for Photodynamic Therapy / A. Rakovich, D. Savateeva, T. Rakovich [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2010. – V. 5, № 4. – P. 753-760.

41 Quantum dot-folic acid conjugates as potential photosensitizers in photodynamic therapy of cancer / V. Morosini, T. Bastogne, C. Frochot [et al.] // *Photochemical and Photobiological Sciences* – 2011. – V. 10. – P. 842-851.

42 Comparative Study on the Efficiency of the Photodynamic Inactivation of *Candida albicans* Using CdTe Quantum Dots, Zn(II) Porphyrin and Their Conjugates as Photosensitizers / O.S. Viana, M.S. Ribeiro, A.C.D. Rodas [et al.] // *Molecules*. – 2015. – V. 20. – P. 8893-8912.

43 Selection of peptides with semiconductor binding specificity for directed nanocrystal assembly / S.R. Whaley, D.S. English, E.L. Hu [et al.] // *Nature*. – 2000. – V. 405. – P. 665-668.

44 A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials / C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, R.C. Mucic, J.J. Storhoff // *Nature*. – 1996. – V. 382. – P. 607-609.

45 Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors / I.L. Medintz, A.R. Clapp, H. Mattoussi [et al.] // *Nature Materials*. – 2003. – V. 2. – P. 630-638.

46 CdSe-ZnS quantum dots as resonance energy transfer donors in a model protein-

protein binding assay / D.M Willard, L.L. Carillo, J. Jung, A. Van Orden // *Nano Letters*. – 2001. – V. 1. – P. 469-474.

47 Pons, T. Investigating Biological Processes at the Single Molecule Level Using Luminescent Quantum Dots / T. Pons, H. Mattoussi // *Annals of Biomedical Engineering*. – 2009. – V. 37 № 10. – P. 1934-1959.

48 Murray, C.B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites / C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – V. 115, № 19. – P. 8706-8715.

49 Effect of ZnS shell thickness on the phonon spectra in CdSe quantum dots / A.V. Baranov, Yu.P. Rakovich, J.F. Donegan [et al.] // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68, № 16. – P. 165306-1-6.

50 (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites / B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec [et. al] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – P. 9463-9475.

51 Осадько, И.С. Мерцающая флуоресценция одиночных полупроводниковых нанокристаллов: основные экспериментальные факты и теоретические модели мерцания / И.С. Осадько // *Успехи физических наук*. – 2016. – Т. 186, № 5. – С. 489-502.

52 Synthesis and characterization of white-emitting CdS quantum dots stabilized with polyethylenimine / O.Ye. Rayevska, G.Y. Grodzyuk, V.M. Dzhagan [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114, № 51. – P. 22478-22486.

53 Water-soluble Ag₂S quantum dots for near-infrared fluorescence imaging in vivo / P. Jiang, C. Zhu, Z. Zhang, [et. al] // *Biomaterials*. – 2012. – V. 33, № 20. – P. 5130-5135.

54 Fluorescence mechanism of highly monodisperse Q-sized CdS colloids / A. Eychmüller, A. Hässelbarth, L. Katsikas, H. Weller // *Journal of Luminescence*. – 1991. – V. 48-49, № 2. – P. 745-749.

55 Hässelbarth, A. Detection of shallow electron traps in quantum sized CdS by fluorescence quenching experiments / A. Hässelbarth, A. Eychmüller, H. Weller // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – V. 203, № 2-3. – P. 271-276.

56 Surface state effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals / A.V. Katsaba, S.A. Ambrozevich, A.G. Vitukhnovsky [et. al] // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – P.184306-1-6.

57 Voznyy, O Mobile Surface Traps in CdSe Nanocrystals with Carboxylic Acid Ligands / O. Voznyy // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, № 32. – P. 15927-15932.

58 Dynamic Trap Formation and Elimination in Colloidal Quantum / O. Voznyy, S.M. Thon, A.H. Ip, E.H. Sargent // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – V 4, № 6. – P. 987-992.

59 Voznyy, O. Atomistic Model of Fluorescence Intermittency of Colloidal Quantum Dots / O. Voznyy, E.H. Sargent // *Physical Review Letters*. – 2014. – V. 112. – P. 157401-1-5.

60 Hybrid passivated colloidal quantum dot solids / A.H. Ip, S.M. Thon, S.

Hoogland [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – V. 7. – P. 577-582

61 Osad'ko, I.S. Two mechanisms of fluorescence intermittency in single core/shell quantum dot / I.S. Osad'ko, I.Y. Eremchev, A.V. Naumov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, № 39. – P. 22646-22652

62 Shchukina, A.L. Looking at a blinking quantum emitter through time slots: the effect of blind times / A.L. Shchukina, I.Y. Eremchev, A.V. Naumov // *Physical Review E*. – 2015. – V. 92, № 3. – P. 032102-1-5.

63 Size- and temperature-dependent carrier dynamics in oleic acid capped PbS quantum dots / P. Andreakou, M. Brossard, C. Li [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V.117, № 4. – P. 1887-1892.

64 Hines, M.A. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals / M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – V. 100, № 2. – P. 468-471.

65 Peng, Z.A. Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals / Z.A. Peng, X. Peng // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123, № 7. – P. 1389-1395.

66 Wang, F. The Trouble with TOPO; Identification of Adventitious Impurities Beneficial to the Growth of Cadmium Selenide Quantum Dots, Rods, and Wires / F. Wang, R. Tang, W.E. Buhro // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8, № 8. – P. 3521-3524.

67 1.30 Kopping, J.T. Identification of Acidic Phosphorus-Containing Ligands Involved in the Surface Chemistry of CdSe Nanoparticles Prepared in Tri-N-octylphosphine Oxide Solvents / J.T. Kopping, T.E. Patten. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. № 17. – P. 5689-5698.

68 Self-assembled semiconductor quantum dots with nearly uniform sizes / K. Alchalabi, D. Zimin, G. Kostorz, H. Zogg // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 90, № 2. – P. 026104-1-4.

69 The Effect of a Common Purification Procedure on the Chemical Composition of the Surfaces of CdSe Quantum Dots Synthesized with Trioctylphosphine Oxide / A.J. Morris-Cohen, M.D. Donakowski, K.E. Knowles, E.A. Weiss // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114, № 2. – P. 897-906.

70 Deka, K. Microstructure analysis of chemically synthesized wurtzite-type CdS nanocrystals / K. Deka, M. Kalita // *Pramana*. – 2016. – V. 86, № 5. – P. 1119-1126.

71 The Effects of Particle Concentration and Surface Charge on the Oriented Attachment Growth Kinetics of CdTe Nanocrystals in H₂O // S. Yin [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, № 21. – P. 10357-10364.

72 Sadovnikov, S.I. Nonstoichiometry of nanocrystalline monoclinic silver sulfide / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, № 19. – P. 12466-12471.

73 Sadovnikov, S.I. Recent progress in nanostructured silver sulfide: from synthesis and nonstoichiometry to properties / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5, № 34. – P. 17676-17704.

74 Sadovnikov, S.I. An in situ high-temperature scanning electron microscopy study of acanthite–argentite phase transformation in nanocrystalline silver sulfide powder / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V.17, № 32. – P. 20495-20501.

75 Sadovnikov, S.I. Nanocrystalline silver sulfide Ag_2S / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel // *Reviews On Advanced Materials Science* – 2015. – V. 41. – P. 7-19.

76 High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acanthite $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ and argentite $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.V. Chukin, A.A. Rempel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V.18. – P. 4617-4626.

77 Sadovnikov, S.I. Thermal expansion, heat capacity and phase transformations in nanocrystalline and coarse-crystalline silver sulfide at 290–970 K / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – V. 131. – P. 1155-1164.

78 Устройство для синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов низкотемпературным золь-гель методом / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро [и др.] // Патент на полезную модель 134445 Российская Федерация, МПК В 01 J 13/00, В 82 В 3/00, В 82 Y 40/00, заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). – № 2013127444/05; заявл. 17.06.13; опубл. 20.11.13, Бюл. № 32. – 2 с.

79 Способ получения полупроводниковых кантовых точек сульфида кадмия / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро [и др.] // Патент на изобретение 2540385 Российская федерация, МПК С 09 К 11/54, С 09К 11/56, В 82 В 3/00, В 82 Y 40/00, заявитель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). – №2013127477/05; заявл. 17.06.13; опубл. 27.12.14, Бюл. 36.

80 The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, N.V. Korolev [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 179. – P. 413-419.

81 Размерно-зависимые оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой / Т.С. Кондратенко, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2018. – Т.52, №9. – С. 1015-1022.

82 Управление размерным эффектом в спектральных свойствах коллоидных квантовых точек $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, Нассра Амир Разуки Хазаль, А.И. Звягин // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т.54, №5. – С. 431-439.

83 Распад электронных возбуждений в коллоидных квантовых точках CdS и CdS/ZnS: Спектральные и кинетические исследования / М.С. Смирнов, Д.И. Стаселько, О.В. Овчинников // *Оптика и спектроскопия*. – 2013. – Т. 115, № 5. – С. 737-746.

84 Способ получения полупроводниковых кантовых точек сульфида серебра / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро [и др.] // Патент на изобретение 2538262 Российская Федерация, МПК С 09 К 11/56, С 09 К 11/58, В 82 В 3/00, В 82 Y 40/00, заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). – №2013127476/05; заявл. 17.06.13; опубл. 10.01.15, Бюл. 1.

85 Smirnov, M.S. IR luminescence mechanism in colloidal Ag_2S quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // *Journal of Luminescence*. – 2020. – V. 227. – P. 117526-1-8.

86 Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots / O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov [et al.] // *Optical and Quantum Electronics*. – 2020. – V. 52. P. 198-1-23.

87 Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек Ag₂S в желатине / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2015. – Т. 49, № 3. – С. 385-391.

88 Luminescence of colloidal Ag₂S/ZnS core/shell quantum dots capped with thioglycolic acid / O.V. Ovchinnikov, A.S. Perepelitsa, M.S. Smirnov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2020. – V. 220. – P. 117008-1-7.

89 Structural and optical properties of Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots / A.S. Perepelitsa, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2021. – V. 231, - P. 117805-1-9.

90 Murray, C.B. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies / C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi // *Annual Review of Materials Science*. – 2000. – V. 30. – P. 545-610.

91 Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals / L. Manna, D.J. Milliron, A. Meisel, [et. al] // *Nature Materials*. – 2003. – V. 2. – P. 382-385.

92 Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure / M. A. Reed, J.N. Randall, R.J. Aggarwal, [et. al] // *Physical Review Letters*. – 1988. – V. 60, № 6. – P. 535-537.

93 Екимов, А.И. Экситонное поглощение кристаллами CuCl в стеклообразной матрице / А.И. Екимов, А.А. Онущенко, В.А. Цехомский // *Физика и химия стекла*. – 1980. – Т. 6. – № 4. – С. 511-512.

94 Екимов, А.И. Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов / А.И. Екимов, А.А. Онущенко // *Физика и техника полупроводников*. – 1982. – Т. 16. – №7. – С. 1215-1219.

95 Donor-like exciton in zero-dimension semiconductor structures / A.I. Ekimov, Al.L. Efros, M.G. Ivanov [et al.] // *Solid State Communications*. – 1989. – V. 69, № 5. – P. 565-568.

96 Quantum-size stark effect in semiconductor microcrystals / A.I. Ekimov, Al.L. Efros, T.V. Shubina, A.P. Skvortsov // *Journal of Luminescence*. – 1990. – V. 46, № 2. – P. 97-100.

97 Polaron and Exciton-Phonon Complexes in CuCl Nanocrystals / T. Itoh, M. Nishijima, A.I. Ekimov [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1995. – V. 74, № 6. – P. 1645-1648.

98 Ekimov A. I. Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix / A. I. Ekimov // *Journal of Luminescence*. – 1996. – V. 70, № 1-6. – P. 1-20.

99 Petryayeva, E. Quantum dots in bioanalysis: a review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging / E. Petryayeva, W.R. Algar, I.L. Medintz // *Applied Spectroscopy*. – 2013. – V. 67, № 3. – P. 215-1-52.

100 Tunable Ultrasmall Visible-to-Extended Near-Infrared Emitting Silver Sulfide Quantum Dots for Integrin-Targeted Cancer Imaging / R. Tang, J. Xue, B. Xu [et. al] // *ACS Nano*. – 2015. – V. 9, № 1. – P. 220-230.

101 Controlled Synthesis of Ag₂S Quantum Dots and Experimental Determination

of the Exciton Bohr Radius / Y. Zhang, Y. Liu, C. Li [et. al] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 188, № 9. – P. 4918-4923.

102 Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals / W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng // *Chemistry of Materials*. – 2003. – V. 15, № 14. – P. 2854-2860.

103 Fernandez, J.R.L. Optical investigation of the red band emission of CdS nanoparticles / J.R.L. Fernandez, M.de Souza-Parise, P.C. Morais // *Surface Science*. – 2007. – V. 601, № 18. – P. 3805-3808.

104 Spectra and decay kinetics of radiative recombination in CdS microcrystals / A.I. Ekimov, I.A. Kudryavtsev, M.G. Ivanov, Al.L. Efros // *Journal of luminescence*. – 1990. – V. 46. – P. 83-95.

105 Эфрос, Ал.Л. Межзонное поглощение в полупроводниковом шаре / Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос // *Физика и техника полупроводников*. – 1982. – Т. 16. № 5. – С. 1209-1214.

106 Brus, L.E. Zero-Dimensional “Excitons” in Semiconductor / L.E. Brus // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1986. – V. 22, № 9. – P. 1909-1914.

107 Schmitt-Rink, S. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites / S. Schmitt-Rink, D.A. Miller, D.S. Chemla // *Physical Review B*. – 1987. – V. 35, № 15. – P. 8113-8125.

108 Lippens, P.E. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites / P. E. Lippens, M. Lannoo // *Physical Review B*. – 1989. – V. 39, № 15. – P. 10935-10942.

109 Xia, J.B. Electronic structures of zero-dimensional quantum wells / J.B. Xia // *Physical Review B*. – 1989. – V. 40, № 12. – P. 8500-8507.

110 Takagahara, T. Biexciton states in semiconductor quantum dots and their nonlinear optical properties / T. Takagahara // *Physical Review B*. – 1989. – V. 39, № 14. – P. 10206-10231.

111 Brus, L.E. Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State / L.E. Brus // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984 – V. 80, № 9. – P. 4403-4409.

112 Kayanuma, Y. Quantum-Size Effects of Interacting Electrons and Holes in Semiconductor Microcrystals with Spherical Shape / Y. Kayanuma // *Physical Review B*. – 1988. – V. 38, № 14. – P. 9797-9805.

113 Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / Al.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno [et al.] // *Physical Review B*. – 1996. – V. 54. – № 5. – P. 4843-4856.

114 Photoluminescence of spherical quantum dots / V.M. Fomin, V.N. Gladilin, J.T. Devreese [et al.] // *Physical Review B*. – 1998. – V. 57. – № 4. – P. 2415-2425.

115 Pellegrini G. Finite depth square well model: Applicability and limitations / G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 97. – № 7. – P. 073706-1-8.

116 Влияние дисперсии размеров на оптическое поглощение системы полупроводниковых квантовых точек / М.И. Василевский, А.М. де Паула, Е.И. Акинкина, Е.В. Анда // *Физика и техника полупроводников*. – 1998. – Т. 32. № 11.

– P. 1378-1383.

117 Ткач Н. В. Свойства электронного спектра в двухъямной закрытой сферической квантовой точке и его эволюция при изменении толщины внешней ямы / Н. В. Ткач, Ю. А. Сети // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, № 9. – С. 1111-1119.

118 Anomalous first-order Raman scattering in iii-v quantum dots: Optical deformation potential interaction / A. G. Rolo, M. I. Vasilevskiy, M. Hamma, C. Trallero-Giner // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – № 8. – P. 081304(R)-1-4.

119 Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions / A.I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein [et al.] // Journal of the Optical Society of America B. – 1993. – V. 10, № 1. – P. 100-107.

120 Zamiri, R. The structural and optical constants of Ag₂S semiconductor nanostructure in the Far-Infrared / R. Zamiri [et. al] // Chemistry Central Journal. – 2015. – V. 9, № 28. – P. 2-6.

121 Korte, C. Nonisothermal transport properties of α -Ag_{2+ δ} S: Partial thermopowers of electrons and ions, the soret effect and heats of transport / C. Korte, J. Janek // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – V. 58, №4. – P. 623-637.

122 Schaaff, T.G. Preparation and Characterization of Silver Sulfide Nanocrystals Generated from Silver(I)-Thiolate Polymers / T.G. Schaaff, A.J. Rodinone // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107, № 38. – P. 10416-10422.

123 Preparation and characterization of polymer thin films containing silver and silver sulfide nanoparticles / K. Akamatsu, S. Takei, M. Mizuhata [et. al] // Thin Solid Films. – 2000. – V. 359, №1. – P. 55-60.

124 Theoretical and Experimental Investigation of the Electronic Structure and Quantum Confinement of Wet-Chemistry Synthesized Ag₂S Nanocrystals / S. Lin, Y. Feng, X. Wen [et. al] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119, № 1. – P. 867-872.

125 Tan, L. Ag₂S Quantum Dots Conjugated Chitosan Nanospheres toward Light-Triggered Nitric Oxide Release and Near-Infrared Fluorescence Imaging / L. Tan, A. Wan, H. Li // Langmuir. – 2013. – V. 29. – P. 15032-15042.

126 Near-Infrared Photoluminescent Ag₂S Quantum Dots from a Single Source Precursor / Y. Du, B. Xu, T. Fu [et. al] // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132. – P. 1470-1471.

127 Emission-Tunable Near-Infrared Ag₂S Quantum Dots / P. Jiang, Z.-Q. Tian, C.-N. Zhu [et. al] // Chemistry of Materials. – 2012. – V. 24, № 1. – P. 3-5.

128 Preparation of Ag₂S Nanocrystals of Predictable Shape and Size / W.P. Lim, Z. Zhang, H.Y. Low, W. S. Chin // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – V. 43. – P. 5685-5689.

129 Liu, Y.-F. Synthesis and characterization of chiral Ag₂S and Ag₂S–Zn nanocrystals / Y.-F. Liu, L. Wang, W.-Z. Shi [et. al] // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – P. 53142-53148.

130 Synthesis and Characterization of Ag₂S Nanocrystals in Hyperbranched Polyurethane at Room Temperature / S.H. Liu, X.F. Qian, J. Yin [et. al] // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 168. – P. 259-262.

131 Thiolate-Mediated Photoinduced Synthesis of Ultrafine Ag₂S Quantum Dots from Silver Nanoparticles / Y. Cao, W. Geng, R. Shi [et. al] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – V. 55. – P. 1-6.

132 Simultaneous and Rapid Microwave Synthesis of Polyacrylamide–Metal Sulfide (Ag₂S, Cu₂S, HgS) Nanocomposites / J J.-F. Zhu, Y.-J. Zhu, M.-G. Ma [et. al] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111, № 10. – P. 3920-3926.

133 Self-healing of CdSe nanocrystals: First-principles calculations / A. Puzder, A.J. Williamson, F. Gygi, G. Galli // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92, № 12. – P. 217401-1-4.

134 Niaz, S. Comprehensive Ab Initio Study of Electronic, Optical, and Cohesive Properties of Silicon Quantum Dots of Various Morphologies and Sizes up to Infinity / S. Niaz, A.D. Zdetsis // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120, № 20. – P. 11288-11298.

135 Моделирование методом сильной связи кремниевых и германиевых нанокристаллов / А.В. Герт, М.О. Нестоклон, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясевич // *Физика и техника полупроводников*. – 2017. – Т. 51, № 10. – С. 1325-1340.

136 High-density InSb-based quantum dots emitting in the mid-infrared / V. Tasco, N. Deguffroya, A.N. Baranov [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – V. 301. – P. 713-717.

137 MOVPE grown self-assembled and self-ordered InSb quantum dots in a GaSb matrix assessed by AFM, СТЕМ, HRTEM and PL / P. Mock, G.R. Booker, N.J. Mason [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. – 2001. – V. 80, № 1-3. – P. 112-115.

138 Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 1998. – Т. 32, № 4. – С. 385-410.

139 Особенности эпитаксиального роста узкозонных квантовых точек InSb на подложке InAs / К.Д. Моисеев, Я.А. Пархоменко, Е.В. Гущина [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43, № 8. – С. 1142-1150.

140 Lesnyak, V. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach / V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – P. 2905-2929.

141 Strong enhancement of band-edge photoluminescence in CdS quantum dots prepared by a reverse-micelle method / D. Kim, M. Miyamoto, T. Mishima, M. Nakayama // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 98. – P. 083514-083520.

142 Бричкин, С.Б. Применение обратных мицелл для синтеза наночастиц / С.Б. Бричкин, М.Г. Спирин, Л.М. Николенко // *Химия высоких энергий*. – 2008. – Т. 42, № 4. – С. 14-20.

143 Cleavage of Water by Visible-Light Irradiation of Colloidal CdS Solutions, Inhibition of Photocorrosion by RuO₂ / K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong, M. Gratzel // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1981. – V. 20, № 11. – P. 987-988.

144 Rossetti, R. Quantum size effect in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution / R. Rossetti, S. Nakahara, L.E. Brus // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – V. 79, № 2. – P. 1086-1088.

145 Photo-Chemistry of Colloidal Metal Sulfides 8. Photo-Physics of Extremely Small CdS Particles: Q - State CdS and Magic Agglomeration Numbers / A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1984. – V. 88, № 10. – P. 969-977.

146 Origin of Unusual Excitonic Absorption and Emission from Colloidal Ag₂S Nanocrystals: Ultrafast Photophysics and Solar Cell / W.J. Mir, A. Swarnkar, R. Sharma [et. al] // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2015. – V. 6, № 19. – P. 3915-3922.

147 Colloidal ZnSe, ZnSe/ZnS, and ZnSe/ZnSeS Quantum Dots Synthesized from ZnO / H.-S. Chen, B. Lo, J.-Y. Hwang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2004. – V. 108, № 44. – P. 17119-17123.

148 Optical and Dynamic Properties of Water-Soluble Highly Luminescent CdTe Quantum Dots / A. Mandal, J. Nakayama, N. Tamai [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2007. – V. 111. – P. 12765-12771.

149 Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels / M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin [et al.] // *Science.* – 1998. – V. 281, № 5385. – P. 2013-2016.

150 Cation-Exchange Synthesis of Highly Monodisperse PbS Quantum Dots from ZnS Nanorods for Efficient Infrared Solar Cells / Y. Xia, S. Liu, K. Wang [et al] // *Advanced Functional Materials.* – 2020. – V. 30, № 4. – P. 1907379-1-11.

151 Enhanced mobility in PbS quantum dot films via PbSe quantum dot mixing for optoelectronic applications / L. Hu, S. Huang, R. Patterson, J.E. Halpert // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2019. – V. 7, № 15. – P. 4497-4502.

152 Control of size and distribution of silicon quantum dots in silicon dielectrics for solar cell application: A review / S. Dutta, S. Chatterjee, K. Mallem [et. al] // *Renewable Energy.* – 2019. – V. 144. – P. 2-14.

153 Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states / M.G. Bawendi, P.J. Carroll, W.L. Wilson, L.E. Brus // *The Journal of Chemical Physics.* – 1992. – V. 96. – P. 946-954.

154 Nirmal, M. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton / M. Nirmal, C.B. Murray, M.G. Bawendi // *Physical Review B.* – 1994. – V. 50, № 4. – P. 2293-2300.

155 Labeau, O. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots / O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis // *Physical review letters.* – 2003. – V. 90, № 25. – P. 257404-1-4.

156 Observation of the "Dark Exciton" in CdSe Quantum Dots / M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, M.G. Bawendi // *Physical Review Letters.* – 1995. – V. 75, № 20. – P. 3728-3731.

157 Htoon, H. Structure of Excited-State Transitions of Individual Semiconductor Nanocrystals Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy / H. Htoon, P.J. Cox, V.I. Klimov // *Physical Review Letters.* – 2004. – V. 93, № 18. – P. 187402-1-4.

158 Li, J. Hole levels and exciton states in CdS nanocrystals / J. Li, J.-B. Xia // *Physical Review B.* – 2000. – V. 62, № 19. – P. 12613-12616.

159 Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots / Norris DJ, Efros AL, Rosen M, Bawendi MG. // *Physical Review B.* – 1996. – V. 53. – P. 16347-16354.

160 The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: probing the luminescing states / M. Kuno, J.K. Lee, B.O. Dabbousi [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1997. – V. 106. – P. 9869-9882.

161 Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Micelle Media // A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opil [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – V. 112, № 4. – P. 1327-1332.

162 Electronic Structure and Photoexcited-Carrier Dynamics in Nanometer-Size CdSe Clusters / M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rothberg [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1990. – V. 65, № 13. – P. 1623-1626.

163 Wang, Y.R. Cleavage faces of wurtzite CdS and CdSe: Surface relaxation and electronic structure / Y.R. Wang, C.B. Duke // *Physical Review*. – 1988. – V. 37, № 11. – P. 6417-6424.

164 Gui, R. A facile cation exchange-based aqueous synthesis of highly stable and biocompatible Ag₂S quantum dots emitting in the second near-infrared biological window / R. Gui, J. Sun, D. Liu [et. al] // *Dalton Transactions*. – 2014. – V. 43. – P. 16690-16697.

165 Zhang, Y. Near-infrared-emitting colloidal Ag₂S quantum dots excited by an 808 nm diode laser / Y. Zhang, J. Xia, C. Li [et. al] // *Journal of Materials Science*. – 2017. – V. 52, №16. – P. 9424-9429.

166 Demchenko, D.O. Optical transitions and nature of Stokes shift in spherical CdS quantum dots / D.O. Demchenko, L. W. Wang // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73, № 15. – P. 155326-1-6.

167 Exciton spin dynamics in spherical CdS quantum dots / P. Horodyská, P. Němec, D. Sprinzl [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81, № 4. – P. 045301-1-6

168 Temperature dependence of photoluminescence dynamics in colloidal CdS quantum dots / D. Kim, T. Mishima, K. Tomihira, M. Nakayama // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, № 29. – P. 10668-10673.

169 Temperature dependence of photoluminescence dynamics of self-assembled monolayers of CdSe quantum dots: the influence of the bound-exciton state D. Kim, H. Yokota, K. Shimura, M. Nakayama // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – P. 21051-21057.

170 Efros, Al.L. Optical properties of semiconductor nanocrystals with degenerate valence band / Al.L. Efros // *Superlattices and Microstructures*. – 1992. – V. 77, № 2. – P. 167-169.

171 Квантование дырки и край поглощения в сферических микрокристаллах полупроводников со сложной структурой валентной зоны / Г.Б. Григорян, Э.М. Казарян, Ал.Л. Эфрос, Т.В. Язева // *Физика Твёрдого Тела*. – 1990. № 6. – С. 1772-1779.

172 Efros, A.L. Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling / A.L. Efros, M. Rosen // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58, № 11. – P. 7120-7135.

173 Radiative lifetimes and orbital symmetry of electronic energy levels of CdS nanocrystals: Size dependence / B. Yang, J.E. Schneeloch, Z. Pan [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81, № 7. – P. 073401-1-4.

174 Synthesis and characterization of Eu³⁺-doped CdS quantum dots by a single-

step aqueous method / C. Zhou, J. Song, X. Zhang [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – V. 16. – P. 3848-3851.

175 In Vivo Fluorescence Imaging with Ag₂S Quantum Dots in the Second Near-Infrared Region / G. Hong, Dr. J.T. Robinson, Y. Zhang [et. al] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – V. 51, № 39. – P. 9818-9821.

176 Real-Time Monitoring Surface Chemistry-Dependent In Vivo Behaviors of Protein Nanocages via Encapsulating an NIR-II Ag₂S Quantum Dot / C. Li, F. Li, Y. Zhang [et. al] // *ACS Nano*. – 2015. – V. 9, № 12. – P. 12255-12263.

177 Room temperature synthesis of NIR emitting Ag₂S nanoparticles through aqueous route and its influence on structural modulation of DNA / T.K. Das, S. Karmakar, S. Maiti [et. al] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2020. – V. 227. – P. 117536-1-9.

178 Near-Infrared Fluorescent Ag₂S Nanodot-Based Signal Amplification for Efficient Detection of Circulating Tumor Cells / C. Ding, C. Zhang, X. Yin [et. al] // *Analytical Chemistry*. – 2018. – V. 90, № 11. – P. 6702-6709.

179 Towards biocompatible NIR-II nanoprobe – transfer of hydrophobic Ag₂S quantum dots to aqueous solutions using phase transfer catalysed hydrolysis of poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene) / G. Rotko, J. Cichos, E. Wysokińska [et. al] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2019. – V. 181. – P. 119-124.

180 Wang, Y. Fabrication of vascular endothelial growth factor antibody bioconjugated ultrasmall near-infrared fluorescent Ag₂S quantum dots for targeted cancer imaging in vivo / Y. Wang, X.P. Yan // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49, № 32. – P. 3324-3326.

181 Infrared fluorescence imaging of infarcted hearts with Ag₂S nanodots / D.H. Ortgies, Á.L. García-Villalón, M. Granado [et. al] // *Nano Research*. – 2019. – V. 12. – P. 749-757.

182 In vivo real-time visualization of tissue blood flow and angiogenesis using Ag₂S quantum dots in the NIR-II window / C.Y. Li, Y. Zhang, M. Wang [et. al] // *Biomaterials*. – 2014. – V. 35, № 1. – P. 393-400.

183 Facile Assembly of Oppositely Charged Silver Sulfide Nanoparticles into Photoluminescent Mesoporous Nanospheres / L. Tan, S. Liu, Q. Yang, Y. Shen // *Langmuir*. – 2015. – V. 31, № 13. – P. 3958-3964.

184 Bera, A. Solvent-Less Solid State Synthesis of Dispersible Metal and Semiconducting Metal Sulfide Nanocrystals / A. Bera, B. Busupalli, B.L.V. Prasad // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – V. 6, № 9. – P. 12006-12016.

185 Tan, L. Conjugating S-Nitrosothiols with Glutathione Stabilized Silver Sulfide Quantum Dots for Controlled Nitric Oxide Release and Near-Infrared Fluorescence Imaging / L. Tan, A. Wan, H. Li // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – V. 5, № 21. – P. 11163-11171.

186 A new substrate for glutathione reductase: Glutathione coated Ag₂S quantum dots / D. Aydemir, M. Hashemkhani, E.G. Durmusoglu [et. al] // *Talanta*. – 2019. – V. 194. – P. 501-506.

187 Marchetti A.P. Optical and optically detected magnetic resonance studies of AgBr:I/ A.P. Marchetti, M.S. Burberry // *Physical Review B*. – 1983. – V. 28, № 4. – P. 2130-2134.

188 Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф.Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1987. – 431с.

189 Levine I.D. Theory and Observation of Intrinsic Surface on Ionic Crystals / L.D. Levine, P. Mark // *Physical Review*. – 1966. – V. 144, № 2. – P. 751-763.

190 Молоцкий М.И. Квазимолекулярная модель хемосорбции на поверхности ионного кристалла / М.И. Молоцкий, А.Н. Латышев // *Известия АН СССР. Серия физическая*. – 1971. – Т. 35, № 2. – С. 359-360.

191 Baetzold R.C. Calculated properties of Ag clusters on silver halide cubic surface site / R.C. Baetzold // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V.101. – P. 8180-8190.

192 Giansante, C. Surface Traps in Colloidal Quantum Dots: A Combined Experimental and Theoretical Perspective / C. Giansante, I. Infante // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – V. 8, № 20. – P. 5209-5215.

193 Kilina, S. Effect of Surface Ligands on Optical and Electronic Spectra of Semiconductor Nanoclusters / S. Kilina, S. Ivanov, S. Tretiak // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131, № 22. – P. 7717-7726.

194 Tiwari, S. Electrical and optical properties of CdS nanocrystalline semiconductors / S. Tiwari, S. Tiwari // *Crystal Research and Technology*. – 2006. – V. 41, № 1. – P. 78-82.

195 Ag₂S Quantum Dot: A Bright and Biocompatible Fluorescent Nanoprobe in the Second Near-Infrared Window / Y. Zhang, G. Hong, Y. Zhang, [et. al] // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6, № 5. – P. 3695-3702.

196 Murugadoss, G. Synthesis and study of optical and thermal properties of multi layers coated CdS core-shell nanocomposites / G. Murugadoss // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 146. – P. 430-434.

197 Optical properties of CdS and CdS/ZnS quantum dots synthesized by reverse micelle method / V.T.K. Lien, C.V. Ha, L.T. Ha, N.N. Dat // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. V. 187. – P. 012028-1-6.

198 Structural and optical approach of CdS@ZnS core-shell system / C.W. Raubach, Y.V.B. de Santana, M.M. Ferrer, [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – V. 536. – P. 96-99.

199 Uchihara, T. Subpicosecond time-resolved photoluminescence of thioglycerol-capped CdS nanoparticles in water / T. Uchihara, H. Kato, E. Miyagi // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – V. 181, № 1. – P. 86-93.

200 Mooney, J. Challenge to the deep-trap model of the surface in semiconductor nanocrystals / J. Mooney, M.M. Krause, J.I. Saari, P. Kambhampati // *Physical Review B*. – 2013. – V. 87, № 5. – P. 081201(R)-1-5.

201 Krause, M.M. Linking surface chemistry to optical properties of semiconductor nanocrystals / M.M. Krause, P. Kambhampati // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, № 29. – P. 18882-18894.

202 Strain-Induced Hierarchy of Energy Levels in CdS/ZnS Nanocrystals / C. Phadnis, K.G. Sonawane, A. Hazarika, S. Mahamuni // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, № 42. – P. 24165-24173.

203 Б.И. Шапиро. Теоретические начала фотографического процесса (М.,

Эдиториал, 2000) гл. 6, с. 59.

204 CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift / T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – V. 98, № 31. – P. 7665-7673.

205 Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals / A.L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski [et al.] // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1996. – V. 100, № 11. – P. 1772-1778.

206 Wang, Y. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties / Y. Wang, N. Herron // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – V. 95, № 2. – P. 525-532.

207 Wang, Y. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters / Y. Wang, N. Herron // *Physical Review B*. – 1990. – V. 42, № 11. – P. 7253-7255.

208 Optical Dispersion, Permittivity Spectrum and Thermal-Lensing Effect in Nickel-Doped Zinc Sulfide Nanoparticles / F. Abbasi, E. Koushki, M.H. Majles Ara, R. Sahraei // *Journal of Electronic Materials*. – 2017. – V. 46. – P. 6473-6479.

209 Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen / P. Scherrer // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen*. – 1918. – P. 98-100.

210 Casals, I. Preparation and crystal structure of the unprecedented octameric zinc-aminothiolate complex $[Zn_8\{S(CH_2)_3NMe_2\}_{16}]$ / I. Casals, W. Clegg, P. González-Duarte // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1991. № 9. – P. 655-656.

211 Гигантское комбинационное рассеяние света квантовыми точками CdS / А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда [и др.] // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2008. – Т. 88, № 12. – С. 918-921.

212 Narrowing Size Distribution of CdS Nanocrystals by Size Selective Photocorrosion / H. Matsumoto, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama // *Chemistry Letters*. – 1995. – V. 24, № 7. – P. 595-596.

213 Photochemistry of Semiconductor Colloids. 17. Strong luminescing CdS and CdS-Ag₂S Particles / L. Spanhel, H. Weller, A. Fojtik, A. Henglein // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1987. – V. 91, № 2. – P. 88-94.

214 Leiggenger, C. Synthesis and luminescence properties of Ag₂S and PbS clusters in zeolite A / C. Leiggenger, G. Calzaferri // *Chemistry – A European Journal*. – 2005. – V. 11. – P. 7191-7198.

215 Qian, X.-f. Preparation and characterization of polyvinylpyrrolidone films containing silver sulfide nanoparticles / X.-f. Qian, J. Yin, Sh. Feng, [et. al] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – V. 11. – P. 2504-2506.

216 Krylova, V. Synthesis and Characterization of Ag₂S Layers Formed on Polypropylene / V. Krylova, N. Dukštienė // *Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 2013. Article ID 987879. – P. 1-11.

217 Motte, L. Self-Assembled Monolayer of Nanosized Particles Differing by Their Sizes / L. Motte, F. Billoudet, M.P. Pileni // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – V. 99, № 44. – P. 16425-16429.

218 Lokhande, C.D Conversion of tin disulphide into silver sulphide by a simple

chemical method / C.D Lokhande, V.V. Bhad, S.S. Dhumure // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1992. – V. 25, № 2. – P. 315-318.

219 Folic acid-conjugated cationic Ag₂S quantum dots for optical imaging and selective doxorubicin delivery to HeLa cells / F.D. Duman, M. Erkisa, R. Khodadust, [et. al] // *Nanomedicine*. – 2017. – V. 12, №19. – P. 2319-2333.

220 One-pot synthesis of water-dispersible Ag₂S quantum dots with bright fluorescent emission in the second near-infrared window / H.-Y. Yang, Y.-W. Zhao, Zh.-Y. Zhang [et al.] // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24, № 5. – P. 055706-1-10.

221 L-Cysteine-Assisted Synthesis and Optical Properties of Ag₂S Nanospheres / J. Xiang, H. Cao, Q. Wu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, № 10. – P. 3580-3584.

222 Lu, X. Preparation and characterization of Ag₂S nanoparticles embedded in polymer fibre matrices by electrospinning / X. Lu, L. Li, W. Zhang, C. Wang // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16, № 10. – P. 2233-2237.

223 Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides / B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, C.J. Chunnillall // *Journal of Molecular Structure*. – 1997. – V. 410-411. – P. 267-270.

224 Band gap energy and exciton peak of cubic CdS/GaAs epilayers / Y.-M. Yu, K.-m. Kim, B. O, Ki-Seon Lee // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 92, № 2. – P. 1162-1164.

225 Weller, H. Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules / H. Weller // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1993. – V. 32, № 1. – P. 41-53

226 Tomasulo, A. Quantum confinement effects in semiconductor clusters. II / A. Tomasulo, M.V. Ramakrishna // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 105, № 9. – P. 3612-3626.

227 Synthesis of Fluorescent CdS Quantum Dots of Tunable Light Emission with a New in Situ Produced Capping Agent / Y.-m. Mo, Y. Tang, F. Gao, [et al] // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2012. – V. 51, № 17. – P. 5995-6000.

228 Effect of Surface Defects on Auger Recombination in Colloidal CdS Quantum Dots / Y. Kobayashi, T. Nishimura, H. Yamaguchi, N. Tamai // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2011. – V. 2, № 9. – P. 1051-1055.

229 Wuister, S.F. Synthesis and luminescence of (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane capped CdS quantum dots / S.F. Wuister, A. Meijerink // *Journal of Luminescence*. – 2003. – V. 102-103. – P. 338-343.

230 One-pot synthesis of CdS nanoparticles exhibiting quantum size effect prepared within a sol-gel derived ureasilicate matrix / L.F.F.F. Goncalves, F.K. Kanodarwala, J.A. Stride [et al.] // *Optical Materials*. – 2013. – V. 36, № 2. – P. 186-190.

231 One-Pot Noninjection Route to CdS Quantum Dots via Hydrothermal Synthesis / A. Aboulaich, D. Billaud, M. Abyan [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2012. – V. 4, № 5. – P. 2561-2569.

232 Influence of Cd²⁺/S²⁻ molar ratio and of different capping environments in the optical properties of CdS nanoparticles incorporated within a hybrid diureasil matrix / L.F.F.F. Goncalves, C.J.R. Silva, F.K. Kanodarwala [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 314. – P. 877-887.

233 Hospodková, A. Dependence of photocatalytic activity of Zn_xCd_{1-x}S quantum

dot composition / A. Hospodková, L. Svoboda, P. Praus // Chinese Journal of Catalysis. – 2015. – V. 36. – P. 328-335.

234 Preparation of ZnS-CdS Alloy Quantum Dots by Chemical Synthetic Methods and Size-Selective Photoetching Effects on Size Distribution / D.G. Kim, A. Nabeshima, M. Nakayama // Japanese Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 44, № 3. – P. 1514-1517.

235 Studies on the synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Cd_xS$ and $Zn_{1-x}Cd_xS:Mn^{2+}$ semiconductor quantum dots / R. Sakthi Sudar Saravanan, D. Pukazhselvan, C.K. Mahadevan // Philosophical Magazine. – 2011. – V. 91, № 3. – P. 389-403.

236 Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid materials prepared by sol-gel and containing $Zn_xCd_{1-x}S$ nanoparticles prepared by a colloidal method / L.F.F.F. Gonçalves, C.J.R. Silva, F.K. Kanodarwala [et al.] // Journal of Luminescence. – 2013. – V. 144. – P. 203-211.

237 Kaur, M. Synthesis and characterization of Mn doped ZnCdS core shell nanostructures QDs using a chemical precipitation route / M. Kaur, O.P. Pandey, M. Sharma // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1724. – P. 020057-1-4.

238 Osman, M.A. Identification of trapping and recombination levels, structure, morphology, photoluminescence and optical absorption behavior of alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ quantum dots / M.A. Osman, A.G. Abd-Elrahim, A.A. Othman // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 722. – P. 344-357.

239 Droplet-based microreactor for synthesis of water-soluble Ag_2S quantum dots / Y. Shu, P. Jiang, D.-W. Pang, Z.-L. Zhang // Nanotechnology. – 2015. – V. 26. – P. 275701-1-8.

240 Development of highly luminescent and cytocompatible near-IR-emitting aqueous Ag_2S quantum dots / I. Hocaoglu, M.N. Çizmeciyen, R. Erdem [et. al] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22, № 29. – P. 14674-14681.

241 Highly luminescent and cytocompatible cationic Ag_2S NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection / F.D. Duman, I. Hocaoglu, D. G. Ozturk [et al.] // Nanoscale. – 2015. – V. 7, № 26. – P. 11352-11362.

242 Bandgap and Structure Engineering via Cation Exchange: From Binary Ag_2S to Ternary $AgInS_2$, Quaternary $AgZnInS$ alloy and $AgZnInS/ZnS$ Core/Shell Fluorescent Nanocrystals for Bioimaging / J. Song, C. Ma, W. Zhang [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2016. – V. 8, № 37. – P. 24826-24836.

243 One step emission tunable synthesis of PEG coated Ag_2S NIR quantum dots and the development of receptor targeted drug delivery vehicles thereof / D. Asik, M.B. Yagci, F.D. Dumana, H.Y. Acar // Journal of Materials Chemistry B. – 2016. – V. 4, № 11. – P. 1941-1950.

244 Emission tunable, cyto/hemocompatible, near-IR-emitting Ag_2S quantum dots by aqueous decomposition of DMSA / I. Hocaoglu, F. Demir, O. Birer [et al.] // Nanoscale. – 2014. – V.6, № 20. – P. 11921-11931.

245 Dohler, G.H. The Kinetics of Donor–Acceptor Transitions in ZnS Type Phosphors / G.H. Dohler // Physica Status Solidi B. – 1971. – V. 45, № 2. – P. 705-719.

246 Передача энергии между нанокристаллами кремния / О.Б. Гусев, А.А. Прокофьев, О.А. Маслова [и др.] // Письма в Журнал Экспериментальной Физики. – 2011. – Т. 93, № 3ю – С. 162-165.

247 Геометрические вероятности / М. Кендалл, П. Моран: пер. с англ. Р.В. Амбарцумяна, под ред. Ю.В. Прохорова. – Москва: Наука, 1972. – 192 с.

248 Generation of Multiple Excitons in Ag₂S Quantum Dots: Single High-Energy versus Multiple-Photon Excitation / J. Sun, W. Yu, A. Usman [et. al] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2014. – V. 5, № 4. – P. 659-665.

249 Karimipour, M. Stabilizing NIR emission of Ag₂S quantum dots in water using SnS₂ Shell / M. Karimipour, A. Keshavarz, M. Molaei // Journal of Luminescence. – 2018. – V. 195. – P. 339-343.

250 Facile Aqueous-Phase Synthesis of Biocompatible and Fluorescent Ag₂S Nanoclusters for Bioimaging: Tunable Photoluminescence from Red to Near Infrared / C. Wang, Y. Wang, L. Xu, [et. al] // Small. – 2012. – V. 8, №20. – P. 3137-3142.

251 Decay of electronic excitations in colloidal thioglycolic acid (TGA)-capped CdS/ZnS quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2017. – V. 19, № 11. – P. 376-1-13.

252 Природа спектров фотостимуляции вспышки люминесценции в квантовых точках CdS / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев [и др.] // Оптический журнал. – 2013. V.80, №7. – С.13-20.

253 Dynamics of electronic excitations decay in hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin with involvement of localized states / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya [et al.] // Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures. – 2016. – V. 84 – P. 511-518

254 Femtosecond dynamics of photoexcitation in hybrid systems of CdS quantum dots with methylene blue / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2020. – V. 118. – P. 113898-1-7.

255 Thermostimulated luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots / A.S. Perepelitsa, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov [et al.] // Journal of Luminescence. – 2018. – V. 198. – P. 357-363.

256 Photoexcitation dynamics in hybrid associates of methylene blue with Ag₂S quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov // Journal of Luminescence. – 2021. – V. 232. – P. 117794-1-8.

257 Lasing on a transition between quantum-well levels in a quantum dot / Yu.V. Vandyshev, V.S. Dneprovskii, V.I. Klimov, D. K. Okorokov, // JETP Letters. – 1991. – V. 54, № 8. – P. 442-445.

258 Strong optical nonlinearities and laser emission of semiconductor microcrystals / V.S. Dneprovskii, V.I. Klimov, D.K. Okorokov, Yu.V. Vandyshev // Solid State Communications. – 1992. – V. 81, № 3. – P. 227-230.

259 State-resolved studies of biexcitons and surface trapping dynamics in semiconductor quantum dots / S.L. Sewall, R. R. Cooney, K. E. H. Anderson [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2008. – V. 129. – P. 084701-1-3.

260 Kambhampati, P. Unraveling the structure and dynamics of excitons in semiconductor quantum dots // P. Kambhampati // Accounts of Chemical Research. – 2011. – V. 44, № 1. – P. 1-13.

261 Mechanisms for intraband energy relaxation in semiconductor quantum dots: The role of electron-hole interactions / V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W.

McBranch [et al.] // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61, № 20. – P. R13349-R13352.

262 Kambhampati, P. On the kinetics and thermodynamics of excitons at the surface of semiconductor nanocrystals: Are there surface excitons? / P. Kambhampati // *Chemical Physics*. – 2015. – V. 446. – P. 92-107.

263 Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots: Revisiting the “phonon bottleneck” problem / S. Xu, A.A. Mikhailovsky, J.A. Hollingsworth, V.I. Klimov // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65, № 4. – P. 045319-1-5.

264 Unified picture of electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots / R.R. Cooney, S.L. Sewall, E.A. Dias [et al.] // *Physical Review B*. – 2006. – V. 75, № 24. – P. 245311-1-14.

265 Direct observation of electron-to-hole energy transfer in CdSe quantum dots / E. Hendry, M. Koeberg, F. Wang [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 96. – P. 057408-1-4.

266 Tyagi, P. False multiple exciton recombination and multiple exciton generation signals in semiconductor quantum dots arise from surface charge trapping / P. Tyagi, P. Kambhampati // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – V. 134. – P. 094706-1-10.

267 Ultrafast electron trapping at the surface of semiconductor nanocrystals: excitonic and biexcitonic processes / J.I. Saari, E.A. Dias, D. Reifsnyder [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – V. 117, № 16. – P. 4412-4421.

268 Klimov, V.I. Femtosecond 1P-to-1S Electron Relaxation in Strongly Confined Semiconductor Nanocrystals / V.I. Klimov, D.W. McBranch // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 80, № 18. – P. 4028-4031.

269 Inoshita, T. Electron relaxation in a quantum dot: Significance of multiphonon processes / T. Inoshita, H. Sakaki // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46, № 11. – P. 7260-7263.

270 Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots: Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime / S.A. Crooker, T. Barrick, J.A. Hollingsworth, V.I. Klimov // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82, № 17. – P. 2793-2795.

271 Radiative and nonradiative lifetimes of band edge states and deep trap states of CdS nanoparticles determined by time-correlated single photon counting / F. Wu, J.Z. Zhang, R. Kho, R.K. Mehra // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – V. 330, № 3-4. – P. 237-242.

272 Klimov, V.I. Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots / V.I. Klimov, P. Haring Bolivar, H. Kurz // *Physical Review B*. – 1996. – V. 53, № 3. – P. 1463-1467.

273 Interfacial carriers dynamics of CdS nanoparticles / S. Logunov, T. Green, S. Marguet, M.A. El-Sayed // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – V. 102, № 28. – P. 5652-5658.

274 Ultrafast dynamics of carrier-induced absorption changes in highly-excited CdSe nanocrystals / S. Hursche, T. Dekorsy, V. I. Klimov, H. Kurz // *Applied Physics B*. – 1996. – V. 62, № 1. – P. 3-10.

275 Ultrafast dynamics of inter- and intraband transitions in semiconductor nanocrystals: Implications for quantum-dot lasers / V.I. Klimov, C.J. Schwarz, D.W. McBranch [et al.] // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60, № 4. – P. R2177-R2180.

276 Kambhampati, P. Hot exciton relaxation dynamic in semiconductor quantum dots: Radiationless transition on the nanoscale / P. Kambhampati // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, № 45. – P. 22089-22109.

277 Synthesis and Ultrafast Study of Cysteine- and Glutathione-Capped Ag₂S Semiconductor Colloidal nanoparticles / M.C. Brelle, J.Z. Zhang, L. Nguyen, R.K. Mehra // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – V. 103, № 49. – P. 10194-10201.

278 Assessment of Carrier-Multiplication Efficiency in Bulk PbSe and PbS / J.J.H. Pijpers, R. Ulbricht, K.J. Tielrooij [et al] // *Nature physics*. – 2009. – V. 5. – P. 811-814.

279 Size Dependence of Carrier Dynamics and Carrier Multiplication in PbS Quantum Dots / G. Nootz, L.A. Padilha, L. Levina [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83, № 155302-1-7.

280 Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell / O.E. Semonin, J.M. Luther, S. Choi [et al.] // *Science*. – 2011. – V. 334. – P. 1530-1533.

281 Observation of Hot Carriers Existing in Ag₂S Nanoparticles and Its Implication on Solar Cell Application / S. Lin, Y. Feng, X. Wen [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120, № 19. – P. 10199-10205.

282 Martin, J.E. Lifetime determination of materials that exhibit a stretched exponential luminescent decay / J.E. Martin, L.E. Shea-Rohwer // *Journal of Luminescence* – 2006. – V. 121. – P. 573-587.

283 Delayed Exciton Emission and Its Relation to Blinking in CdSe Quantum Dots / F.T. Rabouw, M. Kamp, R.J.A. van Dijk-Moes [et al.] // *Nano Letters*. – 2015. – V. 15. – P. 7718-7725.

284 Majumder, M. Study of steady state and time resolved photoluminescence of thiolcapped CdS nanocrystalline powders dispersed in N,N-dimethylformamide / M. Majumder, S. Karan, B. Mallik // *Journal of Luminescence*. – 2011. – V. 131, № 12. – P. 2792-2802.

285 Reiss, P. Core/shell semiconductor nanocrystals / P. Reiss, M. Protiere, L. Li // *Small*. – 2009. – V. 5, № 2. – P. 154-168.

286 Кревчик, В.Д. Энергетический спектр и оптические свойства комплекса квантовая точка – примесный центр / В.Д. Кревчик, А.В. Левашов // *Физики и техника полупроводников*. – 2002. – Т. 36, № 2. – С. 216-220.

287 Wheeler, D.A. Exciton Dynamics in Semiconductor Nanocrystals / D.A. Wheeler, J.Z. Zhang // *Advanced Materials*. – 2013. – V. 25, № 21. – P. 2878-2896.

288 Optical transient bleaching of quantum-confined CdS clusters: The effects of surface-trapped electron-hole pairs / Y. Wang, A. Suna, J. McHugh [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1990. – V. 92, № 11. – P. 6927-6939.

289 Sadhu, S. A Stochastic Model for Energy Transfer from CdS Quantum Dots/Rods (Donors) to Nile Red Dye (Acceptors)S. Sadhu, M. Tachiya, A. Patra // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, 45. – P. 19488-19492.

290 Ultrafast dynamics of transient bleaching of surface modified cadmium sulphide nano-particles in Nafion films / T. Nagamura, H. Inoue, F. Grieser [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – V. 146, № 1-3. – P. 265-272.

291 Afshar, E.N. Review on the degradation and device physics of quantum dot solar cells / E.N. Afshar, R. Rouhi, N.E. Gorji // *Modern Physics Letters B*. – 2015. – V. 29, № 1. – P. 1530008-1-12.

292 Embden, J. Mapping of the optical properties of CdSe/CdS heterostructure nanocrystals: The effect of core size and shell thickness / J. Embden, J. Jasieniak, P. Mulvaney // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131, № 40. – P. 14299-14309.

293 Hosseini, M.S. Synthesis and characterization of aspartic acid-capped CdS/ZnS quantum dots in reverse micelles and its application to Hg(II) determination / M.S. Hosseini, M. Kamali // *Journal of Luminescence*. – 2015. – V. 167. – P. 51-58.

294 An alternative route towards monodisperse CdS quantum dots for hybrid solar cells / F. Cao, H. Wang, Z. Xia [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – V. 149-150. – P. 124-128.

295 To battle surface traps on CdSe/CdS core/shell nanocrystals: shell isolation versus surface treatment / C. Pu, X. Peng // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138, № 26. – P. 8134-8142.

296 Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission / L. Li, A. Pandey, D.J. Werder [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – P. 1176-1179.

297 Tomihira, K. Photoluminescence dynamics of energy transfer between CdS quantum dots prepared by a colloidal method / K. Tomihira, D.G. Kim, M. Nakayama // *Journal of Luminescence*. – 2007. – V. 122-123. – P. 471-473.

298 Tachiya, M. Kinetics of quenching of luminescent probes in micellar systems. II / M. Tachiya // *The Journal of Chemical Physics*. – 1982. – V. 76. – P. 340-344.

299 Temperature features of non-radiative energy transfer in hybrid associates of CdS/TGA quantum dots with methylene blue molecules / M.S. Smirnov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – V.22, №8. – P. 236-1-10.

300 Смирнов, М.С. Спектральные и кинетические особенности безызлучательного переноса энергии в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек и органических красителей / М.С. Смирнов // *Оптика и спектроскопия*. – 2017. – Т. 123, №5. – С.704-716.

301 Luminescence properties of hydrophilic hybrid associates of colloidal CdS quantum dots and methylene blue / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, T.S. Shatskikh [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 156. – P. 212-218.

302 Luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots with J-aggregates of thiatrimethine cyanine dye / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.O. Dedikova [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 176. – P. 77-85.

303 Spectroscopic investigation of colloidal CdS quantum dots-methylene blue hybrid associates / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Shatskikh [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – V.16, №2. – P.2286-1-13.

304 Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого / О. В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, [и др.] // *Оптика и Спектроскопия*. – 2013. – Т.115, №3. – С. 389-397.

305 Спектральные свойства диспергированных в желатине квантовых точек CdS и их ассоциатов с молекулами красителей / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро [и др.] // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2012. – Т.48, №1. – С.43-48.

306 Спектроскопические проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с J-агрегатами тиатриметинцианинового красителя / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119, № 5. – С. 718-727.

307 Chou, K.F. Förster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors / K.F. Chou, Allison M. Dennis // Sensors. – 2015. – V. 15, № 6. – P. 13288-13325.

308 Insights into the Mechanism of Quantum Dot-Sensitized Singlet Oxygen Production for Photodynamic Therapy / G. Charron, T. Stuchinskaya, D.R. Edwards [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116, № 16. – P. 9334-9342.

309 Fluorescence Resonance Energy Transfer Based Highly Efficient Theranostic Nanoplatfrom for Two-Photon Bioimaging and Two-Photon Excited Photodynamic Therapy of Multiple Drug Resistance Bacteria / A. Vangara, A. Pramanik, Y. Gao [et al.] // ACS Applied Bio Materials. – 2018. – V. 1, № 2. – P. 298-309.

310 Relative Susceptibility and Transcriptional Response of Nitrogen Cycling Bacteria to Quantum Dots / Y. Yang, J. Wang, H. Zhu [et al.] // Environmental Science & Technology. – 2012. – V. 46, № 6. – P. 3433-3441.

311 Photoactivable Polymers Embedded with Cadmium-Free Quantum Dots and Crystal Violet: Efficient Bactericidal Activity against Clinical Strains of Antibiotic-Resistant Bacteria / E.G.A. Owusu, A.J. MacRobert, I. Naasani [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – V. 11, № 13. – P. 12367-12378.

312 Ultrafast Charge Separation at CdS Quantum Dot/Rhodamine B Molecule Interface / A. Boulesbaa, A. Issac, D. Stockwell [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – V. 129. – P. 15132-15133.

313 Ultrafast Charge Separation and Recombination Dynamics in Lead Sulfide Quantum Dot-Methylene Blue Complexes Probed by Electron and Hole Intraband Transitions / Y. Yang, W. Rodríguez- Córdoba, T. Lian // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133. – P. 9246-9249.

314 Multiple Exciton Dissociation in CdSe Quantum Dots by Ultrafast Electron Transfer to Adsorbed Methylene Blue / J. Huang, Z. Huang, Y. Yang [et al.] Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132. – P. 4858-4864.

315 A Thin CdSe shell boosts the electron transfer from CdTe quantum dots to methylene blue / L. Dworak, S. Roth, M.P. Scheffer [et al.] // Nanoscale. – 2018. – V. 10, № 4. – P. 2162-2169.

316 Yang, Y. Multiple Exciton Generation and Dissociation in PbS Quantum Dot Electron Acceptor Complexes / Y. Yang, W. Rodríguez-Córdoba, and Tianquan Lian // Nano Letters. – 2012. – V. 12, № 8. – P. 4235-4241.

317 Incorporation of Porphyrin to π -Conjugated Backbone for Polymer-Dot-Sensitized Photodynamic Therapy / K. Chang, Y. Tang, X. Fang [et al.] // Biomacromolecules. – 2016. – V. 17, № 6. – P. 2128-2136.

318 Walker, B.J. Quantum Dot/J-Aggregate Blended Films for Light Harvesting and

Energy Transfer / B.J. Walker, V. Bulović, M.G. Bawendi // Nano Letters. – 2010. – V. 10. – P. 3995-3999.

319 Idowu, M. Interaction of water-soluble CdTe quantum dots with octacarboxy metallophthalocyanines: A photophysical and photochemical study / M. Idowu, T. Nyokong // Journal of Luminescence. – 2009. – V. 129, № 4. – P. 356-362.

320 Synthesis, biocompatibility and luminescence properties of quantum dots conjugated with amino acid-functionalized β -cyclodextrin / M.-X. Zhao, H. Su, Z.-W. Mao, L.-N. Ji // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132, № 1. – P. 16-22.

321 Shivkumar, M.A. Quantum dot based FRET to cresyl violet: Role of surface effects / M.A. Shivkumar, K.S. Adarsh, S.R. Inamdar // Journal of Luminescence. – 2013. – V. 143. – P. 680-686.

322 Dexter D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids / D.L. Dexter // The Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21, № 5. – P. 836-850.

323 Fluorescence resonance energy transfer in a non-conjugated system of CdSe quantum dots/zinc-phthalocyanine / M. Nyk, K. Palewska, L. Kepinski [et al.] // Journal of Luminescence. – 2010. – V. 130, № 12. – P. 2487-2490.

324 Бодунов Е.Н. Кинетика сенсibilизированной люминесценции как инструмент для идентификации безызлучательного переноса энергии / Е.Н. Бодунов // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129, № 2. – С. 167-173.

325 Kagan, C. R. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids / C.R. Kagan, C.B. Murray, M.G. Bawendi // Physical Review B. – 1996. – V. 54, № 12. – P. 8633-8643

326 Finlayson, C.E. Enhanced Förster energy transfer in organic/inorganic bilayer optical microcavities / C.E. Finlayson, D.S. Ginger, N.C. Greenham // Chemical Physics Letters. – 2001. – V. 338, № 2-3. – P. 83-87.

327 Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices / S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic // Nature. – 2002. – V. 420. – P. 800-803.

328 Measurement of Temperature-Independent Femtosecond Interfacial Electron Transfer from an Anchored Molecular Electron Donor to a Semiconductor as Acceptor / B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Storck, F. Willig // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V. 100, № 41. – P. 16463-16465.

329 Adegoke, O. Effects of analytes on the fluorescence properties of CdTe@ZnS quantum dots decorated with cobalt tetraamino-phthalocyanine / O. Adegoke, T. Nyokong // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 146. – P. 275-283.

330 Formation of structures based on semiconductor quantum dots and organic molecules in track pore membranes / A.O. Orlova, Yu.A. Gromova, V.G. Maslov [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – P. 214305-1-6.

331 Комплексы квантовых точек CdSe/ZnS с хлорином Е6 в неводных средах / А.К. Вишератина, И.В. Алисова, Е.В. Кунделев [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119, № 5. – С. 707-711.

332 Перенос энергии в жестких растворах с негомогенным распределением компонентов на основе квантовых точек и органических молекул / Ю. А. Громова, М. А. Курочкина, В. Г. Маслов [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 122, № 1. – С. 96-101.

333 Idowu, M. Photoinduced energy transfer between water-soluble CdTe quantum dots and aluminium tetrasulfonated phthalocyanine / M. Idowu, J.-Y. Chen, T. Nyokong // *New Journal of Chemistry*. – 2008. – V. 32, № 2. – P. 290-296.

334 Ligand Binding to Distinct Sites on Nanocrystals Affecting Energy and Charge Transfer / X. Li, L.W. Slyker, V.M. Nichols, [et. al] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – V. 6, № 9. – P. 1709-1713

335 Sekhar, M.C. Ultrafast Transient Absorption Study of the Nature of Interaction between Oppositely Charged Photoexcited CdTe Quantum Dots and Cresyl Violet / M.C. Sekhar, A. Samanta // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, № 27. – P. 15661-15668

336 3.42 Size-Dependent Non-FRET Photoluminescence Quenching in Nanocomposites Based on Semiconductor Quantum Dots CdSe/ZnS and Functionalized Porphyrin Ligands / E.I. Zenkevich, T. Blaudeck, A. Milekhin, C. von Borczyskowski // *International Journal of Spectroscopy*. – 2011. – V. 2012. – P. 971791-1-14.

337 Fluorescence resonance energy transfer in doubly-quantum dot labeled IgG system / Q. Ma, X.-G. Su, X.-Y. Wang [et al.] // *Talanta*. – 2005. – V. 67. – P. 1029-1034.

338 Luminescent Sensing with Quantum Dots / J.F. Callan, A.P. De Silva, R.C. Mulrooney, B. Mc Caughan // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. – 2007. – V. 58. – P. 257-262.

339 Biosensing with Luminescent Semiconductor Quantum Dots / K.E. Sapsford, T. Pons, I.L. Medintz, H. Mattoussi // *Sensors*. – 2006. – V. 6, № 8. – P. 925-953.

340 Dissociative CdSe/ZnS quantum dot-molecule complex for luminescent sensing of metal ions in aqueous solutions / A.V. Baranov, A.O. Orlova, V.G. Maslov [et al] // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108. – P. 074306-1-5.

341 The Relaxation Pathways of CdSe Nanoparticles Monitored with Femtosecond Time-Resolution from the Visible to the IR: Assignment of the Transient Features by Carrier Quenching / C. Burda, S. Link, M. Mohamed, M. El-Sayed // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, № 49. – P. 12286-12292.

342 Competition between Energy and Electron Transfer from CdSe QDs to Adsorbed Rhodamine B / A. Boulesbaa, Z. Huang, D. Wu, T. Lian // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114, № 2. – P. 962-969.

343 Gak, V.Yu. Triplet-excited dye molecules (eosine and methylene blue) quenching by H₂O₂ in aqueous solutions // V.Yu. Gak, V.A. Nadtochenko, J. Kiwi // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1998. – V. 116, № 1. – P. 57-62.

344 Bergman, K. A Spectroscopic Study of Methylene Blue Monomer, Dimer, and Complexes With Montmorillonite / K. Bergman, C.T. O'Konski // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1963. – V. 67, № 10. – P. 2169-2177.

345 Tafulo, P.A.R. On the “concentration-driven” methylene blue dimerization / P.A.R. Tafulo, R.B. Queiros, G. Gonzalez-Aguilar // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2009. – V. 73, № 2. – P. 295-300.

346 Lee, S.K. Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes / S.K. Lee, A. Mills // *Journal of Fluorescence*. – 2003. – V. 13, № 5. – P. 375-377.

347 Cenens, J. Visible Spectroscopy of Methylene Blue on Hectorite, Laponite B,

and Barasym in Aqueous Suspension / J. Cenens, R.A. Schoonheydt // *Clays and Clay Minerals*. – 1988. – V. 36, № 3. – P. 214-224.

348 Арван, Х.Л. Спектральное обнаружение семихинона метиленового голубого / Арван Х.Л., Холмогоров В.Е. // *Доклады академии наук СССР*. – 1966. – Т. 169, № 2. – С. 365-367.

349 Lewis, G.N. Methylene Blue and Other Indicators in General Acids. The Acidity Function / G.N. Lewis, J. Begeleisen // *Journal of the American Chemical Society*. – 1943. – V. 65, № 6. – P. 1144-1150.

350 Некрасов, А.Д. Влияние многозарядных парамагнитных катионов металлов на J-агрегацию тиацианиновых красителей / А.Д. Некрасов, Б.И. Шапиро // *Химия высоких энергий*. – 2011. – Т. 45, № 2. – С. 162-168.

351 Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. // *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. М.: Наука, 1977. 312 с.

352 Berberan-Santos, M.N. Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential) / M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur // *Chemical Physics*. – 2005. – V. 315, № 1-2. – P. 171-182.

353 Bodunov, E.N. On the origin of stretched exponential (Kohlrausch) relaxation kinetics in the room temperature luminescence decay of colloidal quantum dots / E.N. Bodunov, Yu.A. Antonov, A.L. Simões Gamboa // *The Journal of Chemical Physics*. – 2017. – V. 146. – P. 114102-1-9.

354 Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd edition. Springer, Boston, MA, United States: Springer-Verlag US 2006, 2006. 954 p. Print ISBN 978-0-387-31278-1.

355 Шапиро, Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей / Б.И. Шапиро // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 5. – С. 484-510.

356 Jelley, E.E. Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State / E.E. Jelley // *Nature*. – 1936. – V. 138. – P. 1009-1010.

357 Hybrid organic/inorganic semiconductor nanostructures with highly efficient energy transfer / D. Savateeva, D. Melnikau, V. Lesnyak [et al] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, № 21. – P. 10816-10820.

358 Самосборка гибридных наноструктур “полупроводник/J-агрегат органического красителя” в обратных мицеллах АОТ/вода/гексан / Л.М. Николенко, С.Б. Бричкин, Т.М. Николаева, В.Ф. Разумов // *Российские Нанотехнологии*. – 2009. – V. 4, № 1-2. – С. 72-80.

359 Resonance energy transfer in self-organized organic/inorganic dendrite structures / D. Melnikau, D.Savateeva, V.Lesnyak [et al.] // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5, № 19. – P. 9317-9323.

360 Influence of CdTe nanoparticles on the Formation of J-aggregates of thiamonomethinecyanine dyes / V.Y. Petrenko, Y.L. Slominskii, G.L. Smirnova [et al.] // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2013. – V. 58, № 5. – P. 480-489.

361 Narrow-Band Absorption-Enhanced Quantum Dot/J-Aggregate Conjugates / B.J. Walker, G.P. Nair, L.F. Marshall [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131, № 28. – P. 9624-9625.

362 Agranovich, V.M. Hybrid Resonant Organic–Inorganic Nanostructures for Optoelectronic Applications / V.M. Agranovich, Y.N. Gartstein, M. Litinskaya // *Chemical Review*. – 2011. – V. 111, № 9. – P. 5179-5214.

363 Converting Wannier into Frenkel Excitons in an Inorganic/Organic Hybrid Semiconductor Nanostructure / S. Blumstengel, S. Sadofev, C. Xu [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 97. – P. 237401-1-4.

364 Шапиро, Б.И. Цис-, транс-агрегаты триатриметинцианиновых красителей / Б.И. Шапиро, Е.А. Белоножкина, В.А. Кузьмин // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4, № 1-2. С. 92-98.

365 Колесников, А.М. Конформации полиметиновых красителей / А.М. Колесников, Ф.А. Михайленко // *Успехи химии*. – 1987. – Т. 56, № 3. – С. 466-488.

366 Förster, Th. Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie / Th. Förster // *Zeitschrift Für Naturforschung*. – 1949. – V. 4a. – P. 321-327.

367 Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels / U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot [et al.] // *Nature Methods*. – 2008. – V. 5. – P. 763-775.

368 Resonance energy transfer improves the biological function of bacteriorhodopsin within a hybrid material built from purple membranes and semiconductor quantum dots / A. Rakovich, A. Sukhanova, N. Bouchonville [et al.] // *Nano Letters*. – 2010. – V. 10, № 7. – P. 2640-2648.

369 Quenching of coumarin emission by CdSe and CdSe/ZnS quantum dots: Implications for fluorescence reporting / A. Baride, D. Engebretson, M.T. Berry, P.S. May // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 141. – P. 99-105.

370 BSA-conjugated CdS/Ag₂S quantum dots: synthesis and preliminary antineoplastic assessment / S.-S. Wu, J.-Z. Zhang, X.-H. Yu [et al.] // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 63502-63507.

371 Synthesis of protein-assisted aqueous Ag₂S quantum dots in the bovine serum albumin solution / X. Chen, L. Ding, P. Liu, Q. Wang // *Surface and Interface Analysis*. – 2014. – V. 46, № 5. – P. 301-306.

372 Sensitization of photoprocesses in colloidal Ag₂S quantum dots by dye molecules / O.V. Ovchinnikov, T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, S.I. Pokutnyi // *Journal of nanophotonics*. – 2016. – V.10, №3. – P.033505

373 Förster resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal Ag₂S quantum dots with thionine molecules / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – V. 19, № 12. – P. 403-1-9.

374 Control of direction of nonradiative resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal Ag₂S/TGA QDs with thionine molecules / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, E.T. Tesfamichael, S.A. Tikhomirov, O.V. Buganov, T.S. Kondratenko // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2019. – V.21, №4. P.67-1-10.

375 Резонансный безызлучательный перенос энергии в гибридных ассоциатах молекул тионина и коллоидных квантовых точек Ag₂S с различными механизмами люминесценции / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, А.С. Перепелица // *Оптика и спектроскопия*. – 2019. – Т.126, №1. – С. 69-76.

376 Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в

ближней ИК-области / Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, № 7. – С. 59-65.

377 Фотосенсибилизация синглетного кислорода ассоциатами метиленового голубого и коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, №1. – С. 105-110.

378 Биосовместимый наноматериал для фотосенсибилизации синглетного кислорода и способ его получения / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских [и др.]; заявитель Воронеж.гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) Патент на изобретение, 2607579, Российская Федерация, МПК А61К 31/00, СВ82В 1/00, (RU). – 2014141085; заявл. приоритет от 10.10.2014; Дата публ. заявки: 27.04.2016 Бюл. № 12 (решение о выдаче патента от 25.10.2016).

379 Photocatalytic performance of Ag_2S under irradiation with visible and near-infrared light and its mechanism of degradation / W. Jiang, Z. Wu, X. Yue [et al.] // RSC Advances. – 2015. – V. 5, № 31. – P. 24064-24071.

380 Silver sulfide nanoparticle assembly obtained by reacting an assembled silver nanoparticle template with hydrogen sulfide gas / R. Chen, N. T. Nuhfer, L. Moussa [et al.] // Nanotechnology. – 2008. – V. 19, № 45. – P. 455604-1-11.

381 A quantum chemical investigation of the electronic structure of thionine / A Rodriguez-Serrano, M.C. Daza, M. Doerr, C.M. Marian // Photochemical and Photobiological Sciences. – 2012. – V. 11, №2. – P. 397-408.

382 A spectrophotometric study of thionine / L.F. Epstein, F. Karush, E. Rabinowitch // Journal of the Optical Society of America. – 1941. – V. 31, № 1. – P. 77-84.

383 Room-temperature luminescence decay of colloidal semiconductor quantum dots: Nonexponentiality revisited / E.N. Bodunov, V.V. Danilov, A.S. Panfutova, A.L. Simões Gamboa // Annalen der Physik. – 2016. – V. 528, № 3-4. – P. 272-277.

384 Бодунов, Е.Н. Дробно-экспоненциальная (stretch exponential) кинетика затухания люминесценции квантовых точек CdSe/ZnS в коллоидных растворах / Е.Н. Бодунов, В.В. Данилов, А.С. Панфутова // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118, № 1. – С. 103-106.

385 Preparation and fluorescent properties of a complex probe based on inorganic QDs and organic dye / X. Fei, Y. Gu, J. Wang [et al.] // Journal of Luminescence. – 2011. – V. 131, № 2. – P. 291-296.

386 Molecular-structure Control of Ultrafast Electron Injection at Cationic Porphyrin– CdTe Quantum Dot Interfaces / S.M. Aly, G.H. Ahmed, B.S. Shaheen [et. al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2015. – V. 6. – P. 791-795.

387 Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications / J.P. Tardivo, A.D. Giglio, C.S. de Oliveira [et al.] // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2005. – V. 2, № 3. – P. 175-191.

388 McKay, R.B. Red Forms of Methylene Blue /R.B. McKay // Nature. – 1966. – V. 210. – P. 296-297.

389 Two Mechanisms Determine Quantum Dot Blinking / G. Yuan, D.E. Gómez, N. Kirkwood [et al.] // ACS Nano. – 2018. – V. 12, № 4. – P. 3397-3405.

390 Efros, A.L. Origin and control of blinking in quantum dots / A.L. Efros, D.J.

Nesbitt // *Nature Nanotechnology*. – 2016. – V. 11. – P. 661-671.

391 Artemyev, M. Efficiency of Energy Transfer from Organic Dye Molecules to CdSe-ZnS Nanocrystals: Nanorods versus Nanodots / M. Artemyev, E. Ustinovich, I. Nabiev // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131, № 23. – P. 8061-8065.

392 Luminescence decay characteristics of CdS quantum dots doped with europium ions / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 213. – P. 459-468.

393 Люминесцентные свойства гибридных наноструктур на основе квантовых точек CdS, дикетоната европия и молекул метиленового голубого // М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.В. Тайдаков [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 125, № 2 – С. 240-246.

394 Influence of manganese doping on the luminescence characteristics of colloidal Zn_xCd_{1-x}S quantum dots in gelatin / V.G. Klyuev, D.V. Volykhin, M.S. Smirnov, N.S. Dubovitskaya // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 192. – P. 893-901.

395 Preparation, characterization, and optical properties of nano- and submicron-sized Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors / X. Ye, W. Zhuang, Y. Hu [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – P. 064302-1-6

396 Europium functionalized silicon quantum dots nanomaterials for ratiometric fluorescence detection of Bacillus anthrax biomarker / Z. Zhou, J. Gu, Y. Chen [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2019. – V. 212. – P. 88-93.

397 Hoppe, H.A. Recent developments in the field of inorganic phosphors / H.A. Hoppe // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – V. 48, № 20. – P. 3572-3582.

398 Observation of “cool daylight” white light emission from Eu and Tb co-doped SrMoO₄ nanoceramics / V.C. Adya, M. Mohapatra, M.K. Bhide, V. Natarajan // *Materials Science and Engineering: B*. – 2016. – V. 203. – P. 35-40.

399 Spin Selective Charge Transport through Cysteine Capped CdSe Quantum Dots / B.P. Bloom, V. Kiran, V. Varade [et al.] // *Nano Letters*. – 2016. – V. 16, № 7. – P. 4583-4589.

400 Luminescent properties of complexes based on scandium (III) -diketonates / A.G. Vitukhnovsky, S.A. Ambrozevich, V.M. Korshunov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 201. – P. 509-519.

401 Luminescence of pyrazolic 1,3-diketone complex with 1,10-phenanthroline / M.T. Metlin, S.A. Ambrozevich, D.A. Metlina [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 188. – P. 365-370.

402 Luminescence and electronic structure of complex with pyrazole-substituted 1,3-diketone and 1,10-phenanthroline / D.A. Metlina, M.T. Metlin, S.A. Ambrozevich [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 203. 546-553.

403 Construction of order mesoporous (Eu–La)/ZnO composite material and its luminescent characters / N. Bao, Y. Liu, Z.-W. Li [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 177. – P. 409-415.

404 Magnetic recoverable Fe₃O₄-TiO₂:Eu composite nanoparticles with enhanced photocatalytic activity / M. Stefan, C. Leostean, O. Pana [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 390. – P. 248-259.

405 Multimodal luminescence properties of surface-treated ZnSe quantum dots by Eu / J.Y. Park, D.-W. Jeong, K.-M. Lim [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 415. – P. 8-13.

406 Tuning red emission and photocatalytic properties of highly active ZnO nanosheets by Eu addition / J. Li, Z. Zhang, J. Lang [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 204. – P. 573-580.

407 The doping site analysis and control of Eu^{3+} in ZnO:Eu crystal lattice / L. Yang, H. Zheng, Q. Liu [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 204. – P. 189-194.

408 Half metallic ferromagnetism in Eu-doped CdS nanoparticles / R. Zhao, P. Wang, T. Yang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, № 51. – P. 28679-28684.

409 Chowdhury, P.S. Role of dopant concentration and surface coating on photophysical properties of CdS: Eu^{3+} nanocrystals / P.S. Chowdhury, A. Patra, // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – V. 8. – P. 1329-1334.

410 Effect of thermal annealing on dual photoluminescence emission characteristics of chemically synthesized uncapped Mn^{2+} doped ZnS quantum dots / A. Kanti, K. Chandra, S. Tiwary, P. Kumbhakara // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 155. – P. 359-367.

411 Structural, optical and crystal field analyses of undoped and Mn^{2+} -doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle route / R.M. Krsmanović, W.D.J. Jovanovića, Ž. Antića [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 146. – P. 133-140.

412 Optical properties and toxicity of undoped and Mn-doped ZnS semiconductor nanoparticles synthesized through the aqueous route / H. Labiadh, B. Sellami, A. Khazri // *Optical Materials*. – 2017. – V. 64. – P. 179-186.

413 Porambo, M.W. Synthesis and photoluminescent properties of doped ZnS nanocrystals capped by poly(vinylpyrrolidone) / M.W. Porambo, A.L. Marsh // *Optical Materials*. – 2009. – V. 31, № 11. – P. 1631-1635.

414 Substitutional and surface Mn^{2+} centers in cubic ZnS: Mn nanocrystals. A correlated EPR and photoluminescence study / M. Stefan, S.V. Nistor, D. Ghica [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83, № 4. – P. 045301-1-11.

415 Incorporation and localization of substitutional Mn^{2+} ions in cubic ZnS quantum dots / S.V. Nistor, M. Stefan, L.C. Nistor [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81, № 3. – P. 035336-1-6.

416 Proshchenko, V. Long-lived emission in Mn doped CdS, ZnS, and ZnSe diluted magnetic semiconductor quantum dots / V. Proshchenko, Y. Dahnovsky // *Chemical Physics*. – 2015. – V. 461. – P. 58-62.

417 Pradhan, N. Red-tuned Mn d-d emission in doped semiconductor nanocrystals / N. Pradhan // *ChemPhysChem*. – 2016. – V. 17, № 8. – P. 1087-1094.

418 Chen, H.Y. Measurement of energy transfer time in colloidal Mn-doped semiconductor nanocrystals / H.Y. Chen, T.Y. Chen, D.H. Son // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114, № 10. – P. 4418-4423.

419 Luminescence enhancement of Mn doped ZnS nanocrystals passivated with zinc hydroxide / D. Jiang, L. Cao, G. Su [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2007. – V. 253, № 24. – P. 9330-9335.

420 Bol, A.A. Luminescence quantum efficiency of nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. 2. Enhancement by UV irradiation / A.A. Bol, A. Meijerink // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, № 42. – P. 10203-10209.

421 On the luminescence enhancement of Mn²⁺ by co-doping of Eu²⁺ in ZnS:Mn, Eu / M. Hossu, R.O. Schaeffer, L. Ma [et al.] // *Optical Materials*. – 2013. – V. 35, № 8. – P. 1513-1519.

422 Enhanced Mn²⁺ emission in ZnS:Mn nanoparticles by surface plasmon resonance of gold nanoparticles / S. Zhou, X. Chu, J. Li [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 116, № 1. – P. 014306-1-5.

423 Photoluminescence properties of Mn-doped Zn_xCd_{1-x}S nanocrystals synthesized via nucleation-doping strategy / W. Xu, X. Meng, W. Ji [et al.] // *Chemistry Physics Letters*. – 2012. – V. 532. – P. 72-76.

424 Исследование биосовместимых комплексов квантовых точек ZnS, допированных ионами Mn²⁺, с хлорином Е6 / А.К. Вишератина, И.В. Мартыненко, А.О. Орлова [и др.] // *Оптический журнал*. – 2014. – Т. 81, № 8. – С. 31-37.

425 Вводорастворимые конъюгаты ZnS:Mn квантовых точек и хлорина е6 для фотодинамической терапии / А.К. Вишератина, А. Loudon, В.А. Кузнецова [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 125, № 1. – С. 91-95.

426 Ermolaev, V.L. Investigation of the formation of complexes of organic molecules and lanthanide ions in solutions by the electronic energy transfer method / V.L. Ermolaev, E.V. Sveshnikova, T.A. Shakhverdov // *Russian Chemical Reviews*. – 1976. – V. 45, № 10. – P. 896-912.

427 Hoshina, T. Luminescence excitation spectra and their exciton structures of ZnS Phosphors. I. Mn,(Cu, Al),(Ag, Al) and (Au, Al) Doped Phosphors / T. Hoshina, H. Kawai // *Japanese Journal Applied Physics*. – 1980. – V. 19, № 2. – P. 267-277.

428 Optical limiting, nonlinear refraction and nonlinear absorption of the associates of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S quantum dots and dyes / G.S. Boltaev, D.J. Fu, B.R. Sobinov, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, R.A. Ganeev // *Optics Express*. – 2018. – V.26, №11. – P. 13865-13875.

429 Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal Ag₂S quantum dots / T.S. Kondratenko, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, I.G. Grevtseva, A.S. Perepelitsa, O.V. Ovchinnikov // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 208. – P. 193-200.

430 Nonlinear optical characterization of colloidal solutions containing dye and Ag₂S quantum dot associates / G.S. Boltaev, B. Sobirov, S. Reyimbaev, H. Sherniyozov, T. Usmanov, M.S. Smirnov [et al.] // *Applied Physics A*. – 2016. V.122 – P. 999.

431 Nonlinear optical properties of hybrid associates of Ag₂S quantum dots with erythrosine molecules / T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, R.A. Ganeev, I.G. Grevtseva // *Optik*. – 2020. – V. 200. – P. 163391-1-7.

432 Enhancement of nonlinear optical response of methylene blue and azure a during association with colloidal CdS quantum dots / A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // *Optik*. – 2020. – V. 218. – P. 165122-1-6.

433 Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек Ag₂S с молекулами тиазиновых красителей / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов //

Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, № 5. – С. 640-647.

434 Venkatram, N. Nonlinear absorption and scattering properties of cadmium sulphide nanocrystals with its application as a potential optical limiter / N. Venkatram, Sai Santosh R. Kumar, D. Narayana Rao // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – V. 100, № 7. – P. 074309-1-8.

435 Role of interband and photoinduced absorption in the nonlinear refraction and absorption of resonantly excited PbS quantum dots around 1550 nm / A. Omari, I. Moreels, F. Masia [et al.] // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85, № 11. – P. 115318-1-10.

436 Sheikh, S.P. Size-dependent nonlinear optical absorption in SnO₂ quantum dots / S.P. Sheikh, V.R. Reddy, P. Sen // *Journal of the Optical Society of America B - Optical Physics*. – 2020. – V. 37, № 9. – P. 2788-2795.

437 Ann Mary, K.A. Role of surface states and defects in the ultrafast nonlinear optical properties of CuS quantum dots / K.A. Ann Mary, N.V. Unnikrishnan, R. Philip // *APL Materials*. – 2014. – V. 2, № 7. – P. 076104-1-7.

438 Ann Mary, K.A. Defects related emission and nanosecond optical power limiting in CuS quantum dots / K.A. Ann Mary, N.V. Unnikrishnan, R. Philip // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2015. – V. 74. – P. 151-155.

439 Effects of the carboxylic acid substituents on the photophysical and nonlinear optical properties of asymmetrical Zn(II) phthalocyanines–quantum dots conjugates / S. Mgidlana, D.O. Oluwole, T. Nyokong // *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. – 2018. – V. 48, № 6. – P. 296-307.

440 Enhanced reverse saturable absorption in graphene/Ag₂S organic glasses / Q. Ouyang, X. Di Zh. Lei, [et. al] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – P. 11048-1-6.

441 Size confinement and origins of two-photon absorption and refraction in CdSe quantum dots / B. Zhu, F. Wang, C. Liao, [et al.] // *Optics Express*. – 2019. – V. 27. – P. 1777-1785.

442 Nonlinear properties of water-soluble Ag₂S and PbS quantum dots under picosecond laser pulses / Q. Chang, Y. Gao, X. Liu, C. Chang // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2018. – V. 186. – P. 012076-1-7.

443 Optical limiting response of Ag₂S nanoparticles synthesized by laser ablation of silver target in DMSO / H. Aleali, L. Sarkhosh, R. Karimzadeh [et. al] // *Physica Status Solid B*. – 2011. – V. 248 – P. 680-685.

444 Large nonlinear absorption in coated Ag₂S/CdS nanoparticles by inverse microemulsion / M.Y. Han, W. Huang, C.H. Chew [et. al] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – V. 102, № 11. – P. 1884-1887.

445 Excitonic nonlinear absorption in CdS nanocrystals studied using Z-scan technique / J. He, W. Ji, G. H. Ma, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 95. – P.6381-6385.

446 Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of hybridized CdS-polystyrene nanocomposites / H. Du, G.Q. Xu, W. S. Chin // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14, № 10. – P. 4473-4479.

447 Нелинейно-оптические свойства квантовых точек CdS/ZnS в матрице из высокомолекулярного поливинилпирролидона / А.С. Кулагина, С.К. Евстропьев,

Н.Н. Розанов, В.В. Власов // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52, № 8. – С. 865-872.

448 Насыщение поглощения и процессы самовоздействия при резонансном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS / В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, М.В. Козлова, [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 9. – С. 1809-1814.

449 Особенности резонансно нелинейного поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS / В.В. Данилов, А.С. Панфутова, А.И. Хребтов, Т.С. Титова // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118, № 1. – С. 98-102.

450 Effects of surface chemistry on nonlinear absorption, scattering, and refraction of PbSe and PbS nanocrystals / I.L. Bolotin, D.J. Asunskis, A.M. Jawaid, [et. al] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114, № 39. – P. 16257-16262.

451 Nonlinear optical properties of near-infrared region Ag₂S quantum dots pumped by nanosecond laser pulses / Li-wei Liu, Si-yi Hu, Yin-ping Dou [et. al] // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2015. – V. 6. – P. 1781-1787.

452 Karimzadeh, R. Thermal nonlinear refraction properties of Ag₂S semiconductor nanocrystals with its application as a low power optical limiter / R. Karimzadeh, H. Aleali, N. Mansour // Optics Communications. – 2011. – V. 284. – P. 2370-2375.

453 Dependence of nonlinear optical properties of Ag₂S/ZnS core-shells on Zinc precursor and capping agent / M. Dehghanipour, M. Khanzadeh, M. Karimipour, M. Molaei // Optics and Laser Technology. – 2018. – V. 100. – P. 286-293.

454 Optical limiting as result a of photoinduced electron transfer in hybrid systems with CdSe/ZnS quantum dots, C₆₀, and perylene / V.V. Danilov, A.S. Panfutova, A.I. Khrebtov [et al.] // Optics Letters. – 2012. – V. 37, № 19. – P. 3948-3950.

455 Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. / M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei [et al.] // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1990. – V. 26, № 4. – P. 760-769.

456 Picosecond spectroscopy of semiconductors / D.H. Auston, S.McAfee, C.V. Shank [et al.] // Solid-State Electronics. – 1978. – V. 21, № 1. – P. 147-150.