

На правах рукописи

Смирнов Михаил Сергеевич



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

1.3.6 – Оптика

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Воронеж 2021

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

|                        |   |
|------------------------|---|
| Научный консультант    | доктор физико-математических наук, профессор,<br><b>Овчинников Олег Владимирович</b>  |
| Официальные оппоненты: | <b>Наумов Андрей Витальевич</b><br>доктор физико-математических наук, доцент, профессор РАН, ФГБУН «Институт спектроскопии Российской академии наук», Отдел спектроскопии конденсированных сред, заведующий<br><br><b>Слюсарева Евгения Алексеевна</b><br>доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Институт инженерной физики и радиоэлектроники, базовая кафедра фотоники и лазерных технологий, профессор<br><br><b>Вайнштейн Илья Александрович</b><br>доктор физико-математических наук, профессор РАН, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Научно-образовательный центр «Наноматериалы и нанотехнологии», главный научный сотрудник |
| Ведущая организация:   | Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», г. Долгопрудный, Московская обл.   |

Защита диссертации состоится **«9» декабря 2021 г. в 15 ч. 10 мин.** на заседании диссертационного совета 24.2.288.03 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте Воронежского государственного университета <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3360>

Автореферат разослан  
Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.2.288.03

«    » сентября 2021 года



Голощاپов Дмитрий Леонидович.

## Общая характеристика работы Актуальность темы диссертации

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 [1-3]. 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 pH; системы управления интенсивностью, фазой излучения [4-6] и т.п.

Круг приведенных приложений может быть расширен за счет дополнительной функционализации интерфейсов КТ молекулами органических красителей, их H- 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 [7,8]. Подобные взаимодействия открывают возможности для возникновения новых, не характерных 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*.

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 [9]. Формирование оболочки из широкозонных диэлектриков на люминесцирующем нанокристалле (core/shell) обеспечивает еще

большее увеличение квантового выхода экситонной люминесценции [10]. Однако даже в случае экситонной люминесценции наблюдается мерцание свечения одиночных коллоидных КТ [11]. 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 [12]). 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 [13]. 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 [14].

В свою очередь, тип полупроводникового материала, степень его стехиометрии определяют концентрацию и природу дефектов КТ, которые могут быть сформированы как “внутри” КТ, так и на их интерфейсах [15]. В последнее время сформировались приемы доказательства структурного несовершенства ряда полупроводниковых КТ, например, CdS, Ag<sub>2</sub>S [16] 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 [17-19].

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 стоксова 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).

**Целью работы** является установление роли локальных уровней дефектов в формировании люминесцентных свойств коллоидных КТ сульфидов металлов (на примере  $Ag_2S$ ,  $CdS$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S$ ) 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  $Zn_xCd_{1-x}S$  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 сульфида серебра, кадмия и твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}S$ , а также сложными люминесцентными свойствами, включая существование наряду с экситонной люминесценцией, 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 (MB), тионин (TH)) характерно образование димеров и H-агрегатов, для анионного карбоцианинового красителя (пиридиниевая соль 3,3'-ди-(γ-сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензо-тиакарбоцианинбетаина (DEC)) – J-агрегатов, а также несклонного к самоассоциации анионного ксантенового красителя эритрозина (Ery). 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 темостимулированную

люминесценцию.

2) Разработанные новые оригинальные приемы синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  с размерно-зависимой рекомбинационной люминесценцией, обеспечивающих возможности для ассоциации с молекулами органических красителей разных классов.

3) Для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{CdS}$ , 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  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  методами фото- и термостимулированной люминесценции.

6) Методом фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения для коллоидных КТ  $\text{CdS}$  показано, что распад экситона в коллоидных КТ  $\text{CdS}$  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  $\text{ZnS}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{CdS}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

10) Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами карбоцианинового красителя DEC определяются сборкой последнего в транс-J-агрегаты для КТ  $\text{CdS}$  и цис-J-агрегаты для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

11) Впервые показано, что в гибридных ассоциатах КТ  $\text{CdS}$  с молекулами MB формируется гидролизованная форма красителя MBOH, являющаяся эффективным тушителем люминесценции.

12) Люминесценция гибридных ассоциатов КТ  $\text{CdS}$ , легированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  (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  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 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  $10^{11} \text{ c}^{-1}$ .
7. В коллоидных КТ CdS и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  легированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$  со скоростью  $2 \cdot 10^8 \div 10^9 \text{ c}^{-1}$ ; к ионам  $\text{Mn}^{2+}$  со скоростью  $1 \cdot 10^7 \div 5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ ), а также от центров рекомбинационной люминесценции (со скоростью  $8 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ) и примесных ионов к молекулам метиленового голубого (со скоростью  $4.5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ ).
8. Эмпирически обоснованная схема фотопроцессов, определяющих люминесценцию гибридных ассоциатов КТ CdS и  $\text{Ag}_2\text{S}$  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<sup>3+</sup> 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. Клюеву 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  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.

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи, практическая значимость и новизна полученных результатов, а также выносимые на защиту научные положения.

В **первой главе** рассмотрен размерный эффект в рекомбинационной

люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{CdS}$  и выполнено обоснование ее механизмов.

В первом разделе представлен краткий обзор проблемы управления параметрами люминесценции полупроводниковых коллоидных КТ. Рассмотрены физические причины размерной зависимости энергетических уровней, спектров поглощения и экситонной люминесценции коллоидных КТ. Проанализированы данные о положении максимумов полос рекомбинационной люминесценции для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{CdS}$ . Показано, что квантово-размерный эффект проявляется для указанных соединений в поглощении в диапазоне размеров менее 7 нм. Сделан вывод о том, что для полос рекомбинационной люминесценции механизмы стокова сдвига и излучательной рекомбинации не установлены.

Во втором разделе представлены методики коллоидного синтеза, определён перечень образцов используемых в диссертации. Методами рентгеновской дифракции и гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) доказывається кубическая кристаллическая структура КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ . Методами ПЭМ высокого разрешения и ГКР обнаружена моноклинная кристаллическая структура коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Средние размеры КТ во всех образцах определены по ПЭМ изображениям. Сформулированы методики синтеза структур ядро-оболочка  $\text{CdS}/\text{ZnS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ .

В третьем разделе представлен анализ размерной зависимости энергии экситонного перехода в поглощении для коллоидных КТ  $\text{CdS}$ . Выполнены оценки средних размеров и их сопоставление с результатами исследований методом ПЭМ и с известными в литературе данными. Установлено удовлетворительное согласие. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в желатине ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ ) обнаружено формирование кристаллического ядра и аморфной оболочки из комплексов желатинины и компонентов синтеза, что приводит к увеличенному среднему размеру и ошибке в размерной зависимости энергии экситонного перехода в оптическом поглощении. Учёт этого обстоятельства снимает противоречия.

В четвёртом разделе представлены результаты исследования размерного эффекта в люминесценции КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ . В спектрах люминесценции КТ  $\text{CdS}$  отмечены следующие закономерности: - для каждого образца имеется одна полоса люминесценции; - полуширина составляет величину от 0.7 до 1 эВ; - величина стокова сдвига относительно пика экситонного поглощения зависит от размера и заключена в пределах 0.7-1.2 эВ (рисунок 1а). Сделано заключение об излучательной рекомбинации на уровнях структурных дефектов.

На рисунках 1 и 2 представлены экспериментальные закономерности, указывающие на излучательную рекомбинацию на донорно-акцепторных парах (ДАП) в КТ  $\text{CdS}$ . Основным аргументом, свидетельствующим о донорно-акцепторном механизме излучательной рекомбинации, является длинноволновый сдвиг полосы люминесценции по мере ее затухания (рисунок 2). Наибольшей энергией кванта люминесценции обладают переходы в ДАП КТ  $\text{CdS}$ , с наименьшими расстояниями между Д и А:

$$\hbar\omega_{lum} = E_g - E_d - E_a + \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_d - \vec{r}_a|}, \quad (1)$$

где  $E_g$  – ширина запрещённой зоны для массивного полупроводника, или энергия экситона в поглощении для КТ,  $\varepsilon$  – диэлектрическая константа,  $|r_d - r_a|$  – расстояние между донором и акцептором.

Для наиболее близких друг к другу Д и А 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, поскольку максимальная энергия кванта люминесценции при ДАП рекомбинации соответствует минимальному расстоянию между донором и акцептором в КТ:

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

где  $W_0$  – не зависит от  $r$  расстояния между донором и акцептором, и определяется типом полупроводника,  $a_B$  – Боровский радиус локализованного на доноре электрона.

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.

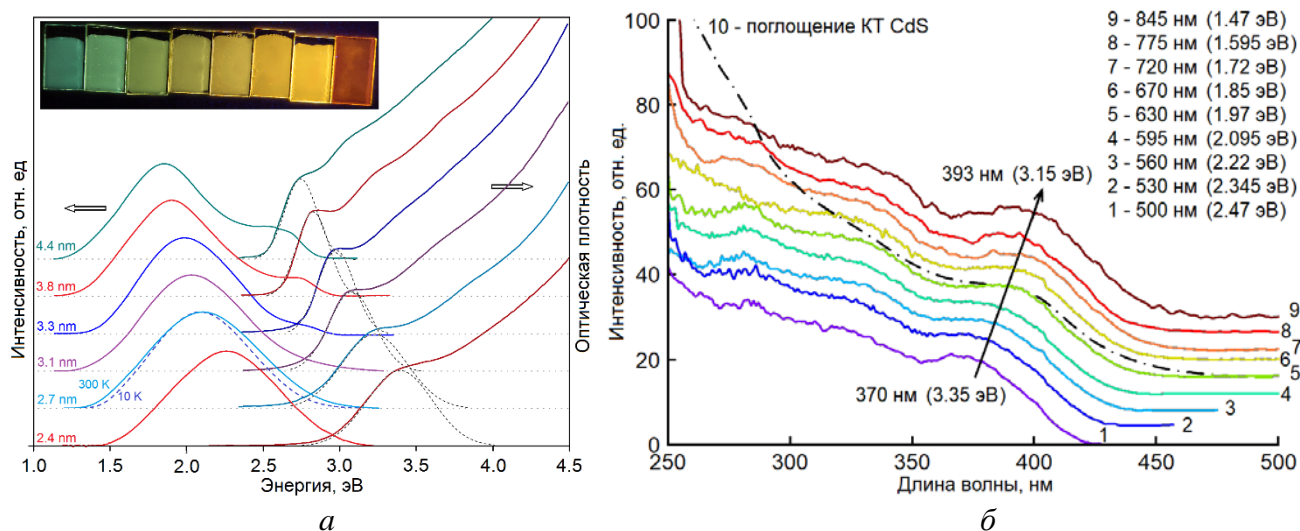


Рисунок 1 – Спектры: *a* – оптического поглощения и люминесценции; *б* – возбуждения люминесценции для коллоидных КТ CdS

На рисунке 1б продемонстрирована слабая зависимость (в пределах 3.35–3.15 эВ) положения полосы возбуждения от энергии регистрируемых квантов люминесценции, т.е. в пределах ансамбля КТ заметно меняется стоксов сдвиг, что также характерно для ДАП рекомбинации. В пользу этого утверждения свидетельствует также размерная зависимость энергии квантов максимума полосы люминесценции, которая близка, но отличается от размерной зависимости энергии электрона в состоянии проводимости.

Анализ факторов, определяющих полуширину спектров люминесценции, осуществлён в рамках модели равномерного распределения донора и акцептора в объеме КТ CdS, с функцией распределения донора и акцептора по расстояниям:

$$\Omega\left(\frac{r}{d}\right) = 12\left(\frac{r}{d}\right)^2\left(1 - \frac{r}{d}\right)^2\left(2 + \frac{r}{d}\right), \quad (3)$$

где  $d$  – диаметр КТ,  $r$  – расстояние между донором и акцептором. С учётом энергии кулоновского взаимодействия электрона и дырки:

$$\Omega(E_Q, D) = 12\left(\frac{e^2}{\varepsilon \cdot E_Q \cdot D}\right)^2\left(1 - \frac{e^2}{\varepsilon \cdot E_Q \cdot D}\right)^2\left(2 + \frac{e^2}{\varepsilon \cdot E_Q \cdot D}\right), \quad (4)$$

где  $D$  – диаметр КТ CdS. Используя эмпирические данные о размерной зависимости максимума спектров люминесценции  $E_{lum}(D) + E_Q(D)$ , восстановлен спектр люминесценции ансамблей КТ:

$$I_{\text{люм}}(\hbar\omega) \sim \int f(D) \cdot E_{\text{люм}}^{\text{экс}}(D) \cdot \Omega(E_Q, D) \cdot dD. \quad (5)$$

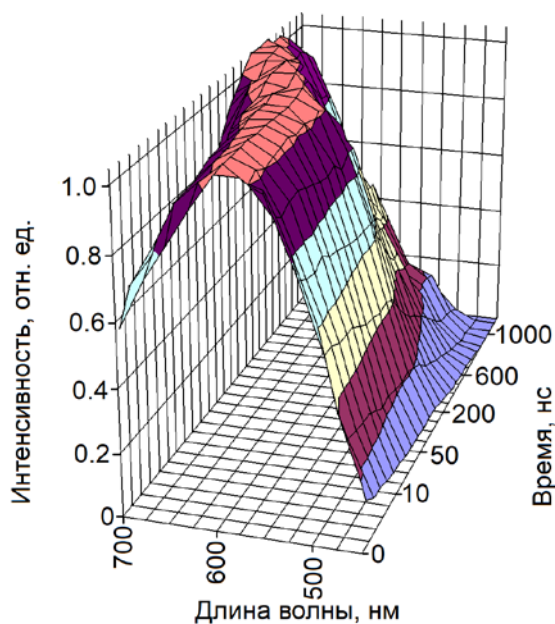


Рисунок 2 – Зависимость спектра люминесценции для КТ CdS от времени после импульсного возбуждения

Теоретические значения полуширины спектров люминесценции, с учётом экспериментальной дисперсии КТ, оказались в пределах 0.33-0.45 эВ. Сделан вывод о распределении уровней энергии донора и акцептора в КТ CdS.

Далее выполнено обоснование механизма рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обладающих максимумами полос люминесценции в области 620-1200 нм, положение которых определяется как размерным эффектом, так и свойствами молекул пассиваторов (желатина, поли-*n*-винилпирролидон, меркаптокислоты). Стоксов сдвиг наблюдаемых полос люминесценции превышает 1 эВ, что свидетельствует в пользу излучательной рекомбинации на уровнях структурных дефектов. Кроме того, установлена слабая размерная зависимость энергии кванта этой рекомбинационной люминесценции по сравнению с аналогичной зависимостью для экситонного свечения. Показано также, что тип органического лиганда определяет положение максимума полосы люминесценции, что указывает на поверхностную природу центра люминесценции. Особенностью ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  является ее эффективное возбуждение за длинноволновым краем экситонного поглощения.

Для обоснования механизма люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  сопоставляли

размерные зависимости максимума полосы ИК люминесценции и уровней размерного квантования электронов и дырок:

$$\Delta E_{e(h)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e(h)}^* R^2}, \quad (6)$$

где  $m_e^* = 0.42 \cdot m_0$  и  $m_h^* = 0.81 \cdot m_0$  – эффективные массы электрона и дырки соответственно, в координатах  $E(R^{-2})$  (рисунок 3а). Установлена параллельность размерных зависимостей максимума полосы люминесценции различных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и энергии квантования дырки. Сделан вывод об излучательной рекомбинации локализованного на центре свечения электрона с дыркой на уровне размерного квантования (рисунок 3б).

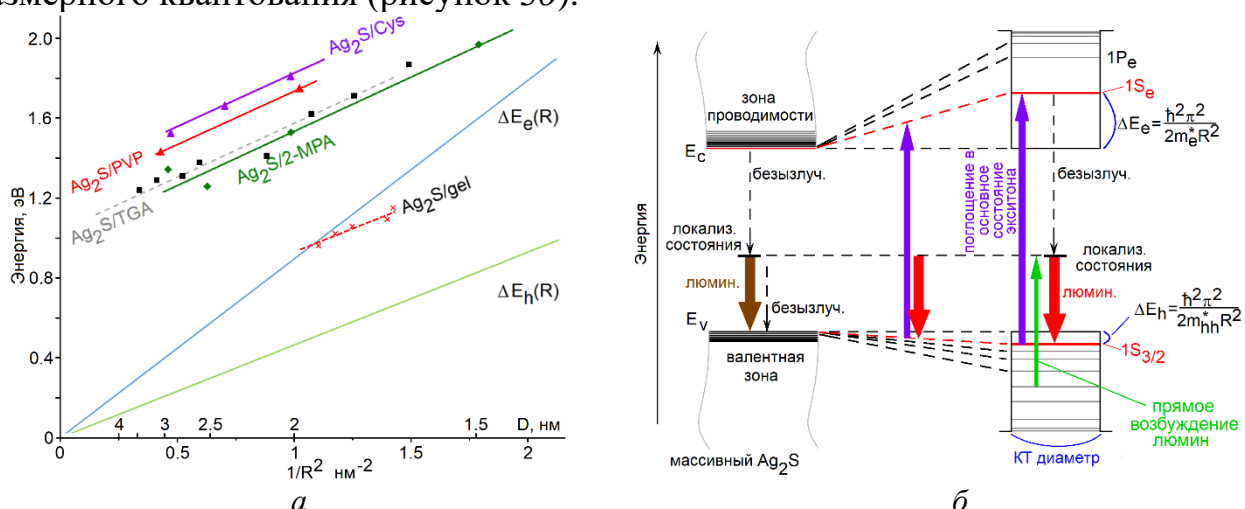


Рисунок 3 – Размерные зависимости максимума пика люминесценции, энергии электрона и дырки – а; схема рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  – б

Во второй главе представлены результаты исследования энергетических свойств локализованных состояний, а также пико- и наносекундной динамики экситона в коллоидных КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  с учётом захвата на локализованные состояния и рекомбинацию на центре люминесценции.

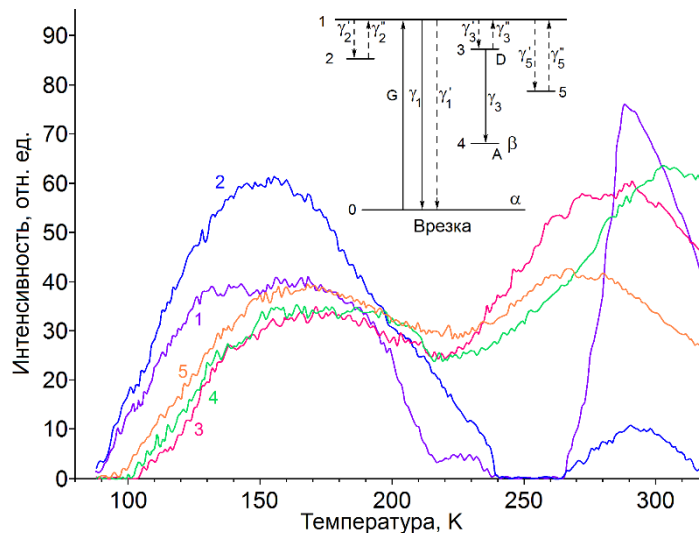
В первом разделе представлен краткий обзор исследований распада экситона в коллоидных КТ  $\text{CdSe}$  и  $\text{CdSe/ZnS}$ , обладающих высокой степенью совершенства структуры и экситонной люминесценцией. Отмечается, что исследования динамики распада экситона в КТ на основе соединений группы  $\text{A}_2\text{B}_6$ , обладающих значительной плотностью локализованных состояний единичны, а для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  отсутствуют вовсе.

Во втором разделе представлены результаты исследований локализованных состояний методами фото- и термостимулированной люминесценции. Для коллоидных КТ  $\text{CdS/gel}$  впервые обнаружена вспышка в полосе рекомбинационной люминесценции. Обнаружен осциллирующий характер спектра фотостимуляции. На основании численных оценок разностей энергий между соседними уровнями размерного квантования для электрона в рамках метода эффективной массы для КТ  $\text{CdS}$  сделан вывод об их участии в поглощении стимулирующего излучения.

В КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в диапазоне температур 80-320 К установлены мелкие локальные уровни дефектов.

Случай излучательной ДАП рекомбинации (КТ CdS): Схема энергетических состояний и переходов при исследовании локализованных состояний методом ТСЛ представлена на рисунке 4 и включает в себя:  $\gamma_1$  – скорость излучательной аннигиляции экситона;  $\gamma_1'(T) = \gamma_1'(0) \cdot \exp[-\Delta E_1/kT]$  – скорость безызлучательной аннигиляции экситона;  $\gamma_3'$  и  $\gamma_3''(T) = \gamma_3''(0) \cdot \exp[-\Delta E_3/kT]$  – скорости захвата и освобождения электрона уровня донора;  $\beta$  – вероятность обнаружить дырку на акцепторе;  $\alpha = 1 - \beta$  – вероятность обнаружить дырку на уровне 0;  $n_i$  – заселённость  $i$ -го уровня электроном,  $G$  – интенсивность возбуждения;  $\gamma_2'$  и  $\gamma_5'$ ; – скорости захвата;  $\gamma_2''(T) = \gamma_2''(0) \cdot \exp[-\Delta E_2/kT]$  и  $\gamma_5''$  – скорости освобождения с ловушек 2 и 5. Тогда система балансных уравнений будет:

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G - n_1\alpha \cdot (\gamma_1 + \gamma_1') - n_1(\gamma_3' + \gamma_5' + \gamma_2') + n_2\gamma_2'' + n_5\gamma_5'' + n_3\gamma_3'' \\ \dot{n}_2 = n_1\gamma_2' - n_2\gamma_2'' \\ \dot{n}_5 = n_1\gamma_5' - n_5\gamma_5'' \\ \dot{n}_3 = n_1\gamma_3' - n_3(\gamma_3\beta + \gamma_3'') \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases} \quad (7)$$



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

Рисунок 4 – Разностные кривые температурных зависимостей интенсивности рекомбинационной люминесценции для коллоидных КТ CdS/gel

Случай излучательной рекомбинации дырки с локализованным на центре свечения электроном (КТ Ag<sub>2</sub>S): Для КТ Ag<sub>2</sub>S/gel система балансных уравнений представлена на рисунке 5 и включает:  $\gamma_1$  и  $\gamma_1'(T) = \gamma_1'(0) \cdot \exp(-\Delta E_1/kT)$  – скорости излучательной и безызлучательной аннигиляции экситона;  $\gamma_2'$  и  $\gamma_2''(T) = \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)$  – скорости захвата электрона на центр люминесценции и обратной инжекции;  $\delta_3''(T) = \delta_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3/kT)$  и  $\delta_4''(T) = \delta_4''(0) \cdot \exp(-\Delta E_4/kT)$  – скорости инжекции из локализованного состояния 3 и 4;  $n_0$  – заселенность уровня  $1S_h$  дырками;  $n_i$  – заселенность  $i$ -го уровня дырками;  $G$  – интенсивность возбуждения образца. Система уравнений баланса имеет вид:

$$\begin{cases} \dot{n}_0 = G - n_0 n_1 (\gamma_2 + \gamma_1 + \gamma_1') - n_0 (\delta_3' + \delta_4') + n_3 \delta_3'' + n_4 \delta_4'' \\ \dot{n}_1 = G + \gamma_2'' n_2 - ((\gamma_1 + \gamma_1') n_0 + \gamma_2') n_1 \\ \dot{n}_2 = n_1 \gamma_2' - n_2 (\gamma_2'' + \gamma_2 n_0) \\ \dot{n}_3 = n_0 \delta_3' - n_3 \delta_3'' \\ \dot{n}_4 = n_0 \delta_4' - n_4 \delta_4'' \end{cases}, \quad (8)$$

Обе системы уравнений (7) и (8) решали численно. Параметры определяли путем аппроксимации экспериментальных зависимостей интенсивности люминесценции от температуры (рисунки 4 и 5).

Для коллоидных КТ CdS установлены два типа локализованных состояний с энергиями 0.08-0.09 эВ и 0.12-0.18 эВ. Показано, что формирование систем ядро-оболочка CdS/ZnS/TGA обеспечивает уменьшение концентрации локализованных состояний с глубиной 0.12-0.18 эВ в несколько раз.

Для коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S также установлены мелкие локализованные состояния с глубиной от 0.05 до 0.12 эВ.

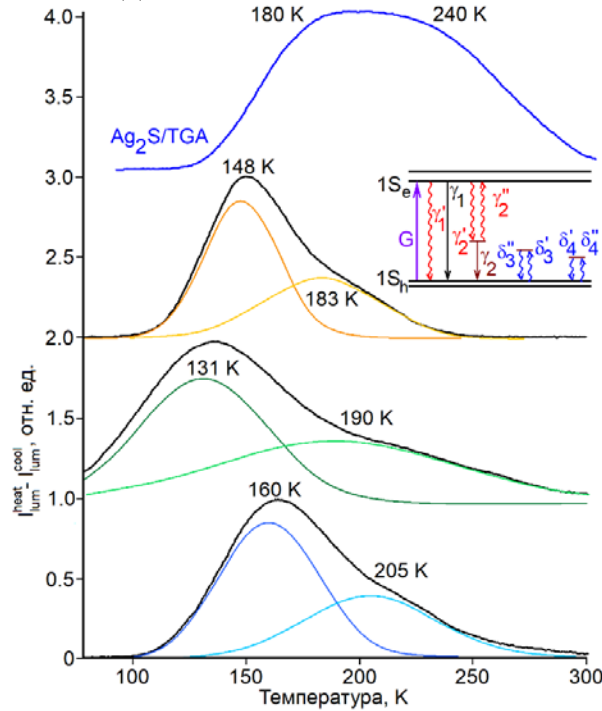


Рисунок 5 – Разностные кривые интенсивности рекомбинационной люминесценции для КТ Ag<sub>2</sub>S/gel. На врезке схема уровней и переходов

В третьем разделе представлены особенности динамики экситонов в КТ с локализованными состояниями, исследованной методом фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения. Оказалось, что за время около 1 пс происходит захват дырки на центр люминесценции. Этот факт определяет отсутствие экситонной люминесценции для КТ CdS. Распад полосы наведённого просветления, обусловленный уменьшением заселённости уровня 1S<sub>e</sub> размерного квантования электрона, неэкспоненциален и аппроксимирован выражением (рисунок 6):

$$\Delta D(t) = -(1 - \exp[-(t - t_0)/\tau_{rise}]) \sum_{i=1}^3 a_i \exp[-(t - t_0)/\tau_i] \quad (9)$$



где  $\tau_{rise}$  – время нарастания просветления (определяется временным разрешением установки),  $a_i$  и  $\tau_i$  – амплитуда и время жизни  $i$  компоненты,  $t_0$  – время действия импульса. Данные аппроксимации представлены в таблице 1.

Учёт Пуассоновского распределения числа локализованных состояний по КТ в ансамбле при постоянстве скорости захвата электрона одним локализованным состоянием определяет закон распада полосы наведённого просветления в виде:

$$-\Delta D \propto N(0) \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau} - \langle n \rangle [1 - \exp(-kt)]\right]. \quad (10)$$

Сделан вывод, что быстрая компонента распада полосы наведённого просветления обусловлена захватом электронов на локализованные состояния, обнаруженные методиками фото- и термостимулированной люминесценции, а также на доноры центра люминесценции.

Таблица 1 – Результаты аппроксимации экспериментальных данных суммой трёх экспонент

| Размер КТ, нм | $a_1$  | $\tau_1$ , пс | $a_2$  | $\tau_2$ , пс | $a_3$  | $\tau_3$ , 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           |

Обнаружено, что формирование на КТ CdS оболочки из ZnS не изменяет динамики захвата электронов (рисунок б) и дырок локализованными состояниями, при этом наблюдается синхронный рост квантового выхода и среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции, что указывает на прямое тушение центра рекомбинационной люминесценции.

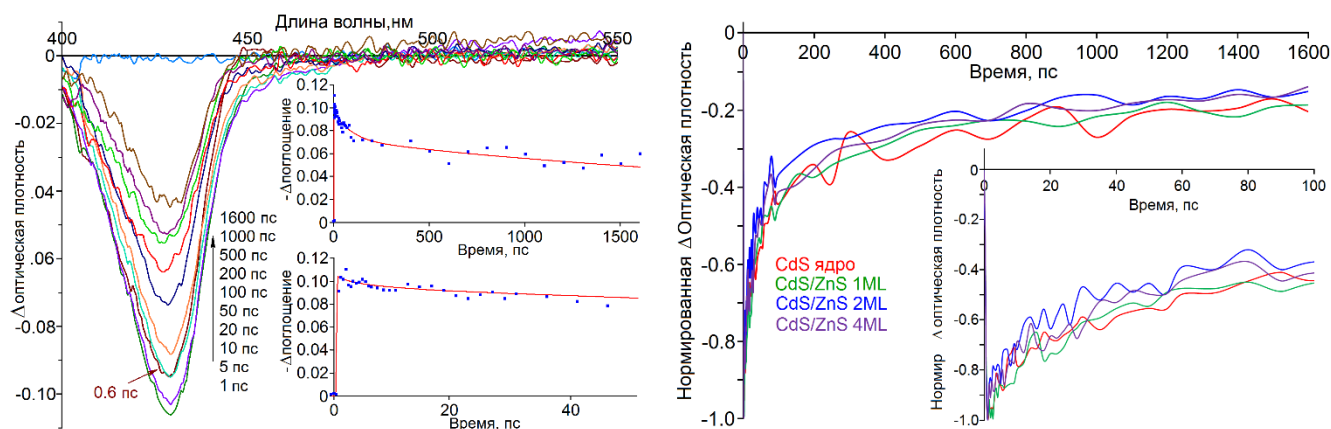


Рисунок б – Спектры наведённого поглощения и их динамика для КТ CdS/gel размером 3.5 нм – а; динамика восстановления экситонного поглощения для КТ CdS/ZnS – б

Таким образом, присутствие в КТ CdS локализованных состояний определяет неэкспоненциальный захват электрона, а быстрый захват дырки на центр люминесценции эффективно тушит экситонную люминесценцию.

Для всех образцов КТ CdS кинетика затухания рекомбинационной люминесценции неэкспоненциальна (рисунок 7 а). Особенностью ДАП люминесценции является распределение по константам скоростей рекомбинации, обусловленное вариацией расстояния между донором и акцептором в каждой КТ. Для Пуассоновского распределения по константам скоростей рекомбинации кинетика затухания будет:

$$I_{lum} \sim N^*(t) = \sum_{n=0}^{\infty} N_n^*(t) = N^*(0) \cdot \exp[-\langle k \rangle t - \langle n \rangle \cdot (1 - \exp[-\alpha \cdot t])]. \quad (11)$$

Таким образом, распределение доноров и акцепторов по расстояниям в центре люминесценции определяет неэкспоненциальную кинетику затухания ДАП излучательной рекомбинации.

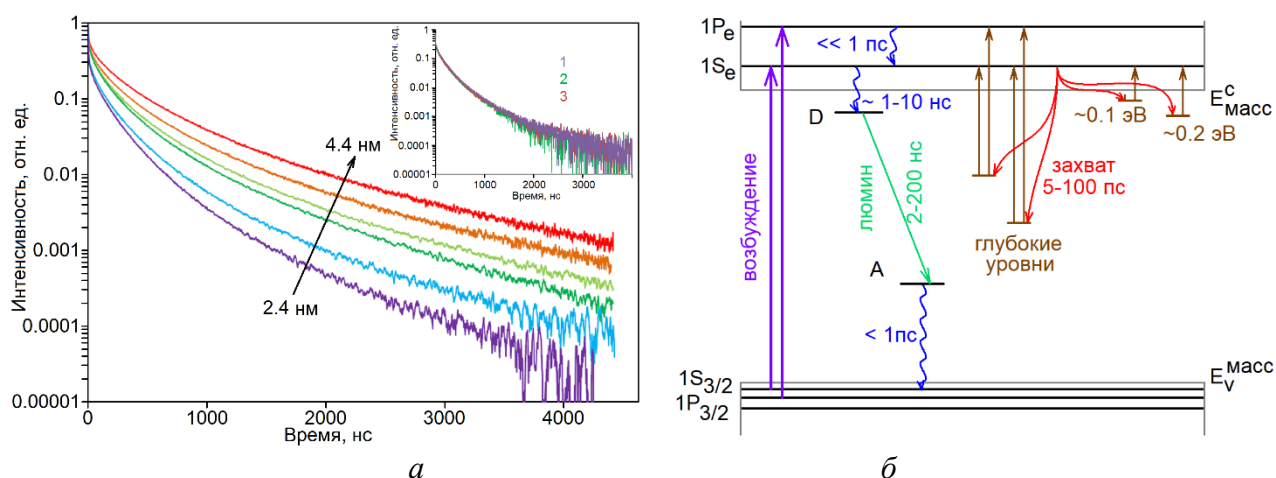


Рисунок 7 – Кривые затухания в максимуме полосы люминесценции для КТ CdS – а; схема уровней и процессов в коллоидных КТ CdS с рекомбинационной люминесценцией – б

На основании представленных данных сформулирована эмпирическая модель процессов в коллоидных КТ CdS (рисунок 7 б), включающая квантово-размерные состояния электрона и дырки, уровни центра люминесценции: электронный донор – D и дырочной акцептор – A. Захват электронов на центр люминесценции осуществляется за 1-10 нс, дырок – быстрее 1 пс. Излучательная рекомбинация на ДАП имеет характерное время 2-200 нс. Конкуренцию с захватом электронов на донор D составляет процесс захвата со скоростью в пределах  $10^{10}$ - $2 \cdot 10^{11}$  с<sup>-1</sup> на локальные состояния, обнаруженные по фото- и термостимулированной люминесценции с энергиями ионизации 0.1-0.2 эВ и 0.6-2.0 эВ.

В четвёртом разделе представлены результаты исследований динамики экситонов в коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S. Обнаружено сильное наведённое поглощение в области от 500 до 1000 нм для КТ Ag<sub>2</sub>S и отсутствие полосы экситонного просветления (рисунок 8 а). Кинетика распада полосы наведённого поглощения неэлементарна и аппроксимируется выражением:

$$\Delta D(t) = 0.006 \cdot \exp[-t/2000] - 0.024 \cdot \exp[-t/2], \quad (12)$$

где время указано в пс. Установленные постоянные времени распада обеих компонент (2 и 2000 пс) позволяют сделать вывод об участии в формировании

сигнала наведённого поглощения реальных локализованных состояний, как центров люминесценции, так и обнаруженных нами методикой ТСЛ.

Завершающим распад экситона процессом является люминесценция КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , механизм которой отличен от КТ  $\text{CdS}$ . Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в полосе рекомбинационного свечения также как и в КТ  $\text{CdS}$  обнаружен сложный закон затухания, причинами которого являются: наличие собственных или внешних тушителей и распределение по константам скоростей тушения; дисперсия КТ по размерам и уровней центров рекомбинации по энергиям.

Сформулирована эмпирическая модель рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , представленная на рисунке 8 б. Схема содержит уровни размерного квантования для электронов и дырок; центр люминесценции, представляющий собой электронную ловушку; локальные состояния с энергиями ионизации 0.05-0.08 эВ и 0.1-0.12 эВ, захватывающие менее чем за одну пикосекунду носители заряда, участвующие в формировании наведённого поглощения и ТСЛ. Характерное время излучательной рекомбинации на центре люминесценции составляет 2-300 нс. Конкуренцию с процессом излучательной рекомбинации составляет захват носителей заряда на локальные состояния структурных дефектов.

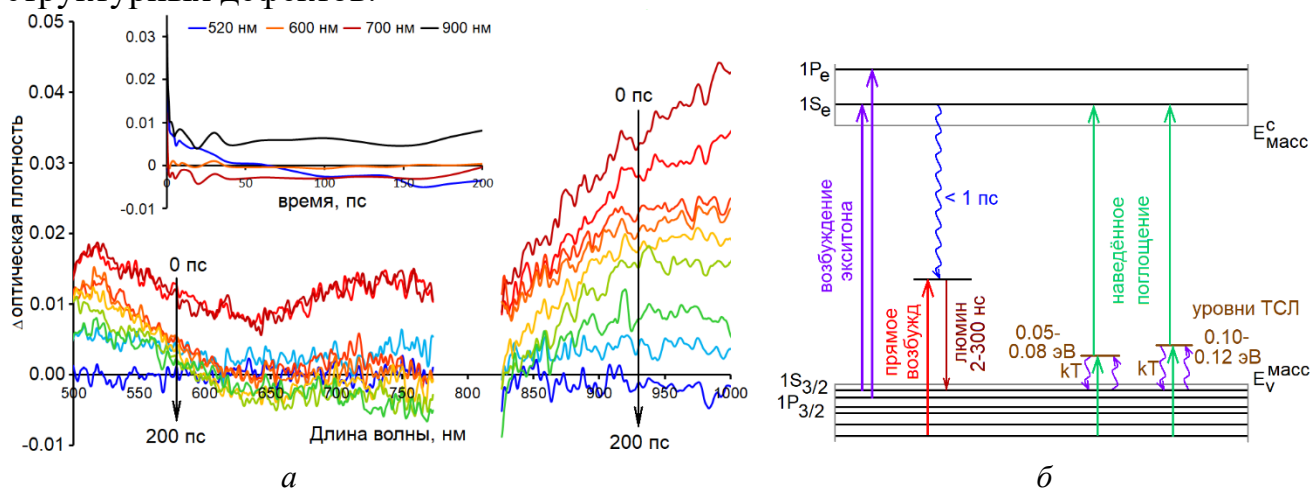


Рисунок 8 – Спектры наведённого поглощения коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и их динамика для некоторых длин волн – а; схема уровней и переходов в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  – б

В третьей главе представлены результаты исследований процессов переноса электронных возбуждений, определяющие люминесцентные свойства гибридных ассоциатов КТ  $\text{CdS}$  и молекул (Н- и J-агрегатов) красителей.

Первый раздел представляет литературный обзор проблемы динамики возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных КТ и молекул красителей. Обнаружено, что большинство исследований выполнено для КТ, обладающих экситонной люминесценцией. Определён перечень процессов и параметры, влияющие их эффективность.

Во втором разделе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств и динамики возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных КТ  $\text{CdS}$  и молекул метиленового голубого (МВ). Обнаружено, что ассоциация КТ  $\text{CdS}/\text{gel}$  и МВ сопровождается блокировкой образования димеров последнего, коротковолновым сдвигом максимума полосы  $\pi\text{-}\pi^*$  переходов.

Методом ИК спектроскопии показано, что сборка ассоциатов осуществляется при взаимодействии концевой аминогруппы  $N^+(CH_3)_2$  и атомов азота и серы гетероцикла с интерфейсом КТ, что приводит к конформации скелета красителя и коротковолновому сдвигу спектра поглощения. Напротив, сборка гибридных ассоциатов МВ и КТ CdS/TGA сопровождается формированием димеров  $[MB^+]_2$  и длинноволновым сдвигом максимумов полос поглощения и люминесценции мономеров и димеров.

В спектрах люминесценции гибридных ассоциатов КТ CdS/gel и CdS/TGA обнаружены признаки резонансного безызлучательного переноса энергии (рисунок 9). С ростом концентрации МВ усиливается тушение рекомбинационной люминесценции КТ CdS, преимущественно, в области поглощения МВ. Одновременно наблюдается разгорание люминесценции МВ. Кроме того, установлено сокращение времени жизни рекомбинационной люминесценции КТ (рисунок 9 б). При этом замораживание жидких образцов гибридных ассоциатов принципиально не изменило наблюдающихся в люминесценции закономерностей.

Константа Штерна-Фольмера  $K_{S-V}$  (рисунок 9 а)

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [C] = 1 + K_{S-V} [C], \quad (13)$$

установленная по изменению интенсивности люминесценции, оказалась равна  $K_{S-V} = (0.36 \div 0.37) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$  для КТ CdS/TGA. Динамическая константа Штерна-Фольмера:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_{dyn} \tau_0 [C] = 1 + K_{dyn}^{S-V} [C] \quad (14)$$

составила  $K_{dyn}^{S-V} = (0.13 \div 0.15) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ , т.е. в 2.5 раза меньше константы Штерна-Фольмера  $K_{S-V}$ . Сделано заключение о наличии конкурирующего канала тушения рекомбинационной люминесценции.

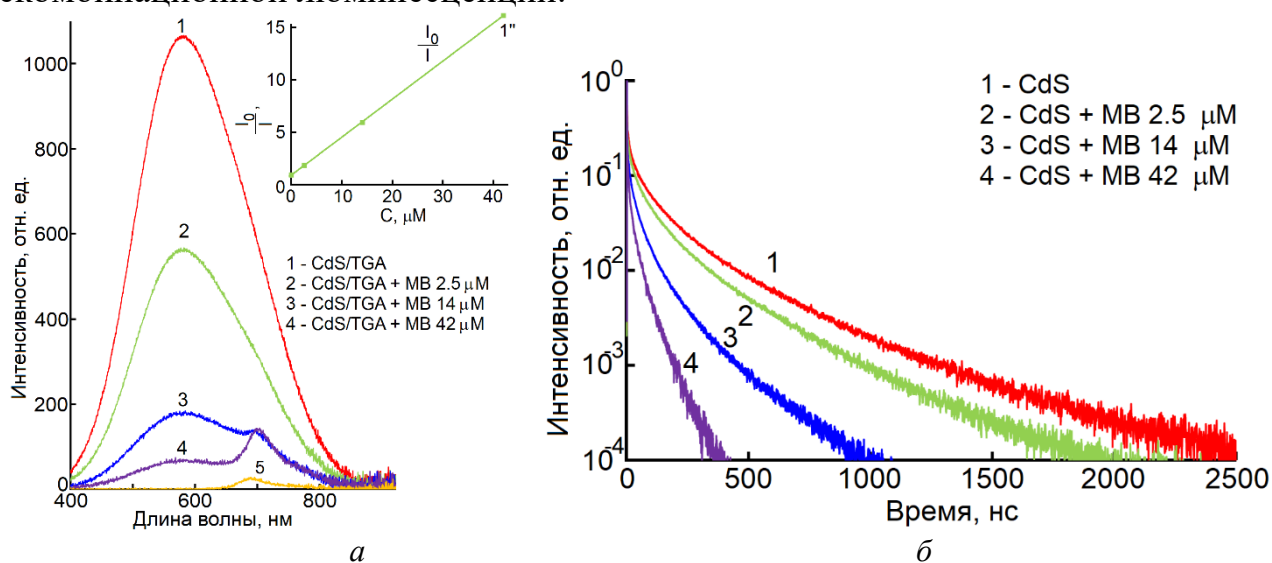


Рисунок 9 – Спектры люминесценции растворов коллоидных КТ CdS/TGA и их гибридных ассоциатов с МВ – а; кривые затухания люминесценции КТ CdS/TGA чистых и в ассоциатах с молекулами МВ – б

Для аппроксимации экспериментальных кривых затухания люминесценции,

использовали выражение:

$$I(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \text{ и } \langle \tau \rangle = \left(\frac{t}{\beta}\right)\Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right), \quad (15)$$

где  $\beta$  - параметр неэкспоненциальности,  $0 < \beta < 1$  и

$$I(t) = \sum_{i=1}^5 a_i \cdot \exp[-t/\tau_i] \text{ и } \langle t \rangle = \frac{\sum_{i=1}^5 a_i \cdot \tau_i}{\sum_{i=1}^5 a_i}. \quad (16)$$

Эффективность и константу безызлучательного переноса энергии определяли с помощью выражений:

$$\varphi_{ET} = 1 - \frac{\tau_{\text{донор+акцептор}}}{\tau_{\text{донор}}}. \quad (17.1)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{донор+акцептор}}} = \frac{1}{\tau_{\text{донор}}} + k_{ET}. \quad (17.2)$$

Для КТ CdS/gel эффективность переноса энергии оказалась равна  $\varphi = 0.57-0.75$ , а для КТ CdS/TGA –  $\varphi = 0.84 \div 0.91$ .

Оценка величины интеграла перекрытия для спектров рекомбинационной люминесценции КТ CdS и поглощения МВ:

$$J_{\text{overlap}} = \frac{\int I_{\text{lum}}^{\text{CdS}}(\lambda)\varepsilon(\lambda)\lambda^4 d\lambda}{\int I_{\text{lum}}^{\text{CdS}}(\lambda)d\lambda}, \quad (18)$$

где  $I_{\text{lum}}^{\text{CdS}}(\lambda)$  – спектр излучения КТ CdS – донора энергии,  $\varepsilon(\lambda)$  [М<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>] – молярный коэффициент экстинкции МВ, дало величину  $J_{\text{overlap}} = 4.0 \cdot 10^{-12}$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>3</sup>. Учитывая квантовый выход люминесценции КТ CdS, равный  $QY^{\text{CdS}} = 0.1$ , вычислен радиус Фёрстера:

$$R_0 = (8.875 \cdot 10^{-25} \chi^2 n^{-4} QY^{\text{CdS}} J_{\text{overlap}})^{1/6}, \quad (19)$$

где  $n = 1.33$  показатель преломления воды;  $\chi^2$  – пространственный фактор (0.475 моль·см<sup>3</sup>). Значение радиуса Ферстера составило  $R_0 = 6.82$  нм.

Методикой фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения установлен конкурирующий безызлучательному переносу энергии от центра рекомбинационной люминесценции КТ CdS к МВ процесс переноса возбуждений со скоростью  $k = 2 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup> к гидролизованной форме МВ-ОН, образующейся на интерфейсах КТ CdS/TGA.

В третьем разделе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств и динамики возбуждений в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS и J-агрегатов красителя DEC. Обнаружено, что гибридная ассоциация с КТ CdS/gel сопровождается сборкой красителя в полностью транс-J-агрегаты. Полоса поглощения J-агрегатов смещена в коротковолновую сторону на несколько нанометров, что подтверждает гибридную ассоциацию. При росте концентрации DEC наблюдается тушение рекомбинационной люминесценции КТ CdS, которое сопровождается сокращением времени жизни рекомбинационной люминесценции и разгоранием люминесценции J-агрегатов DEC. Наибольшее

тушение рекомбинационной люминесценции наблюдается в области поглощения J-агрегатов. Оценка эффективности безызлучательного переноса энергии возбуждения (выр. (17.1)) дало величину  $\phi = 0.38 \div 0.40$ .

В четвёртом разделе представлены результаты применения статистического подхода в распределении числа тушителей по КТ к описанию кинетики люминесценции КТ с помощью выражения (20).

$$I(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D}\right] \cdot \exp\left[-m \cdot (1 - \exp[-k_q \cdot t])\right], \quad (20)$$

Показано, что полученное из аппроксимации кривых затухания люминесценции  $m$  – число молекул MB и J-агрегатов DEC, приходящихся в среднем на одну КТ, совпадает с отношением концентраций MB (DEC) к КТ в исследуемых образцах. В заключение сформулированы схемы фотопроцессов, определяющих фотолюминесценцию гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS и молекул MB (J-агрегатов DEC) (рисунки 10 и 11).

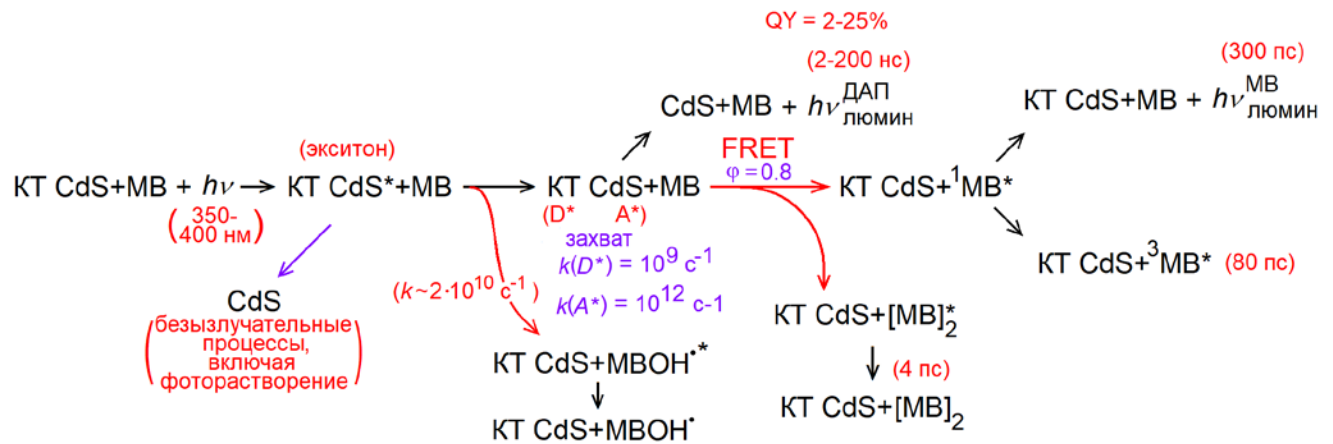


Рисунок 10 – Эмпирическая схема фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS и молекул MB

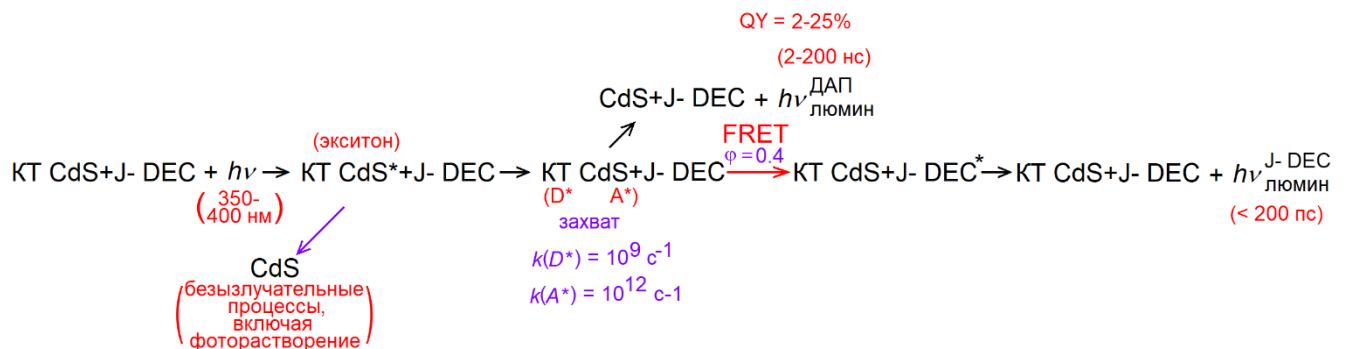


Рисунок 11 – Эмпирическая схема фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS и J-агрегатов DEC

В четвёртой главе представлены результаты исследований фотопроцессов, определяющих люминесценцию в гибридных ассоциатах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул тионина (ТН), MB, DEC и эритрозина (Еру).

В первом разделе представлены результаты исследований люминесценции гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами ТН и DEC. При сборке ассоциатов обнаружено, что краситель DEC на интерфейсах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  собирается

преимущественно в цис-J-агрегаты. Полоса поглощения молекул ТН при взаимодействии с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  сдвигается в коротковолновую сторону и увеличивается её полуширина. В свою очередь, при возбуждении ассоциатов на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , люминесцирующих в области 850-1250 нм, излучением из области поглощения молекул ТН и цис-J-агрегатов DEC, наблюдается тушение люминесценции красителей (по сравнению с образцами, не содержащими КТ). Одновременно с тушением свечения красителей наблюдается разгорание ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

В спектрах возбуждения ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в гибридных ассоциатах присутствуют спектральные полосы в области поглощения самих КТ и в области поглощения молекул ТН и цис-J-агрегатов DEC (рисунок 12). Тушение люминесценции молекул ТН при ассоциации сопровождается сокращением среднего времени жизни его люминесценции с 2.1 до 1.49 нс для ассоциатов в желатине и с 0.43 до 0.3 нс для ассоциатов в растворе (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ). Полосы люминесценции молекул ТН и цис-J-агрегатов DEC совпадают с областью прямого возбуждения (поглощения) центров ИК люминесценции  $\text{Ag}_2\text{S}$ , что обеспечивает выполнение резонанса для безызлучательного переноса энергии от органической компоненты непосредственно к центрам люминесценции.

Сделан вывод о безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения от молекул ТН и цис-J-агрегатов DEC к центрам рекомбинационной люминесценции. Оценка эффективности безызлучательного переноса по данным о сокращении времени жизни люминесценции (выр (17.1)) дала величину для ассоциатов, как в желатине, так и в водном растворе  $\varphi = 0.29 \div 0.3$ .

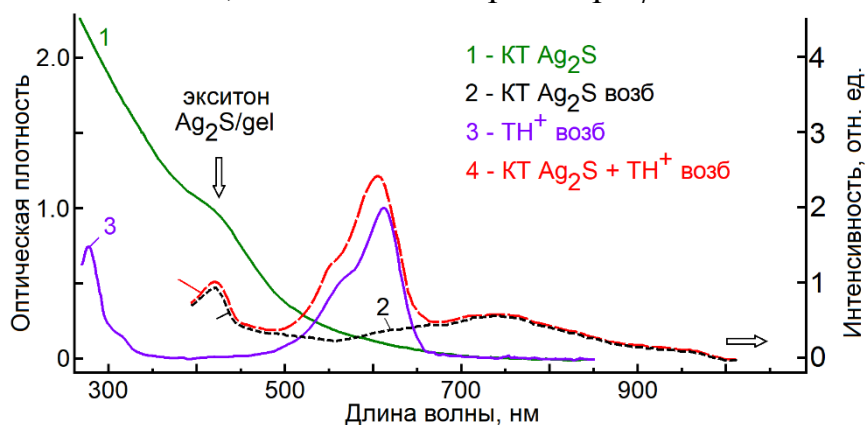


Рисунок 12 – Спектры поглощения компонентов и возбуждения ИК люминесценции ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$

По значению параметра  $\beta$ , полученному при аппроксимации кривых затухания люминесценции выр. (15) ТН, составившему 0.53 для ассоциатов ТН с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$  и 0.50 – для ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , люминесцирующих в области 950 нм, доказан Фёрстеровский диполь-дипольный механизм безызлучательного переноса энергии (FRET). Схемы процессов в гибридных ассоциатах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами ТН и с J-агрегатами DEC, представлены на рисунке 13.

Показана принципиальная возможность изменения направления безызлучательного переноса энергии в гибридных ассоциатах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул ТН посредством уменьшения размера КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , имеющих

полосу рекомбинационной люминесценции с максимумом при 630 нм, в результате сопряжения с молекулами ТН, обнаружено тушение свечения КТ. При этом установлено уменьшение времени жизни люминесценции КТ и одновременное с ним разгорание люминесценции красителя. Сделан вывод о безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции к молекулам ТН с эффективностью  $\varphi = 0.48-0.52$ .

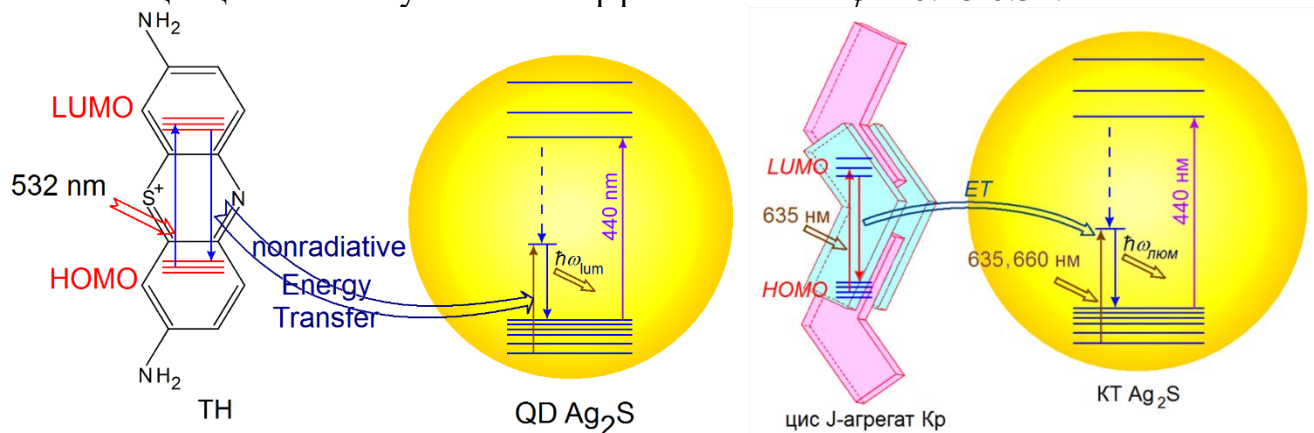


Рисунок 13 – Схема FRET – безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору в гибридных ассоциатах КТ Ag<sub>2</sub>S+ТН

Во втором разделе представлены результаты исследований фотоиндуцированного переноса заряда в гибридных ассоциатах КТ Ag<sub>2</sub>S и молекул МВ. При гибридной ассоциации молекул МВ с КТ Ag<sub>2</sub>S/gel обнаружен длинноволновый сдвиг полосы поглощения мономера МВ<sup>+</sup> от 660 к 665 нм. Для ассоциатов МВ с КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA, обладающими люминесценцией при 900-950 нм, обнаружено формирование димеров [МВ<sup>+</sup>]<sub>2</sub>. При этом полоса поглощения димеров батохромно сдвинута от 608 к 630 нм. Полоса поглощения мономеров МВ в этом случае смещена от 665 к 710 нм. Наиболее важной особенностью для обоих типов ассоциатов является тушение люминесценции более чем в 10 раз, как КТ, так и молекул МВ. На основании ряда экспериментальных фактов, включающих в себя: сохранение полосы люминесценции МВ при 680 нм, что характерно для свободного красителя; неизменность кинетики люминесценции и среднего времени жизни люминесценции МВ<sup>+</sup> при ассоциации; отсутствие в спектрах возбуждения ИК люминесценции Ag<sub>2</sub>S новых полос в области поглощения МВ, сделан вывод о фотопереносе носителей заряда между компонентами.

Детализация фотопроцессов осуществлена методикой фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения. Для гибридных ассоциатов в эксперименте, в котором оба компонента ассоциатов возбуждаются излучением накачки, обнаружено, что полосы наведённого поглощения и просветления формируются за субпикосекунды (рисунок 14 а). Сигнал просветления для мономеров МВ<sup>+</sup> в ассоциатах распадается за время порядка 12.6 пс, а для свободного МВ медленнее, чем за 2000 пс. При этом наведённое поглощение от триплетов <sup>3</sup>МВ<sup>+</sup> в ассоциатах отсутствует, а динамика распада возбуждений в димерах не изменяется. Сделан вывод, что в гибридных ассоциатах молекул МВ и КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA осуществляется фотоперенос носителей заряда с участием только мономера МВ<sup>+</sup> со скоростью  $k_{CT} = 7.9 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ . Схема процессов, учитывающая



взаимное расположение уровней энергии КТ, включая центр люминесценции, и уровней МВ, представлена на рисунке 14 б.

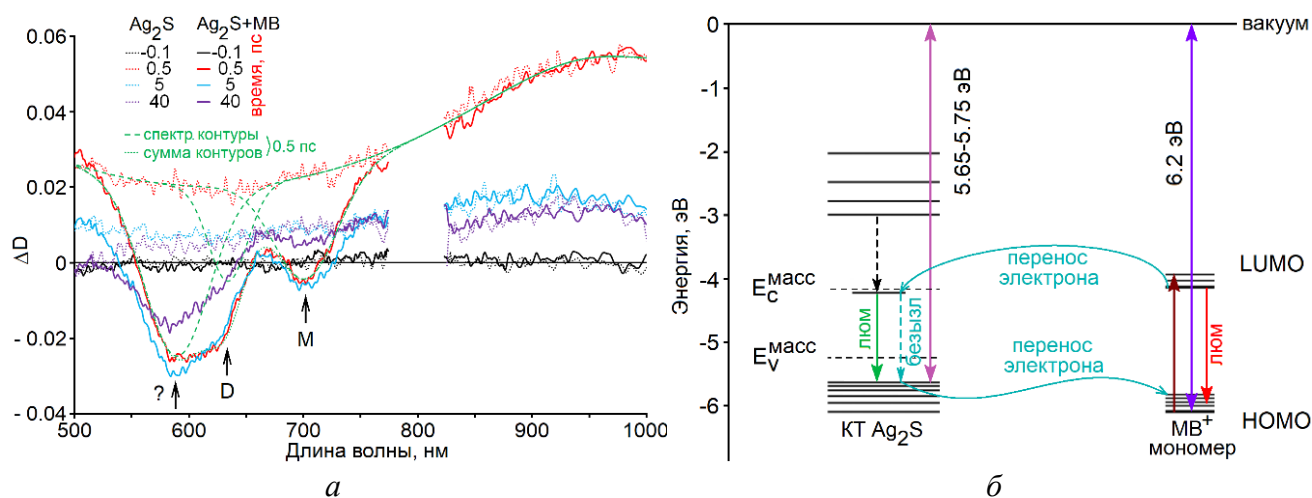


Рисунок 14 – Спектры наведённого поглощения коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}+\text{MB}$  – *a*; схема уровней и фотопроцессов процессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул МВ – *б*

Гибридная ассоциация молекул Егу с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  заблокирована отрицательным зарядом интерфейса КТ и молекулы анионного красителя Егу. Для гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$  с молекулами Егу обнаружены спектральные и кинетические проявления фотопереноса носителей заряда. При гибридной ассоциации уменьшается более чем в 10 раз интенсивность люминесценции обоих компонент. Кроме того, остаётся постоянным время жизни люминесценции Егу. В спектре возбуждения ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$  не проявляются новые полосы в области поглощения молекул Егу.

В третьем разделе представлены результаты люминесцентного детектирования процесса возбуждения молекул кислорода в синглетное состояние гибридными ассоциатами на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул красителей. Показано, что обнаруженный процесс фотопереноса носителей заряда в гибридных ассоциатах полностью блокирует продуцирование синглетного кислорода. Пространственное разделение молекул МВ и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  желатиной резко снижает эффективность переноса носителей заряда, и способствует продуцированию синглетного кислорода, люминесцирующего при 1270 нм.

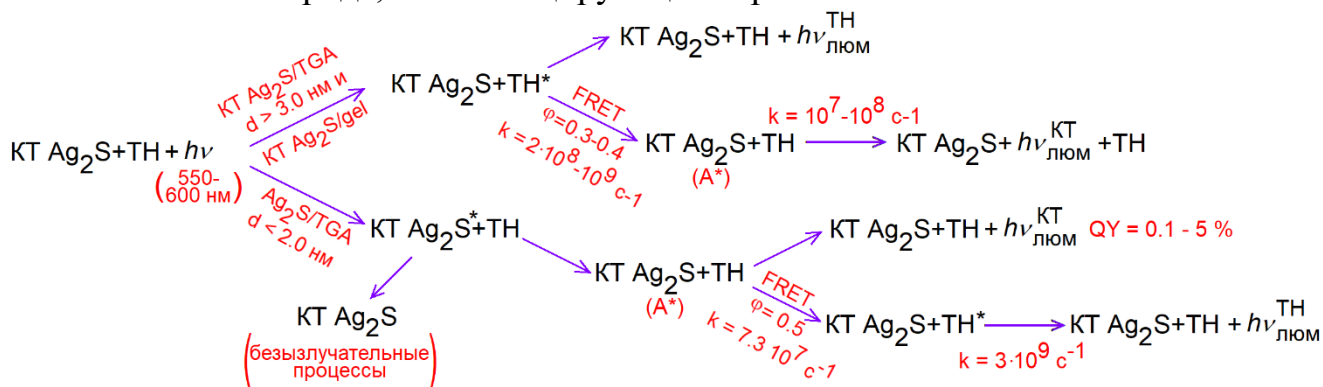


Рисунок 15 – Эмпирические схемы фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , молекул ТН

В заключение главы, представлены схемы фотопроцессов в гибридных ассоциатах на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул красителей, учитывающие систему локализованных уровней и набор исследованных фотопроцессов (рисунок 15 и 16).

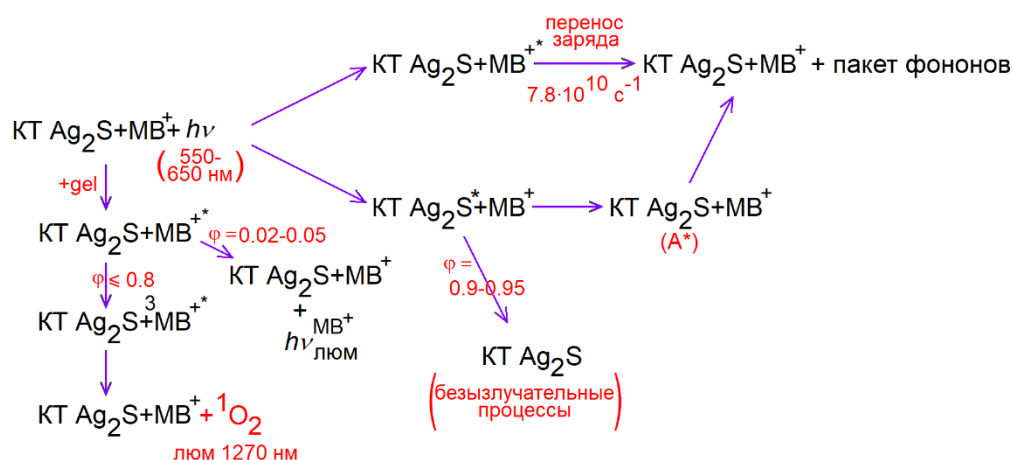


Рисунок 16 – Эмпирические схемы фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , молекул MB

В пятой главе представлены результаты исследований фотопроцессов в КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ , легированных ионами европия и марганца и гибридных ассоциатах, построенных на их основе.

В первом разделе представлены люминесцентные свойства КТ  $\text{CdS}/\text{TGA}$ , легированных ионами европия из комплекса с 4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион (далее ТГА). Показано, что формирование комплекса  $\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}$  сопровождается низкочастотным сдвигом полос валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{C}$  дикетонатного фрагмента, указывающим на образование комплекса иона  $\text{Eu}^{3+}$  и кето-формы ТГА. Внесение комплекса  $\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}$  в момент формирования КТ  $\text{CdS}$  в реакторе, сопровождается высокочастотным сдвигом пиков антисимметричных и симметричных колебаний карбоксилат аниона  $\text{COO}^-$  молекулы ТГА от  $1552$  и  $1390\text{ см}^{-1}$  к  $1568$  и  $1397\text{ см}^{-1}$ , соответственно, что указывает на изменение взаимодействия их с окружением. В свою очередь, полосы ИК поглощения  $\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}$  испытывают высокочастотное смещение на  $10\text{-}20\text{ см}^{-1}$ , что указывает на сохранение строения компонентов при сборке гибридной наноструктуры и частичную компенсацию заряда  $\text{COO}^-$  ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Неизменность положений пиков рентгеновской дифракции, соответствующих кубической структуре КТ  $\text{CdS}$  при  $26.5^\circ$ ,  $44.0^\circ$ ,  $52.1^\circ$ , указывают на встраивание ионов  $\text{Eu}$  на интерфейсы.

При легировании КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  ионами  $\text{Eu}^{3+}$  установлены следующие закономерности. В спектрах поглощения присутствуют полосы органического комплекса  $\text{Eu}^{3+}:\text{TGA}$  и КТ. В спектрах люминесценции обнаружены широкие полосы рекомбинационной люминесценции КТ и узкие полосы с максимумами при  $592\text{ нм}$ ,  $615\text{ нм}$ ,  $653\text{ нм}$  и  $702\text{ нм}$  обусловленные переходами между термами иона  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ , и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ . При увеличении концентрации КТ, интенсивность люминесценции в полосах  $\text{Eu}^{3+}$  возрастает в 5 раз, достигая максимума, что указывает на увеличение эффективности возбуждения ионов европия в присутствии КТ  $\text{CdS}$ . Одновременно возрастает время жизни



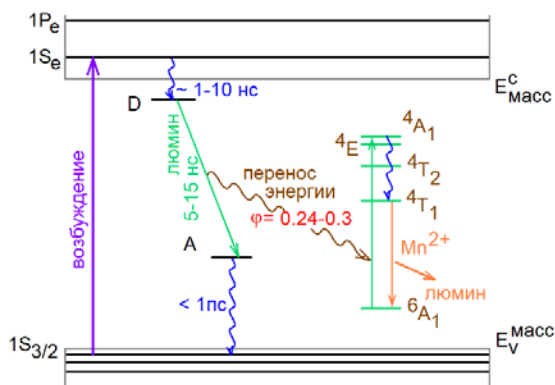


Рисунок 18 – Энергетическая схема состояний КТ  $Zn_xCd_{1-x}S$  и переходов в центрах рекомбинационной и внутрицентральной  $Mn^{2+}$  люминесценции

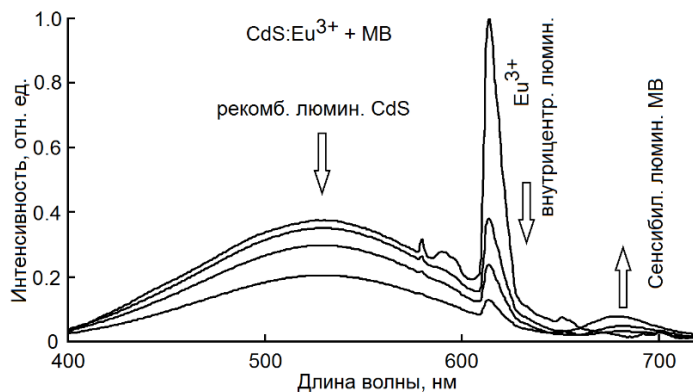


Рисунок 19 – Спектры люминесценции ассоциатов КТ  $CdS:Eu^{3+}$  и молекул MB

В третьем разделе представлены результаты исследований люминесценции гибридных ассоциатов КТ  $CdS$ , легированных ионами  $Eu^{3+}$  с молекулами MB. С ростом концентрации красителя MB наблюдается тушение рекомбинационной люминесценции КТ и внутрицентральной – ионов  $Eu^{3+}$ , а также разгорание свечения MB с максимумом полосы при 675 нм (рисунок 19). При этом наблюдается сокращение времени жизни люминесценции на длине волны 615 нм с 320 мкс до 21 мкс и на длине волны 530 нм – с 2.2 нс до 0.8 нс. Сделан вывод о безызлучательном переносе энергии возбуждения, как от центров рекомбинационной люминесценции, так и от  $Eu^{3+}$  к молекулам MB.

Последовательность элементарных фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ  $CdS:Eu^{3+}$  и молекул MB представлена на рисунке 20.

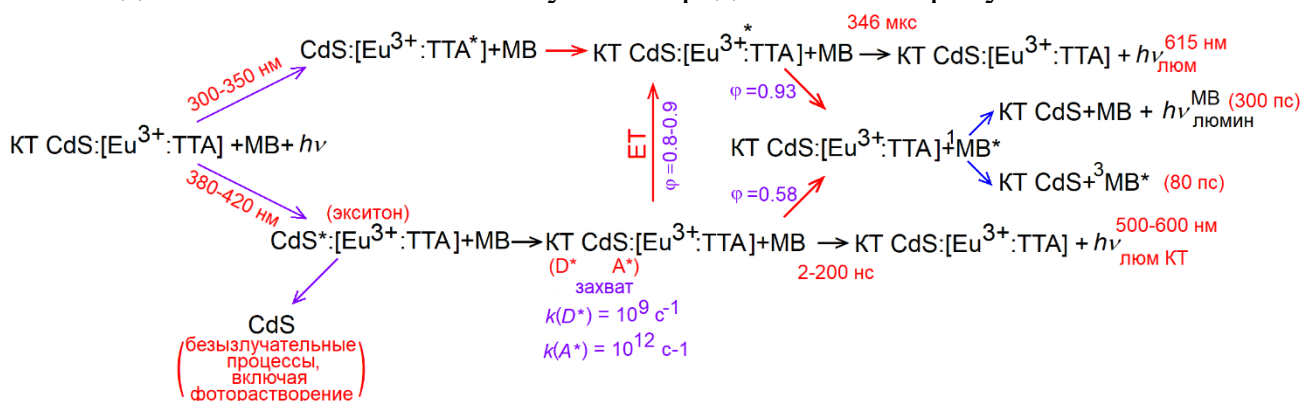


Рисунок 20 – Последовательность элементарных процессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ  $CdS:Eu^{3+}$  и молекул MB

**В шестой главе** представлены результаты исследований нелинейно-оптического отклика КТ сульфидов серебра, кадмия, цинка и их ассоциатов с тиазиновыми и ксантоновыми красителями.

В первом разделе описана методика z-сканирования и используемая аппаратура, рассмотрены измеряемые параметры. Сканирование по интенсивности осуществляется перемещением образца вдоль оси гауссова пучка лазерного излучения (532 нм и 10 нс) через перетяжку собирающей линзы. Регистрируется

нормализованное пропускание:

$$T(z) = \frac{T_{измер}(z)}{T_{измер}(z \rightarrow \infty)}. \quad (21)$$

Измерение нормализованного пропускания с использованием диафрагмы, ограничивающей среднюю часть пучка на фотоприёмнике, дает информацию о нелинейном поглощении и рефракции (закрытая апертура, СА). При отсутствии диафрагмы наблюдается только нелинейное поглощение (открытая апертура, АО). Для определения коэффициента нелинейного поглощения  $\beta$ , нелинейной рефракции  $\gamma$  (или  $n_2$ ) и интенсивности насыщения  $I_{sat}$ , использованы выражения, полученные [20].

Во втором разделе представлены результаты исследований нелинейного поглощения и рефракции в образцах коллоидных КТ сульфидов серебра, цинка и кадмия. Выполнен сравнительный анализ оптических нелинейностей для импульсов 10 нс и 40 пс второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup>. Особое внимание уделено роли локализованных состояний в формировании оптических нелинейностей “накопительного” характера.

Обнаружено, что для КТ CdS и Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S отсутствует нелинейно-оптический отклик для 10 нс импульсов с длиной волны 532 нм (рисунок 21). Увеличение падающей мощности в 250 раз для более коротких импульсов (40 пс) приводит к возникновению нелинейного поглощения. При этом в схеме с закрытой апертурой динамическая линза отсутствует. Сделан вывод о том, что нелинейное поглощение в случае 40 пс импульсов обусловлено двухфотонным поглощением через виртуальные состояния. Отсутствие нелинейно-оптического отклика в случае 10 нс импульсов вызвано отсутствием резонансных уровней, подходящих для двухквантового возбуждения КТ CdS и Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S. Для излучения 355 нм и 10 нс импульсов обнаружена нелинейная рефракция, обусловленная резонансным однофотонным поглощением и изменением заселённости состояний в КТ.

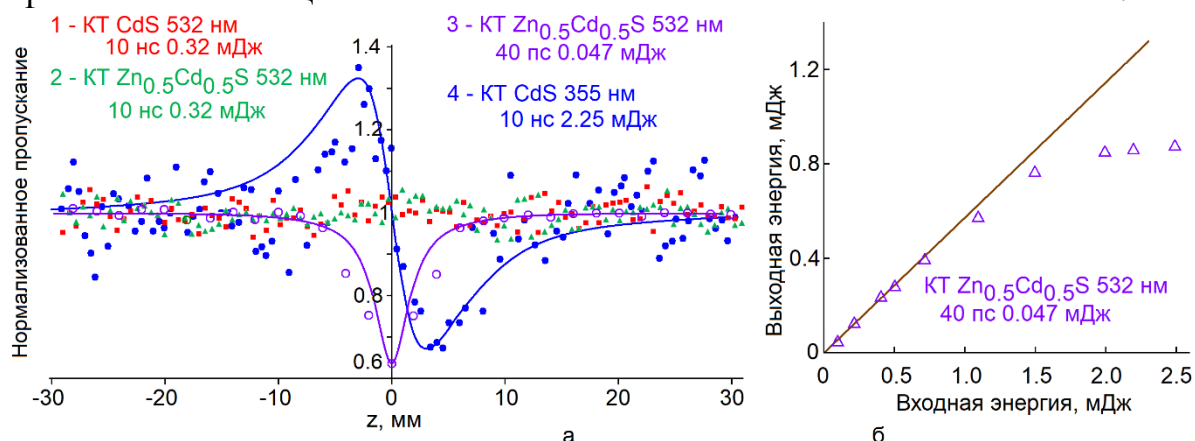
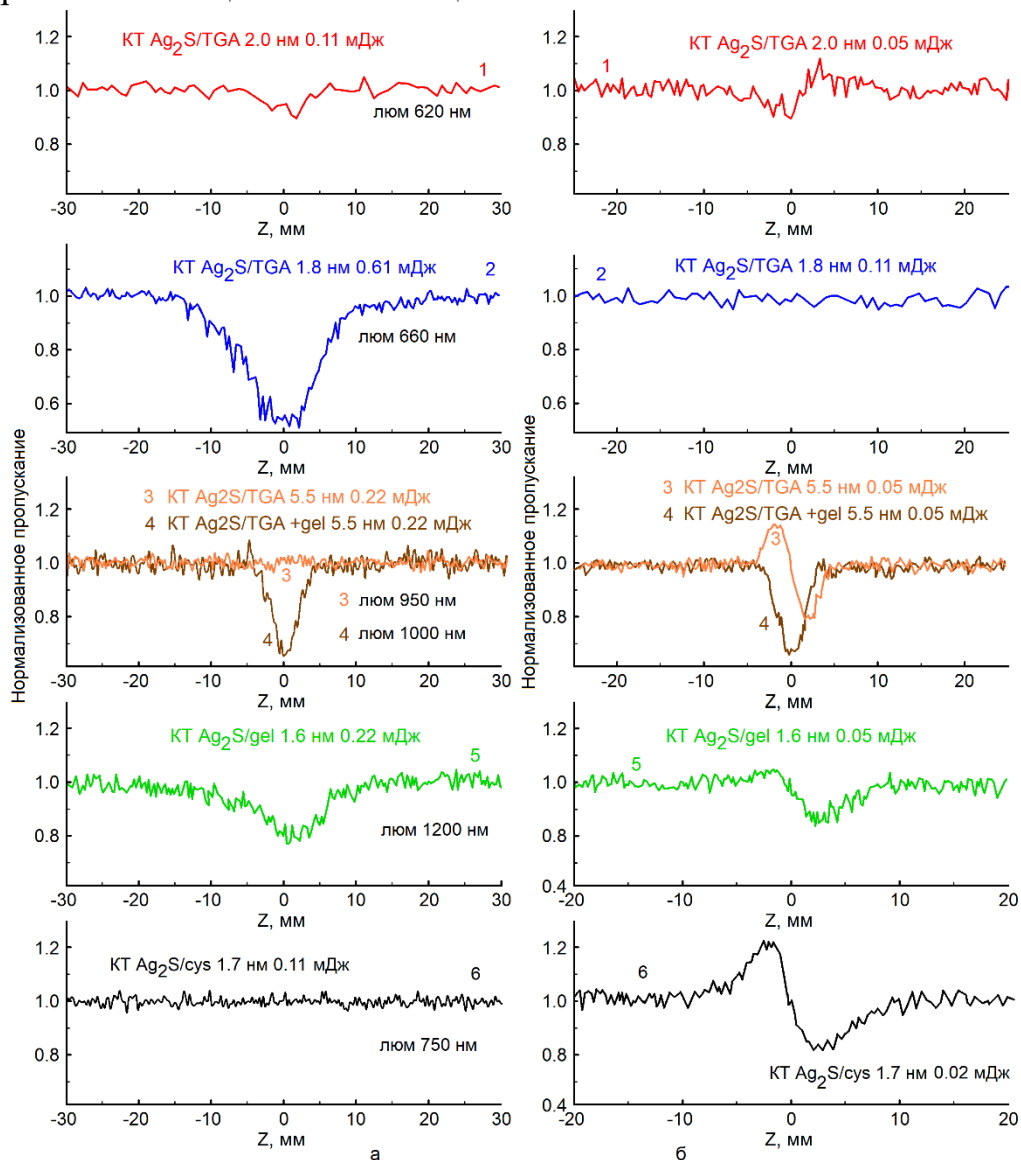


Рисунок 21– Кривые Z-сканирования образцов коллоидных КТ CdS и Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, в геометрии с закрытой апертурой (СА)

Для коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S, стабилизированных различными органическими лигандами при исследовании нелинейного поглощения, обнаружены следующие закономерности (рисунок 22). Значительная часть исследованных образцов КТ Ag<sub>2</sub>S демонстрирует нелинейное поглощение. Наибольшее нелинейное

поглощение имеют КТ с рекомбинационной люминесценцией при 660 нм. По мере батохромного сдвига полосы люминесценции величина нелинейного поглощения уменьшается. Внесение в коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с люминесценцией при 900-950 нм дополнительно желатины многократно усиливает нелинейное поглощение. Люминесценция КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (глава 1), эффективно возбуждается меньшими, чем энергия экситона квантами (прямое одноквантовое возбуждение). Зависимость коэффициента поглощения от интенсивности падающего на образец лазерного излучения не является линейной функцией вида  $\alpha = \alpha_0 + \beta \cdot I$  (рисунок 23). Сделан вывод о нелинейном поглощении в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обусловленном двухквантовыми переходами через реальные состояния центров люминесценции, т.е. об обратном насыщенном поглощении.



*а – измеренные в открытой апертуре, б – в закрытой апертуре*

Рисунок 22 – Кривые Z-сканирования коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$

Для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , при исследовании нелинейной рефракции в схеме с закрытой апертурой обнаружено, что для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с экситонной люминесценцией формируется нелинейная рефракция – самофокусировка (рисунок 22). Для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (люминесценция около 950 нм),  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{cys}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ , обладающих рекомбинационной люминесценцией,

наблюдается дефокусировка. Внесение в коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с люминесценцией при 950 нм приводит к сдвигу полосы люминесценции в длинноволновую сторону на 100-200 нм и нивелирует нелинейную рефракцию. Оценка величины вклада от тепловой нелинейной рефракции осуществлена с помощью выражения:

$$\gamma = \frac{1}{4n_0} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \cdot \frac{OD}{L \ln 10} \cdot \frac{t_{\text{умп}}}{\rho \cdot C_p}, \quad (22)$$

где  $\alpha = OD/(L \cdot \ln 10)$ ,  $OD$  – оптическая плотность на длине волны излучения,  $L$  – толщина образца,  $\rho \cdot C_p$  – удельная теплоёмкость единицы объёма, показала пренебрежимо малый вклад, менее 1 % в наблюдаемый коэффициент нелинейной рефракции. Сделан вывод о том, что нелинейная рефракция обусловлена заполнением энергетических состояний КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , что предсказывает элементарная теория дисперсии. В случае двухуровневой системы это [21]:

$$\Delta n_{fc} = -\frac{2\pi N e^2}{n_0 \mu \omega^2} \cdot \frac{E_{fc}^2}{E_{fc}^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (23)$$

где  $\mu$  – приведенная эффективная масса,  $N$  – концентрация носителей заряда,  $n_0$  – линейный показатель преломления,  $\hbar \omega$  – энергия кванта излучения,  $E_{fc}$  – энергия резонансного перехода. Для КТ, содержащих набор локализованных состояний, которые нами обнаружены (глава 1), величину и знак нелинейной рефракции предсказать невозможно. Таким образом, ключевую роль в формировании нелинейного поглощения и рефракции играют локализованные состояния.

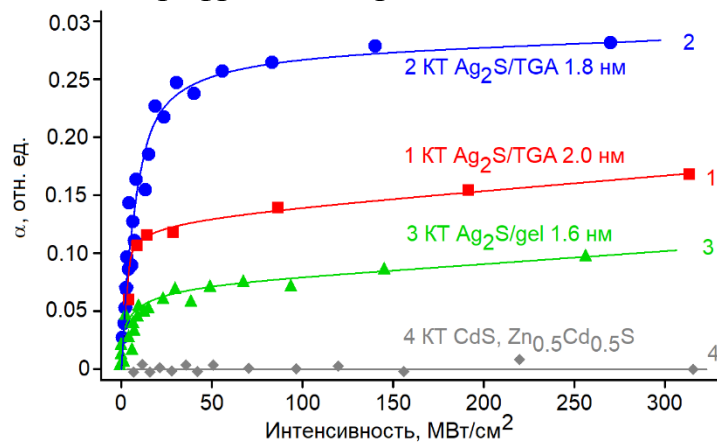


Рисунок 23 – Зависимость коэффициента поглощения от интенсивности для образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ , для 10 нс импульсов с длиной волны 532 нм

В третьем разделе представлены результаты исследования нелинейно-оптических свойств гибридных ассоциатов КТ сульфидов серебра, цинка и кадмия с молекулами красителей. Особое внимание уделено процессам, определяющим формирование новых “гибридных” нелинейно-оптических свойств.

Для ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$  с молекулами МВ для 10 нс импульсов с энергией 0.02 мДж (532 нм) обнаружена фокусировка излучения (рисунок 24). Для чистых КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  для энергии импульса 0.02 мДж рефракция отсутствовала. Сделан вывод, что нелинейная рефракция обусловлена процессом переноса носителей заряда между компонентами ассоциатов и эффектом “заполнения зон”.

Для ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$  с молекулами Ery, для которых также был установлен процесс переноса носителей заряда для 10 нс импульсов с энергией 0.06 мДж, обнаружена дефокусировка (рисунок 25). Аналогичная по величине отрицательная нелинейная рефракция для чистых КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  возникает при импульсах большей в 2.5 раза энергии (0.16 мДж). Коэффициенты  $\gamma$  – нелинейного преломления и  $\beta$  – нелинейного поглощения оказались равными для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$   $\gamma = -1.2 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт и  $\beta = 2.5 \cdot 10^{-9}$  см/Вт; для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel} + \text{Ery}$  и  $\gamma = -2.5 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт и  $\beta = 2.5 \cdot 10^{-9}$  см/Вт. Таким образом, гибридная ассоциация увеличивает нелинейный показатель преломления  $\gamma$  (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. Сделан вывод о том, что наблюдаемая дефокусировка определяется процессами переноса носителей заряда между компонентами ассоциатов.

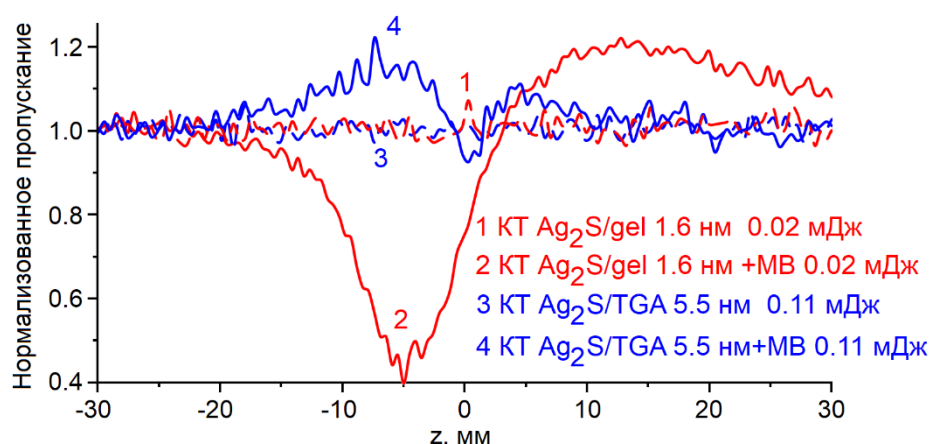


Рисунок 24 – Кривые z-сканирования в геометрии с закрытой апертурой, для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и их гибридных ассоциатов с молекулами MB

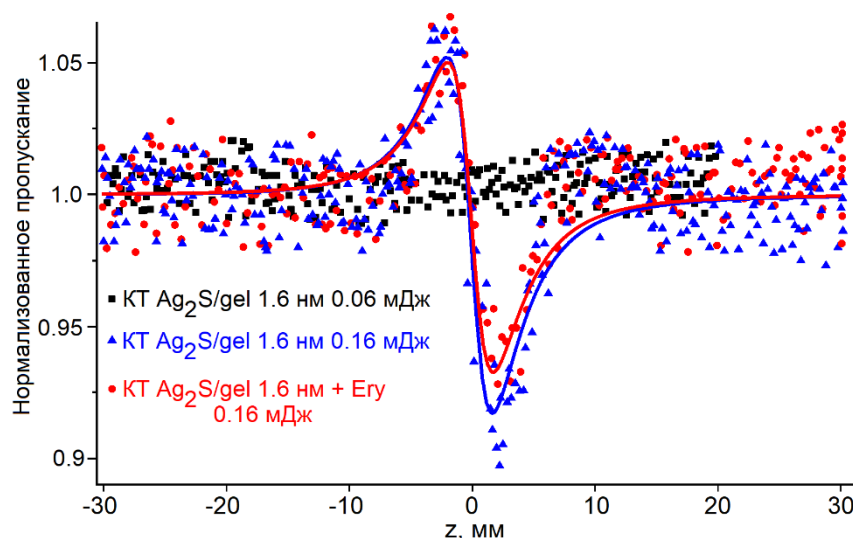


Рисунок 25 – Кривые z-сканирования в закрытой апертуре, КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$  и их ассоциатов с молекулами Ery для импульсов 532 нм и 10 нс

В гибридных ассоциатах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$  с молекулами тионина (ТН), в которых наблюдался процесс безызлучательного переноса энергии от молекул красителя к центрам рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , кривые z-сканирования, полученные в геометрии с закрытой апертурой для энергии импульсов 0.02 мДж,



демонстрировали отрицательную нелинейную рефракцию, отсутствующую для чистых КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Показано, что наблюдаемое насыщение поглощения обусловлено молекулами ТН. Сделан вывод, что нелинейная рефракция для гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$  и молекул ТН является новым “гибридным” свойством, обусловленным процессами заполнения состояний в результате обмена электронными возбуждениями между их компонентами.

В гибридных ассоциатах КТ  $\text{CdS}/\text{TGA}$  и молекул МВ обнаружено усиление нелинейного поглощения по сравнению с компонентами ассоциатов (рисунок 26). Ранее показано, что ассоциация МВ с КТ  $\text{CdS}/\text{TGA}$  сопровождается сборкой красителя в димеры. Сравнение коэффициента нелинейного поглощения для димеров и ассоциатов позволило сделать вывод о том, что усиление нелинейного поглощения при ассоциации определяется димеризацией красителя, а не процессами переноса возбуждения.

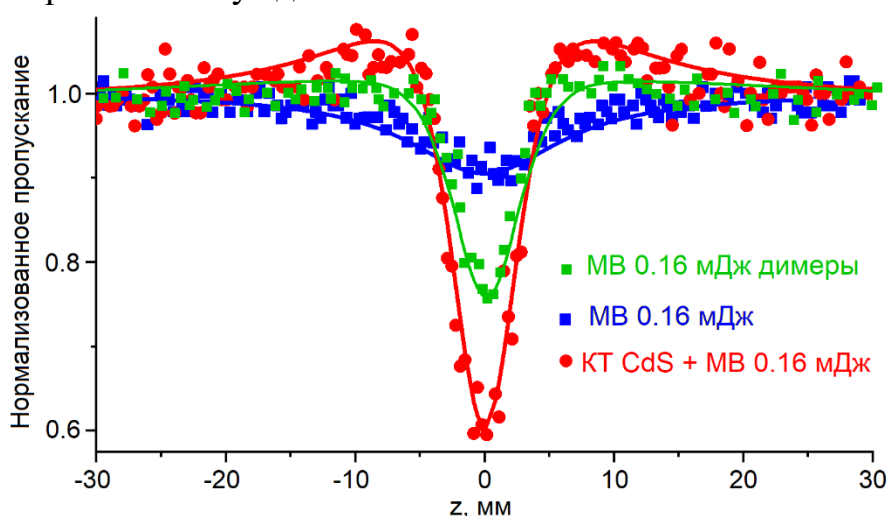


Рисунок 26 – Кривые z-сканирования ассоциатов коллоидных КТ  $\text{CdS}/\text{TGA}$  и молекул МВ

**В заключении** представлены основные научные результаты диссертации.

Полученные в диссертационной работе научные результаты являются основой для развития научной проблемы прогнозирования и управления люминесценцией, нелинейным поглощением и рефракцией в полупроводниковых коллоидных квантовых точках с развитой структурой 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  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{CdS}$ , 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  $\text{CdS}$ , стабилизированных желатиной или молекулами тиогликолевой кислоты возникает в результате донорно-акцепторной

излучательной рекомбинации. В коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ИК люминесценция возникает в результате рекомбинации электрона, локализованного на уровнях интерфейсных дефектов со свободной дыркой.

2. Разработаны и реализованы оригинальные приемы синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ , стабилизированных в желатине и пассивированных тиокарбонными кислотами с размерно-зависимой рекомбинационной люминесценцией. На основе указанных КТ осуществлена сборка гибридных ассоциатов с молекулами красителей метиленовой голубой, тионин, эритрозин, DEC – пиридиниевая соль 3,3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакарбоцианинбетаина. 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$  методами фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения и наносекундной кинетики люминесценции. Методом фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения для коллоидных КТ  $\text{CdS}$  показано, что распад экситона в коллоидных КТ  $\text{CdS}$  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  $\text{CdS}$  определяется донорно-акцепторным механизмом свечения, что обеспечивает распределение по скоростям рекомбинации электронов и дырок в КТ по ансамблю. Для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  с учётом локализованных состояний и молекул красителей. Впервые показано, что центры донорно-акцепторной рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{CdS}$  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, что сформировавшаяся при сборке гибридных ассоциатов КТ  $\text{CdS}$  и молекул метиленового голубого, гидроксидная форма МВОН<sup>-</sup> является эффективным акцептором возбуждения. Этот процесс

конкурирует с переносом энергии электронного возбуждения от центра рекомбинационной люминесценции к молекулам МВ<sup>+</sup>.

5. На примере коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S и молекул метиленового голубого и эритрозина приводит к тушению люминесценции обоих компонент.

5. Сформулирована эмпирическая схема фотопроцессов в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS, легированных ионами Eu<sup>3+</sup> и молекул метиленового голубого. Показано, что внутрицентровая люминесценция ионов Eu<sup>3+</sup> возбуждается в результате безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции. Молекулы метиленового голубого в таких ассоциатах являются акцепторами энергии для одновременно для центров донорно-акцепторной и внутрицентральной люминесценции. Показано, на примере КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, легированных ионами Mn<sup>2+</sup> универсальность механизма возбуждения внутрицентральной люминесценции посредством безызлучательного переноса энергии от центра донорно-акцепторной рекомбинации КТ.

6 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<sub>2</sub>S, а также резонансом энергий фотонов и ионизации уровней центров люминесценции. Установлено, что определяющим знаком нелинейной рефракции в КТ Ag<sub>2</sub>S и её величину фактором является состояние интерфейсов КТ. Для КТ CdS показано, что мелкие ловушки участвуют в формировании нелинейной рефракции при однофотонном возбуждении 10 нс импульсами третьей гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup> 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 Ag<sub>2</sub>S/gel, Ag<sub>2</sub>S/TGA и с молекулами МВ обнаружена нелинейная рефракция 10 нс импульсов, вызванная переносом заряда от КТ к уровням НОМО фотовозбуждённого МВ и заполнением локализованных состояний в КТ. При воздействии 40 пс импульсов подобного рода нелинейности отсутствуют. Гибридная ассоциация коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S/gel с молекулами эритрозина приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции при дефокусировке, обусловленному фотопереносом зарядов между компонентами. Обнаружено, что усиление нелинейного поглощения 10 нс импульсов в гибридных ассоциатах метиленового голубого и КТ CdS обусловлено формированием Н-агрегатов красителя при взаимодействии мономеров МВ<sup>+</sup> 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.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang, H. [et al.] / Quantum-dot and organic hybrid tandem light-emitting diodes with multi-functionality of full-color-tunability and white-light-emission // *Nat. Commun.* – 2020. – V. 11. – P. 2826.
2. Эфрос, Ал.Л. [и др.] / Межзонное поглощение в полупроводниковом шаре // *Физ. техн. полупров.* – 1982. – Т. 16. № 5. – С. 1209.
3. Brus, L.E. / Zero-Dimensional “Excitons” in Semiconductor // *IEEE Journal of Quant. Electron.* – 1986. – V. 22, № 9. – P. 1909.
4. Zhang, Q. [et al.] / Highly efficient resonant coupling of optical excitations in hybrid organic/inorganic semiconductor nanostructures // *Nat. Nanotech.* – 2007. – V. 2. – P. 555.
5. Prasuhn, D.E. [et al.] Quantum Dot Peptide Biosensors for Monitoring Caspase 3 Proteolysis and Calcium Ions // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4, № 9. – P. 5487.
6. Cerón E.N. [et al.] / Hybrid Nanostructures for High-Sensitivity Luminescence Nanothermometry in the Second Biological Window // *Adv. Mat.* – 2015. – V. 27. – P. 4781.
7. Zhang, Q. [et al.] / Highly efficient resonant coupling of optical excitations in hybrid organic/inorganic semiconductor nanostructures // *Nat. Nanotech.* – 2007. – V. 2. – P. 555.
8. Karakoti, A.S. [et al.] / Surface functionalization of quantum dots for biological applications // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2015. – V. 215. – P. 28.
9. Murray, C.B. [et al.] Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, № 19. – P. 8706.
10. Baranov, A.V. [et al.] / Effect of ZnS shell thickness on the phonon spectra in CdSe quantum dots // *Physical Review B.* – 2003. – V. 68, № 16. – P. 165306.
11. Осадько, И.С. Мерцающая флуоресценция одиночных полупроводниковых нанокристаллов: основные экспериментальные факты и теоретические модели мерцания // *Усп. физ. наук.* – 2016. – Т. 186, № 5. – С. 489.
12. Eychmüller, A. [et al.] / Fluorescence mechanism of highly monodisperse Q-sized CdS colloids // *Journal of Luminescence.* – 1991. – V. 48-49, № 2. – P. 745.
13. Voznyy, O. / Atomistic Model of Fluorescence Intermittency of Colloidal Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 112. – P. 157401.
14. Shchukina, A.L. [et al.] / Looking at a blinking quantum emitter through time slots: the effect of blind times // *Phys. Rev. E.* – 2015. – V. 92, № 3. – P. 032102.
15. Yin, S. [et al.] / The Effects of Particle Concentration and Surface Charge on the Oriented Attachment Growth Kinetics of CdTe Nanocrystals in  $\text{H}_2\text{O}$  // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, № 21. – P. 10357.
16. Sadovnikov, S.I. [et al.] / Nonstoichiometry of nanocrystalline monoclinic silver sulfide // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17, № 19. – P. 12466.

17. Andreakou, P. [et al.] / Size- and temperature-dependent carrier dynamics in oleic acid capped PbS quantum dots // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V.117, № 4. – P. 1887.
18. Peng, Z.A. [et al.] / Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, № 7. – P. 1389.
- 19 Wang, F. [et al.] / The Trouble with TOPO; Identification of Adventitious Impurities Beneficial to the Growth of Cadmium Selenide Quantum Dots, Rods, and Wires // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8, № 8. – P. 3521.
20. Sheik-Bahae, M. [et al.] / Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. // *IEEE J Quant. Electron.* – 1990. – V. 26, № 4. – P. 760.
21. Auston, D.H. [et al.] / Picosecond spectroscopy of semiconductors // *Sol.-Stat. Electron.* – 1978. – V. 21, № 1. – P. 147.

### 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<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>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.
- A5. Smirnov, M.S. IR luminescence mechanism in colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // *Journal of Luminescence.* – 2020. – V. 227. – P. 117526-1-8.
- A6. Luminescence of colloidal Ag<sub>2</sub>S/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 Ag<sub>2</sub>S quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov // *Journal of Luminescence.* – 2021. – V. 232. – P. 117794-1-8.
- A8 Structural and optical properties of Ag<sub>2</sub>S/SiO<sub>2</sub> core/shell quantum dots / A.S. Perepelitsa, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, S.V. Aslanov, V.Y. Khokhlov // *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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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.
- 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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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.
- A20. 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ /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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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.
- 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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{CdS}$  / 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  $\text{CdS}$  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  $\text{CdS}$  и  $\text{CdS/ZnS}$ : Спектральные и кинетические исследования / М.С. Смирнов, Д.И. Стаселько, О.В. Овчинников // *Оптика и спектроскопия*. – 2013. – Т. 115, № 5. – С. 737-746.
- A30. Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{CdS}$  с J-агрегатами тиатриметинцианинового красителя / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро А.С. // *Оптика и спектроскопия*. – 2015. – Т. 119, № 5. – С. 718-727.
- A32. Размерно-зависимые оптические свойства коллоидных квантовых точек  $\text{CdS}$ , 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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолевой кислотой / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, И.Г. Гревцева, С.В. Асланов // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 125, №1. – С. 105-110.
- A35. Люминесцентные свойства гибридных наноструктур на основе квантовых точек  $\text{CdS}$ , 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  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, Нассра Амир Разуки Хазаль, А.И. Звягин // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т.54, №5. – С. 431-439.
- A37. Резонансный безызлучательный перенос энергии в гибридных ассоциатах молекул тионина и коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  с различными механизмами

люминесценции / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, А.С. Перепелица // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 126, № 1. – С. 69-76.

### **Патенты**

А38. 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.

А39. 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.

А40. 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.

А41. 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).