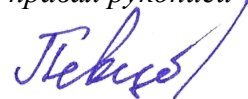


На правах рукописи



Певцов Дмитрий Николаевич

Люминесценция коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS

Специальность 1.4.4 — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Черноголовка — 2025

Работа выполнена в Лаборатории фотоники наноразмерных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Разумов Владимир Федорович

**Официальные
оппоненты:** **Кузьмин Владимир Александрович**
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), заведующий лабораторией

Федоров Юрий Викторович
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Государственный Научный Центр Российской Федерации Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук

Защита состоится «10» декабря 2025 г. в 12:00 ч. на заседании диссертационного совета 24.1.108.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1, актовый зал корпуса общего назначения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ и на сайте icp-ras.ru по адресу

https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Pevtsov/Disser_Pevtsov.pdf

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Джардималиева Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Коллоидные квантовые точки (ККТ) – новый класс люминофоров, который нашел широкое применение в светоизлучающих диодах [1, 2], солнечных элементах [3] и фотодетекторах [4], а также в биомедицинских метках [5]. Квантовые точки представляют собой полупроводниковые нанокристаллы, а их ключевым отличием от других люминофоров является зависимость структуры электронных уровней и, как следствие, спектральных свойств от размера нанокристалла. Данное свойство, основанное на квантово-размерном эффекте, создает новый подход к получению люминофоров с заданными спектральными свойствами и выгодно выделяет их на фоне люминофоров прошлых поколений.

Первое поколение люминофоров – кристаллофосфоры – представляет собой широкозонный полупроводник с введенными люминесцирующими ионами. В данном случае полупроводник выступает в качестве фотопоглощающей матрицы, а примесные ионы – центров излучательной рекомбинации. В связи с этим контроль спектральных характеристик определяется в первую очередь подбором ионов-допантов.

Второе поколение люминофоров – это молекулярные люминофоры, спектральные свойства которых определяются дизайном молекулы и подбором функциональных групп.

Третье поколение люминофоров – это коллоидные квантовые точки. Их спектральные свойства меняются с размером, что обусловлено квантово-размерным эффектом.

Вопрос создания новых люминофоров, объединяющих в себе принципы создания люминофоров разных поколений, является малоизученным. Данная диссертация посвящена исследованию люминесцентных свойств кристаллофосфоров в форме коллоидных квантовых точек. В качестве исследуемой системы выбраны ККТ InP/ZnS, допированные ионами Mn^{2+} . В работе рассматриваются способы создания кристаллофосфора в форме коллоидных квантовых точек и результаты исследований спектрально-кинетических характеристик такого люминофора на масштабе времен от 10^{-12} до 10^{-2} секунд. На регистрируемые спектральные свойства влияют квантово-размерный эффект в матрице InP, наличие примесного иона Mn^{2+} , а также взаимное расположение энергетических уровней матрицы и иона-допанта.

Цели и задачи

Целью настоящей работы является определение влияния квантово-размерного эффекта на спектрально-кинетические свойства гибридного люминофора – допированных

квантовых точек. В качестве объекта были выбраны ККТ InP/ZnS, допированные ионами Mn^{2+} . В ходе выполнения работы были поставлены следующие задачи:

- Разработка методов синтеза коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS и подтверждение встраивания примесного иона в кристаллическую решетку;
- Исследование влияния допирования ионами Mn^{2+} на спектрально-кинетические свойства растворов ККТ InP:Mn/ZnS;
- Разработка теоретической модели, связывающей размер квантовой точки со спектрально-кинетическими свойствами.

Научная новизна

- Обнаружена замедленная флуоресценция в системах ККТ InP:Mn/ZnS и показана её зависимость от размера ККТ;
- Показана принципиальная возможность создания люминофора с управляемым временем жизни люминесценции на основе рассматриваемых систем.

Теоретическая и практическая значимость работы

Диссертация является фундаментальной работой и направлена на исследование влияния допирования ионами Mn^{2+} коллоидных квантовых точек InP/ZnS на процессы люминесценции и переноса возбуждения внутри ККТ между нанокристаллом и примесным ионом. Результаты работы могут быть фундаментом для исследований и разработок аналогичных систем допированных коллоидных квантовых точек с другим химическим составом. Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы при проектировании светоизлучающих диодов и наноразмерных люминесцентных датчиков температуры.

Методология и методы исследования

В работе были использованы методы высокотемпературного коллоидного синтеза, стационарной спектрофотометрии, стационарной и времязрешенной спектрофлуориметрии, электронного парамагнитного резонанса, спектроскопии «накачки–зондирования». Были изучены спектрально-кинетические свойства ККТ InP/ZnS и InP:Mn/ZnS.

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие результаты работы:

1. В системах полидисперсных допированных ККТ InP:Mn/ZnS наблюдаются собственная и замедленная флуоресценция, а также примесная фосфоресценция. Для разных размеров ККТ наблюдаются количественно разные соотношения этих трех видов

излучения. Спектрально-кинетические характеристики рассматриваемых ККТ хорошо описываются моделью на основе трёхуровневой схемы Яблонского;

2. Совместный анализ кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции позволяет в ряде случаев сделать оценку константы переноса возбуждения с ККТ на примесный ион марганца. Экспериментально полученное значение составило $1.9 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$;

3. Получены уравнения, связывающие вид времяразрешённых спектров долгоживущей люминесценции ККТ InP:Mn/ZnS с распределением ККТ по энергиям возбуждения и с энергией возбуждения примесного иона.

Соответствие паспорту научной специальности.

Область исследования соответствует пункту 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» паспорта специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Степень достоверности и апробация результатов

Обоснованность и достоверность результатов и выводов работы обеспечиваются использованием проверенных методик измерения и применением современных методов анализа и интерпретации данных и воспроизводимостью экспериментальных данных. Теоретическая часть работы опирается на исследования цитируемых российских и зарубежных авторов. Обоснованность выводов диссертации подтверждена проверкой адекватности результатов в сравнении с другими работами.

Научные статьи, основанные на результатах работы, прошли процесс рецензирования и были опубликованы в ведущих индексируемых научных журналах. Результаты работы были доложены на 9 всероссийских и международных научных конференциях. По результатам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора

Формулировка задач научно-исследовательской работы, анализ литературы, экспериментальная работа, а также анализ полученных результатов выполнены автором лично или при его непосредственном участии в лабораториях фотоники квантово-размерных структур МФТИ (Долгопрудный) и фотоники наноразмерных структур ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка).

Синтез коллоидных квантовых точек был выполнен сотрудником отдела нанофотоники ФИЦ ПХФ и МХ РАН Л.М. Николенко, а также сотрудниками лаборатории

фотоники квантово-размерных структур МФТИ А.А. Галушко и Д.С. Попковым. Исследование образцов на ЭПР-спектрометре проводилось сотрудниками ФИЦ ПХФ и МХ РАН Л.М. Николенко и А.В. Акимовым. Кинетики затухания фосфоресценции были получены В.Б. Назаровым при участии автора. Кинетики наведенного поглощения были получены в ЦКП ФИЦ ХФ РАН сотрудниками А.В. Айбушем, Ф.Е. Гостевым и И.В. Шелаевым при участии автора. Времяразрешенные спектры люминесценции в диапазоне времен 10^{-6} – 10^{-2} секунд были получены в Курчатовском комплексе кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» сотрудником Д.С. Ионовым при участии автора. Времяразрешенные спектры люминесценции в диапазоне времен 10^{-9} – 10^{-6} секунд получены сотрудниками ФИЦ ПХФ и МХ РАН В.Ю. Гаком и С.А. Товстуном при участии автора.

Автор глубоко признателен С.А. Товстуну за неоценимую помощь и плодотворные обсуждения, способствовавшие теоретическому моделированию. Искренняя благодарность научному руководителю В.Ф. Разумову за помощь в постановке проблемы и организации работы, а также за возможность увидеть истинную красоту науки.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 126 страниц, включая 47 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 150 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, показаны новизна и значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные о личном вкладе соискателя и апробации работы.

В **главе 1 «Литературный обзор»** проведен анализ литературы, посвященной теме коллоидных квантовых точек, в частности допированных *d*- и *f*-элементами. Описано явление квантово-размерного эффекта, в том числе его влияние на структуру электронных уровней полупроводниковых нанокристаллов. Кратко рассмотрен вопрос синтеза коллоидных квантовых точек с точки зрения классической теории зародышеобразования и более подробно разобран выбор источников индия и фосфора для синтеза ККТ InP с рассмотрением возможных механизмов роста нанокристаллов. Описаны спектральные свойства ККТ InP и явление мерцающей флуоресценции (блинкинга), показана необходимость в наращивании оболочки ZnS для повышения квантового выхода люминесценции. Отдельно рассмотрены способы получения и спектральные

характеристики допированных ККТ, в том числе InP:Mn/ZnS. Из анализа литературы следует, что тема люминесценции допированных ККТ является новой и пока ещё недостаточно проработанной.

В главе 2 «Методы исследований и характеристики образцов» описаны методы исследований образцов: стационарные спектрофотометрия и спектрофлуориметрия, времяразрешенные спектры люминесценции и кинетики спада люминесценции на отдельных длинах волн, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, а также фемтосекундная спектроскопия «накачки–зондирования» (pump–probe). Особое внимание уделено проблеме характеристики образцов, в первую очередь распределению ККТ по размерам или энергиям переходов. Ввиду наличия дисперсии по размерам и зависимости спектральных свойств отдельных ККТ от размера, ансамбль коллоидных квантовых точек следует рассматривать как смесь люминофоров. Основной сложностью, связанной с исследованием смеси люминофоров, является неоднородное уширение линий в спектрах и многоэкспоненциальный характер спада кинетик затухания люминесценции. Поэтому в данной работе вместо измерения обычных спектров и кинетик затухания люминесценции используются более сложные и информативные способы представления люминесцентных данных: матрицы возбуждение–люминесценция (excitation–emission matrix, EEM) и времяразрешенные спектры люминесценции (time-resolved emission spectra, TRES). Данные методы основаны на представлении интенсивности люминесценции как функции двух параметров – длин волн возбуждения и наблюдения в случае матриц возбуждение–люминесценция и времени наблюдения после импульсного возбуждения и длины волны наблюдения люминесценции для времяразрешенных спектров люминесценции.

В главе 3 «Синтез и характеристика коллоидных квантовых точек» приведено описание синтеза рассматриваемых в работе образцов, а также проведено сравнение образцов допированных и недопированных образцов. Допирование в полученном образце считалось успешным, если в нем имелась полоса примесной люминесценции со спектром возбуждения, соответствующим таковому для ККТ, или если его флуоресценция была замедленной. Для всех рассматриваемых в работе образцов приведены спектры поглощения, матрицы возбуждение–люминесценция и времяразрешенные спектры люминесценции. Всего в работе рассматривается шесть образцов допированных ККТ. Для образцов допированных ККТ введены обозначения от 1 до 6. Для образца недопированных ККТ использовалось обозначение 1.1.

В главе 4 «Теоретический анализ замедленной термически активированной флуоресценции в рамках трехуровневой диаграммы Яблонского» подробно рассмотрено поведение модельной трехуровневой системы. Приблизительно в рамках этой

модели реализуется замедленная флуоресценция и фосфоресценция в ККТ InP:Mn/ZnS (рисунок 1). На рисунке приняты следующие обозначения: k_f и k_{nf} – излучательные и безызлучательные константы флуоресценции соответственно, k_{ph} и k_{nph} – они же для фосфоресценции, k_{ST} и k_{TS} – константы переноса с синглетного на триплетный уровень и обратно.

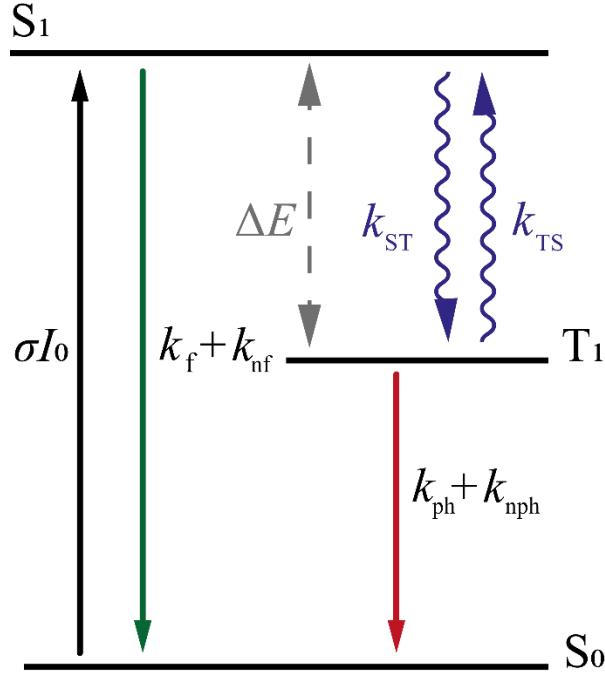


Рисунок 1. Трехуровневая диаграмма Яблонского.

Из стационарного решения выведены формулы квантовых выходов общей флуоресценции системы φ_f , замедленной флуоресценции φ_e и фосфоресценции φ_{ph} :

$$\varphi_f = \frac{\varphi_f^0}{1 - \varphi_{ST}\varphi_{TS}}, \quad \varphi_e = \frac{\varphi_{ST}\varphi_{TS}\varphi_f^0}{1 - \varphi_{ST}\varphi_{TS}}, \quad \varphi_{ph} = \frac{(1 - \varphi_{TS})\varphi_{ph}^0}{1 - \varphi_{ST}\varphi_{TS}}, \quad (1)$$

в которых:

$$\varphi_f^0 = \frac{k_f}{k_f + k_{nf} + k_{ST}}, \quad \varphi_{ph}^0 = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_{nph} + k_{TS}}, \quad \varphi_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_f + k_{nf} + k_{ST}}, \quad \varphi_{TS} = \frac{k_{TS}}{k_{ph} + k_{nph} + k_{TS}}.$$

Стоит отметить, что подобные выражения для φ_f и φ_e встречались в ряде работ, включая статьи [6, 7], но при этом в указанных работах использовался другой подход к получению формул. Времена жизни люминесценции для такой системы задаются выражением

$$\begin{aligned} \tau_{1,2}^{-1} &= b \pm \sqrt{b^2 - a}, \\ b &= \frac{1}{2}(k_f + k_{nf} + k_{ph} + k_{nph} + k_{ST} + k_{TS}), \\ a &= (k_{ph} + k_{nph})[k_f + k_{nf} + k_{ST}] + k_{TS}(k_f + k_{nf}). \end{aligned} \quad (2)$$

Время τ_1 описывает время жизни быстрой флуоресценции – той части флуоресценции, которая излучилась до переноса возбуждения на примесной ион марганца. Время τ_2 описывает время жизни замедленной флуоресценции и фосфоресценции.

На основе уравнений (1) и (2) был проведен расчет квантовых выходов излучений и времен жизни как функций от двух параметров: энергии расщепления ΔE и параметра k_0 . Энергия расщепления ΔE варьировалась от -1 до $+1$ эВ. При этом расщепление считалось положительным в тех случаях, когда триплетный уровень находился ниже синглетного по энергиям. В случае положительного расщепления было принято, что $k_{ST} = k_0$, $k_{TS} = k_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$ и наоборот в случае отрицательного расщепления. При этом использовались обозначения k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Параметр k_0 варьировался в диапазоне от 10^7 до 10^{11} с^{-1} . Для удобства рассмотрения было принято, что безызлучательная релаксация отсутствует. На основании литературных данных излучательная константа ККТ InP k_f была принята равной 2×10^7 с^{-1} [8], а излучательная константа ионов марганца k_{ph} была оценена как 2.5×10^2 с^{-1} [9, 10]. Результаты расчетов квантовых выходов представлены на рисунке 2, а времен жизни люминесценции – на рисунке 3.

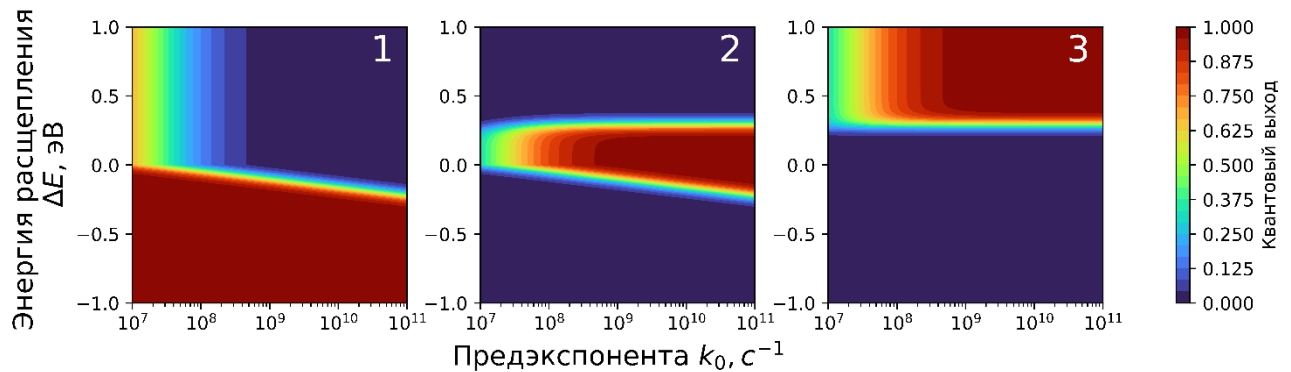


Рисунок 2. Квантовые выходы флуоресценции (1), замедленной флуоресценции (2) и фосфоресценции (3).

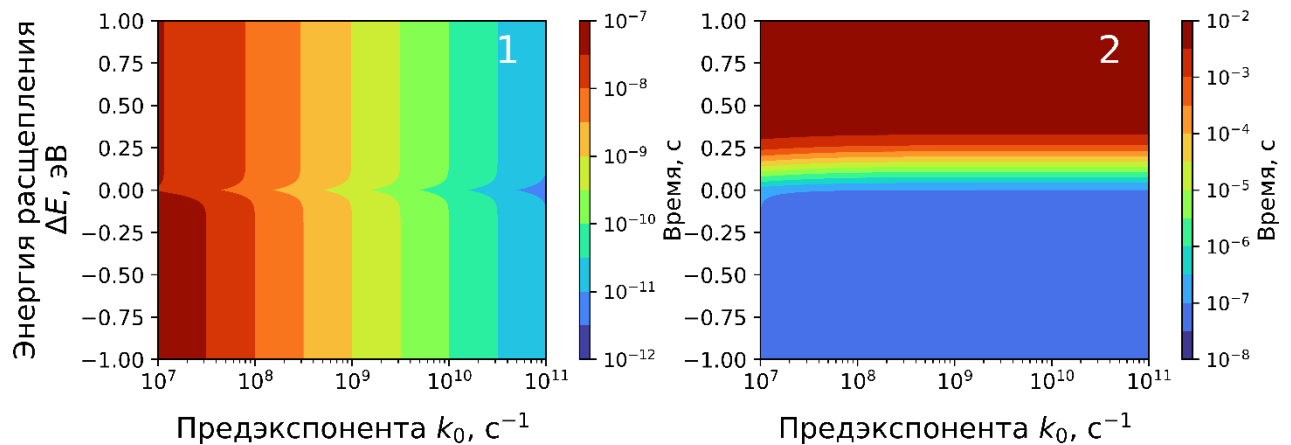


Рисунок 3. Характеристические времена τ_1 (1) и τ_2 (2) как функции от k_0 и ΔE .

Видно, что на эффективность замедленной флуоресценции в первую очередь влияет величина расщепления и в меньшей степени величина предэкспоненциального множителя. На время жизни τ_1 большое влияние имеет предэкспоненциальный множитель, т.е. оно определяется используемыми материалами. Для времени жизни τ_2 наблюдается обратная картина: оно определяется энергией расщепления и практически не зависит от предэкспоненциального множителя. В рассматриваемых системах наибольший интерес представляют ККТ, имеющие ярко выраженную замедленную флуоресценцию с большой задержкой. Они были определены через энергию расщепления относительно энергии 0–0-перехода марганца. На рисунке 4 представлено наложение распределения квантовых выходов люминесценции и времени жизни триплетного состояния как функции от k_0 и ΔE ККТ InP.

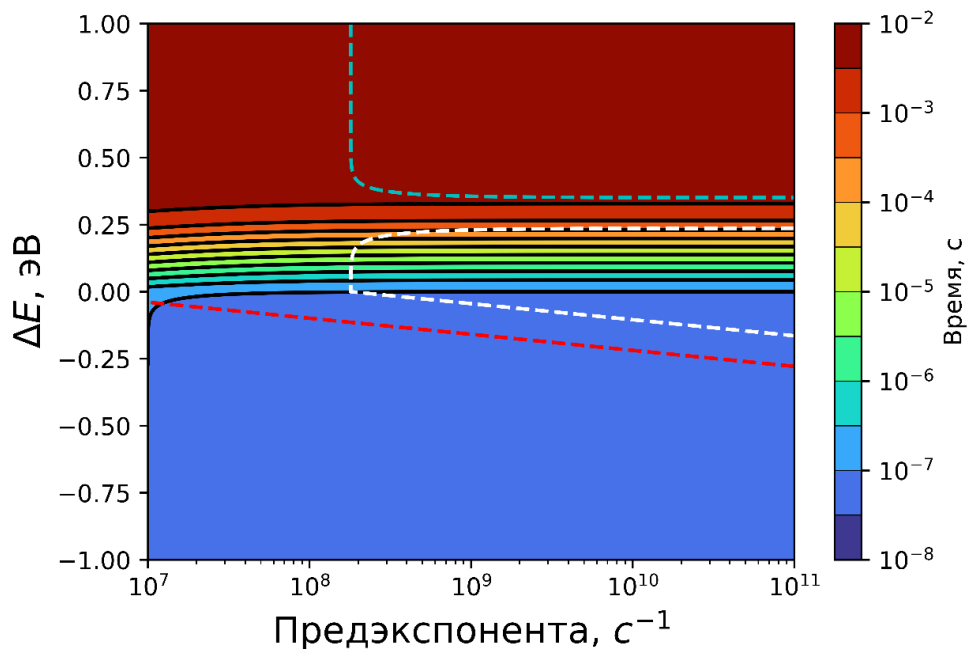


Рисунок 4. Время жизни τ_2 как функция от предэкспоненты k_0 и энергии расщепления ΔE (левая ось ординат). Под красной штриховой кривой указана область, где квантовый выход флуоресценции больше 0.9; справа и сверху от бирюзовой штриховой кривой – область квантового выхода фосфоресценции больше 0.9; внутри белой штриховой кривой – область квантового выхода замедленной флуоресценции больше 0.9.

Известно, что величина k_0 в подобных системах эффективно велика и много больше излучательных констант ККТ [11, 12]. В таком случае кинетику спада можно с хорошей точностью считать моноэкспоненциальной с временем спада τ_2 , так как вклад экспоненты с «быстрым» временем в общую кинетику будет значимым только на очень малых временах (менее 1 нс). Тогда согласно рисунку 4 можно качественно выделить четыре области. Первая область соответствует квантовым точкам с энергией расщепления более 0.3 эВ. Им свойственна фосфоресценция из триплетного уровня ввиду большой энергии расщепления.

Квантовые точки с энергией расщепления $0 - 0.3$ эВ проявляют замедленную флуоресценцию с временем большим, чем время жизни недопированных ККТ. ККТ с отрицательной энергией расщепления спектрально себя проявляют как недопированные ККТ и отличаются лишь формально наличием или отсутствием сверхбыстрого переноса на ион марганца и возврата на уровень ККТ. Примечательно, что с ростом времени задержки падает эффективность замедленной флуоресценции и растет квантовый выход фосфоресценции. То есть при создании люминофора с заданным временем жизни задержанной флуоресценции имеются принципиальные ограничения по эффективности этого процесса.

В главе 5 «Совместный анализ кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции» сделана оценка величины константы k_0 . В разделе 5.1 сопоставление кинетик проведено для недопированных ККТ InP и InP/ZnS. В этих образцах отрицательное наведённое поглощение после импульсного возбуждения спадает медленнее, чем люминесценция. Такое поведение связывается с захватом одного из носителей заряда: в результате этого люминесценция становится менее эффективна как процесс, тогда как оставшийся носитель заряда (предположительно, дырка) продолжает давать вклад в наведённое поглощение. В конце раздела резюмируется, что совместный анализ кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции коллоидных квантовых точек InP и InP/ZnS показал определяющее влияние захвата дырок энергетическими ловушками на величину квантового выхода флуоресценции. Для частиц без оболочки захват дырок является более быстрым, что приводит к более низкому квантовому выходу. Скорость захвата дырок ловушками не имеет какого-то одного характерного времени: распределение времён захвата является широким – при временах много меньших излучательного (~ 50 нс для наночастиц фосфида индия) оно повторяет распределение времён жизни люминесценции.

В разделе 5.2 проводится рассмотрение кинетик релаксации в основное состояние для недопированных и допированных образцов ККТ. Оба образца имеют близкие зависимости кинетик наведенного поглощения от длины волны (Рисунок 5) и неплохое совпадение форм в области перекрытия кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции (Рисунок 6).

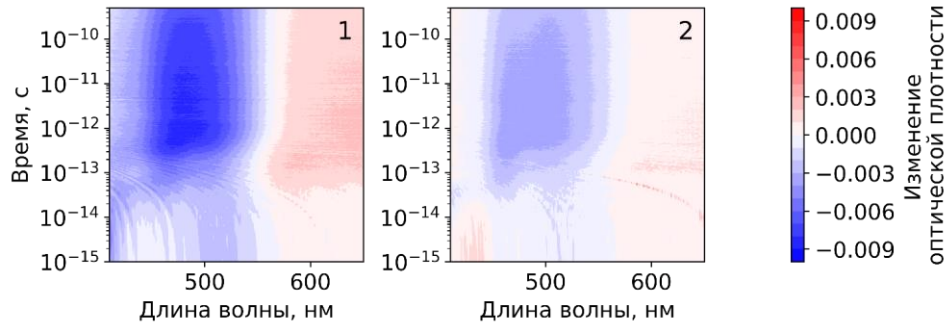


Рисунок 5. Кинетики наведенного поглощения. 1 – для образца **1.1**, 2 – для образца **6**.

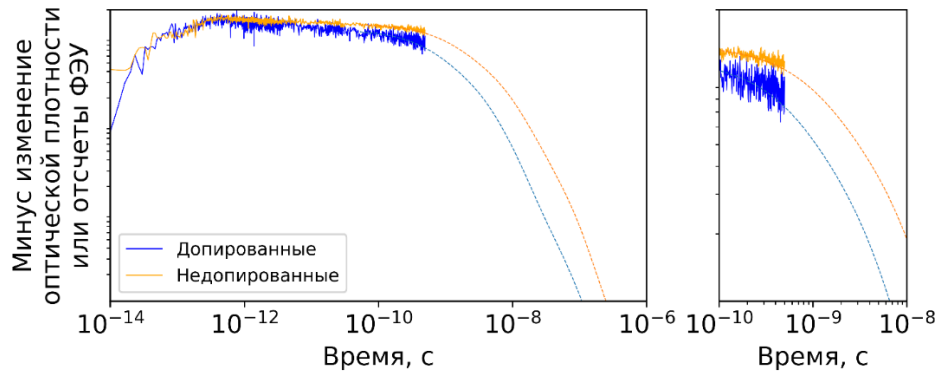


Рисунок 6. Кинетики релаксации наведённого поглощения (сплошные) и затухания люминесценции (штриховые) для образцов **1.1** и **6** на длине волны наблюдения 450 нм. Масштаб по оси ординат произвольный. Правая панель – увеличенная область перекрытия кинетик.

В рамках предположения, что излучательные и безызлучательные константы k_f и k_{nf} для образцов примерно одинаковы, различия в скорости релаксации должны быть связаны с константой переноса возбуждения на марганец k_0 . Приблизительно они задаются уравнениями:

$$\begin{aligned} -\Delta OD_{\text{doped}}(t) &= A \exp(-(k_f + k_{nf} + k_0)t), \\ -\Delta OD_{\text{undoped}}(t) &= B \exp(-(k_f + k_{nf})t), \end{aligned}$$

где ΔOD – изменение оптической плотности допированных или недопированных ККТ, A и B – оптические плотности на длине волны 450 нм в некоторый условный начальный момент времени в спектрах наведённого поглощения. Логарифм отношения этих кинетик даёт

$$\ln(\Delta OD) = -k_0 t. \quad (3)$$

Аналогичная зависимость получается для кинетик затухания люминесценции. На рисунке 7 приведены отношения этих кинетик и результаты аппроксимации. Величина k_0 составила $1.9 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, что соответствует времени переноса 5.25 нс. Полученное значение k_0 меньше, чем аналогичные величины, представленные в работах [11–13], и больше, чем в работе [14]. Таким образом, полученная величина укладывается в диапазон, наблюдаемый в литературе. Однако ее следует считать оценочной хотя бы в силу того, что на

наблюдаемую величину константы переноса должно влиять, например, число ионов марганца, приходящееся на одну квантовую точку, что в данной модели не учитывается.

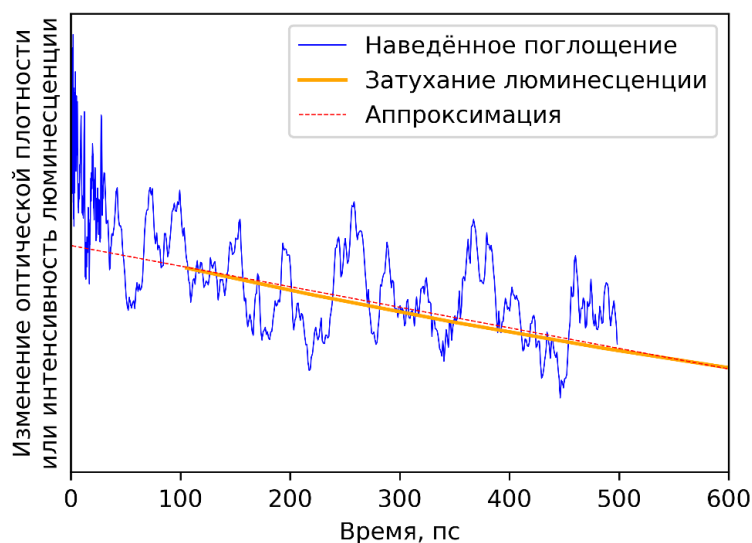


Рисунок 7. Логарифм отношения кинетик спада наведённого поглощения, затухания люминесценции и аппроксимация их формы по формуле (3).

В главе 6 «Определение энергии 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} в матрице ККТ InP/ZnS» в начале подробно рассмотрена картина затухания люминесценции для одного из образцов в диапазоне времен 8 нс – 10 мс (Рисунок 8), после чего формулируется теоретическая модель, описывающая зависимость положения пика замедленной флуоресценции от времени. На основе этой модели проводится аппроксимация положения пика замедленной флуоресценции от времени для других образцов допированных ККТ и рассчитывается энергия 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} в окружении кристаллической решетки ККТ InP.

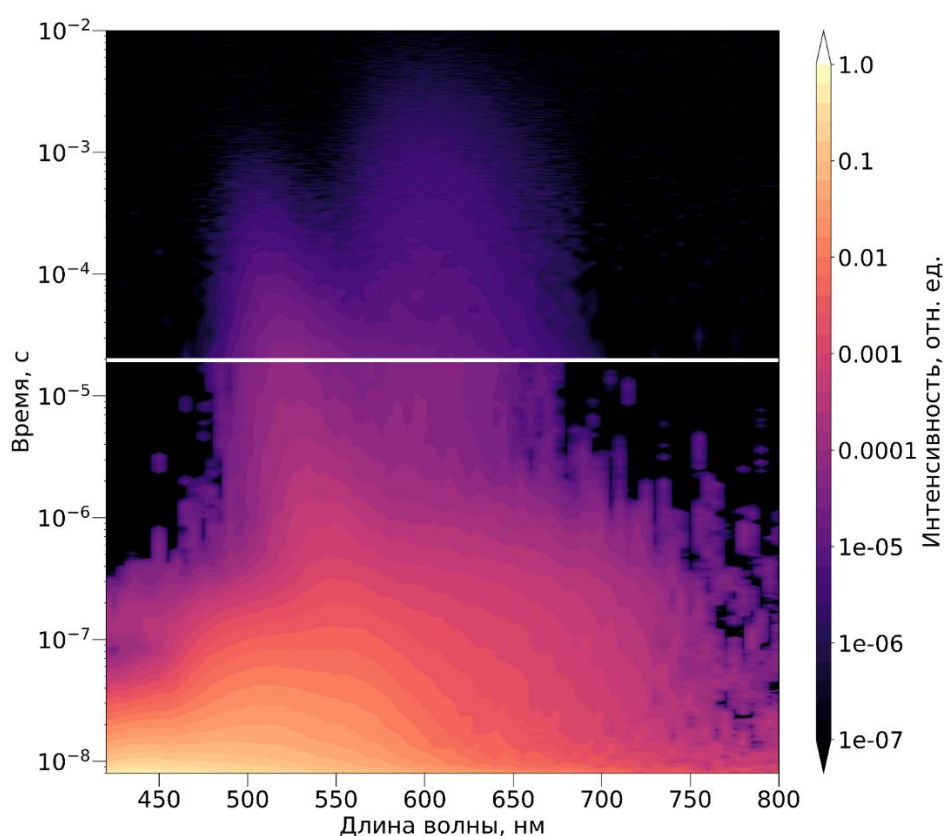


Рисунок 8. Сшивка времяразрешенных матриц образца 4 в диапазоне времен 7 нс – 10 мс. Масштаб по оси ординат и аппликата – логарифмический.

Моделирование проводилось в рамках предположения, что возбуждение термодинамически равномерно распределяется между ККТ и примесным ионом. Тогда для каждой энергии возбуждения ККТ E_1 и энергии возбуждения иона E_2 можно вычислить вероятность p_1 найти возбуждение на квантовой точке – она будет иметь вид отношения Больцмановского фактора с энергией E_1 к отношению суммы Больцмановских факторов с энергиями E_1 и E_2 . Интеграл от произведения времяразрешённого спектра флуоресценции отдельной квантовой точки с заданной энергией возбуждения и плотности распределения ККТ по энергиям даёт времяразрешённый спектр флуоресценции ансамбля ККТ. Анализ этого интеграла показывает, что энергия возбуждения частиц, дающих максимальный вклад в замедленную флуоресценцию, с хорошей точностью аппроксимируется уравнением вида

$$E_1 = E_2 + k_B T \ln(k_f t). \quad (4)$$

Результаты применения уравнения (4) к изучаемым образцам представлены в таблице 1 и на рисунке 9. Полученное среднее значение параметра E_2 по своей сути является энергией 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} в окружении кристаллической решетки ККТ InP.

Таблица 1 Результаты аппроксимации по уравнению (4) для образцов 1–6.

Образец	Положение пика люминесценции Mn^{2+} ,		E_2 , эВ	Разница между положениями нулевой фононной линии и пика спектра флуоресценции,	
	нм	эВ		эВ	$см^{-1}$
1	610	2.033	2.317	0.284	1860
2	590	2.102	2.238	0.136	890
3	Не выражен		2.116	—	
4	600	2.067	2.256	0.189	1237
5	600	2.067	2.326	0.259	1696
6	600	2.067	2.329	0.262	1715
Среднее	600	2.067	2.263	0.226	1610

Полученный результат позволяет связать результаты из главы 4 с размерной характеристикой ККТ и точно установить эффективность флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции, а также времени жизни с размером ККТ. В качестве размерной характеристики выбрана энергия 0–0-перехода в ККТ E_1 , которая была определена как $E_2 + \Delta E$. На левой панели рисунка 10 приведена зависимость времени жизни люминесценции от энергии E_1 , а на правой – аналогичная зависимость для квантовых выходов флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции. Примечательно, что для всех размеров должен наблюдаться вклад от быстрой флуоресценции – качественно такая картина наблюдается для всех образцов.

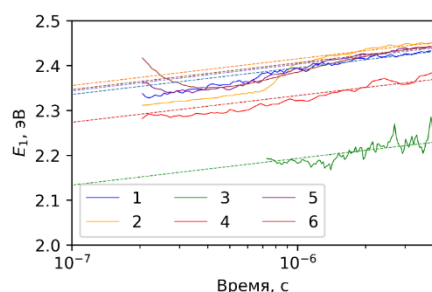


Рисунок 9. Аппроксимация смещения пика флуоресценции. Сплошные линии – эксперимент, штриховые линии – аппроксимация.

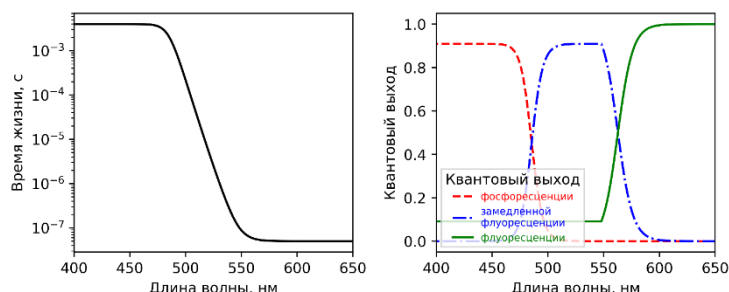


Рисунок 10. Зависимость времени жизни люминесценции (слева) и квантовых выходов люминесценции (справа) от длины волны 0–0-перехода в ККТ.

Из этого следует практический вывод, что существует принципиальная возможность создания люминофора с управляемым временем жизни в диапазоне от 10^{-7} до 10^{-3} секунд.

В главе 7 «Использование модели для определения распределения по энергиям ККТ» полученные наработки используются для анализа кинетики затухания фосфоресценции. Особенностью этой кинетики является тот факт, что вклад в нее дают три типа ККТ. Первый тип – это ККТ с пиком флуоресценции около 600 нм, их основной вклад в кинетику происходит на временах менее 1 мкс. Второй тип ККТ – это ККТ, способные

проявлять замедленную флуоресценцию; квантовая эффективность фосфоресцентного канала меняется во времени, но вклад в кинетику таких ККТ существенен на всем временном диапазоне. Третий тип ККТ – это ККТ с большой энергией расщепления относительно энергии возбуждения примесного иона, для которых термическая активация замедленной флуоресценции маловероятна. Такие частицы дают вклад в кинетику на миллисекундном диапазоне времен.

В рамках сделанных в предыдущей главе предположений и дополнительного предположения об экспоненциальном распределении по энергиям замедленно флуоресцирующих ККТ, то есть $\rho(E_1) = A \exp(-E_1/B)$ было проведено моделирование части кинетики спада фосфоресценции. Было показано, что интенсивность фосфоресценции в общем виде задается выражением вида:

$$I_{ph}(t) = K_1(A, B) t^{K_2(B)}, \quad (5)$$

где $K_1(A, B)$ и $K_2(B)$ – параметры, содержащие в себе известные константы и параметры распределения ККТ по энергиям возбуждения. На рисунке 11 приведены результаты аппроксимации кинетики спада фосфоресценции по уравнению (5), а на рисунке 12 приведены рассчитанный фрагмент распределения и его сопоставление с экспериментальным.

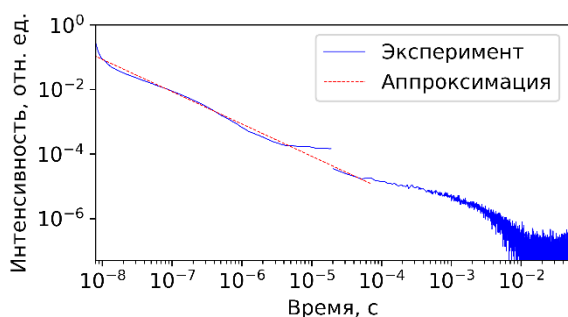


Рисунок 11. Аппроксимация суммы кинетик спада люминесценции после импульсного возбуждения на длинах волн наблюдения 590–610 нм ККТ для образца 4 по уравнению (5).

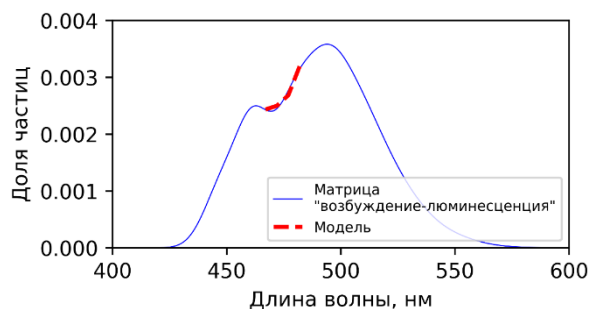


Рисунок 12. Фрагменты распределений по энергиям в ансамбле ККТ для образца 4.

Заключение

Таким образом, в работе обобщены и уточнены знания о процессах транспорта возбуждения внутри коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS. Предложена методика получения таких ККТ и подходы к характеристике таких систем. Показано, что в системах коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS помимо обычной флуоресценции возможны фосфоресценция примесного иона, а также термически активированная замедленная флуоресценция. Доля каждого процесса в общем излучении определяется взаимным расположением энергетических уровней нанокристалла и примесного иона (энергией

расщепления), быстрым установлением термодинамического равновесия между уровнями ККТ и примесного иона, а также большим отношением излучательных констант собственной и примесной люминесценции. Для описания данной системы предложена модель, связывающая энергию 0–0-перехода в нанокристаллах с их спектрально-кинетическими свойствами.

Совместный анализ кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции позволил оценить константу переноса возбуждения с ККТ на примесной ион марганца. В рамках приближения о быстром установлении равновесия между уровнями ККТ и примесного иона была проведена аппроксимация кинетики сдвига пика замедленной флуоресценции в полидисперсных образцах ККТ InP:Mn/ZnS, что позволило извлечь информацию об энергии 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} в окружении кристаллической решетки ККТ InP. Этот параметр позволил уточнить модель и связать энергию расщепления с конкретными энергиями 0–0-переходов в ККТ InP:Mn/ZnS – одним из способов представления распределения ККТ по размерам. В рамках того же приближения было показано, что кинетика спада фосфоресценции содержит в себе информацию о распределении ККТ по энергиям и был предложен аналитический подход для извлечения этой информации.

Результаты работы могут быть использованы при создании люминофоров с заданным временем жизни, при проектировании светоизлучающих диодов белого света и для создания наноразмерных люминесцентных датчиков температуры.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи в журналах:

1) Лазерный импульсный фотолиз коллоидных квантовых точек фосфида индия / Д. Н. Певцов, А. В. Айбуш, Ф. Е. Гостев [и др.] // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56, № 5. – С. 347-354. – DOI 10.31857/S002311932205014X.

2) Кинетика безызлучательного переноса энергии между плотноупакованными нанокристаллами InP/ZnS / Д. К. Юлдашева, Д. Н. Певцов, А. В. Гадомская, С. А. Товстун // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56, № 6. – С. 421-432. – DOI 10.31857/S0023119322060183.

3) Перенос энергии электронного возбуждения в нанокластерах коллоидных квантовых точек InP/ZnS, допированных ионами марганца / Д. С. Попков, Д. Н. Певцов, Л. М. Николенко, В. Ф. Разумов // Химия высоких энергий. – 2024. – Т. 58, № 6. – С. 456-463. – DOI 10.31857/S0023119324060058.

4) Delayed fluorescence of InP:Mn/ZnS nanocrystals / L. M. Nikolenko, D. N. Pevtsov, V. Yu. Gak [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2024. – Vol. 448. – P. 115298. – DOI 10.1016/j.jphotochem.2023.115298.

5) Размерная зависимость замедленной флуоресценции нанокристаллов InP:Mn/ZnS / Д. Н. Певцов, А. А. Галушко, Л. М. Николенко, В. Ю. Гак, С. А. Товстун, В. Ф. Разумов // Известия АН. Серия химическая – 2025 – Т. 74, №9 – С. 2765-2769.

Тезисы докладов на научных конференциях:

1) L. M. Nikolenko, V. F. Razumov, D. N. Pevtsov [et al.], "Paramagnetic Quantum Dots InP@ZnS Doped with Manganese Ions" // Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes: Book of Abstracts Proceedings of the 10th International Voevodsky Conference. Dedicated to the 105th anniversary of Academician Vladislav Voevodsky, Novosibirsk, 05–09 сентября 2022 года. – Novosibirsk: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2022. – P. 252.

2) D.N. Pevtsov, S.A. Tovstun, A.V. Aybush, V.F. Razumov, "Forster resonance energy transfer in thin layers of indium phosphide quantum dots", стенд (очное участие), страница 354 в сборнике тезисов 9th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures May, 24-27, 2022 Saint-Petersburg, Russia

3) А.В. Гадомская, Д.Н. Певцов, С.А. Товстун. Резонансный перенос энергии между нанокристаллами InP/ZnS (устный доклад) // Органические и гибридные наноматериалы. Водородные и металлгидридные энерготехнологии: сборник трудов IX Всероссийской школы-конференции молодых ученых и Второй молодёжной школы для студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия. Иваново, 20-23 июня 2023 г. - Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. - 304 с. ISBN 978-5-7807-1424-8, стр. 76-77.

4) Л.М. Николенко, Д.Н. Певцов, В.Ю. Гак, В.Б. Назаров, А.В. Акимов, С.А. Товстун, В.Ф. Разумов. Замедленная флуоресценция допированных нанокристаллов фосфида индия (устный доклад) // Органические и гибридные наноматериалы. Водородные и металлгидридные энерготехнологии: сборник трудов IX Всероссийской школы-конференции молодых ученых и Второй молодёжной школы для студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия. Иваново, 20-23 июня 2023 г. - Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. - 304 с. ISBN 978-5-7807-1424-8, стр. 167-168.

5) Николенко Л.М., Певцов Д.Н., Гак В.Ю., Назаров В.Б., Акимов А.В., Товстун С.А., Разумов В.Ф. / Замедленная собственная флуоресценция коллоидных квантовых точек фосфида индия: влияние допирования ионами Mn^{2+} // Сборник тезисов XXXVI симпозиума «Современная химическая физика». 16–26 сентября 2024 г., Туапсе. С. 169. Форма доклада – стендовый.

6) Николенко Л.М., Певцов Д.Н., Гак В.Ю., Назаров В.Б., Акимов А.В., Товстун С.А., Разумов В.Ф. / Различные сценарии люминесценции в ансамбле коллоидных квантовых точек InP, легированных ионами марганца // Тезисы докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 7-12 октября 2024 г. Федеральная территория «Сириус». Т.1. С. 299. Форма доклада – устный.

7) Д.Н. Певцов, Л.М. Николенко, С.А. Товстун, В.Ф. Разумов, "Коллоидные квантовые точки кристаллофосфоров как новый класс гибридных люминофоров" // Органические и гибридные наноматериалы : сборник научных статей X Всероссийской школы-конференции молодых ученых. Россия, Иваново, 16–20 июня 2025 г. – Иваново : Иван. гос. ун-т, 2025. – 189 с. ISBN 978-5-7807-1496-5. Форма доклада – устный.

8) Д.Н. Певцов, А.А. Галушко, Л.М. Николенко, В.Ю. Гак, С.А. Товстун, В.Ф. Разумов, "Термически активированная замедленная флуоресценция коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS" // Современная химическая физика XXXVII Симпозиум сборник аннотаций – Россия, г. Туапсе 15 – 24 сентября 2025 г. – 48 стр. Форма доклада – устный.

9) Д.Н. Певцов, А.А. Галушко, Л.М. Николенко, В.Ю. Гак, С.А. Товстун, В.Ф. Разумов, "Размерная зависимость замедленной флуоресценция коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS" // Современная химическая физика XXXVII Симпозиум сборник аннотаций – Россия, г. Туапсе 15 – 24 сентября 2025 г. – 62 стр. Форма доклада – стендовый.

Статья в печати:

1) Теоретический анализ замедленной флуоресценции в рамках трехуровневой диаграммы Яблонского / Д. Н. Певцов, В. Ф. Разумов // Химия высоких энергий. – 2025. – Т. 59, №6.

Список литературы

1. Liu Z. et al. Micro-light-emitting diodes with quantum dots in display technology //Light: Science & Applications. – 2020. – V. 9. – №. 1. – 83.
2. Sun Q. et al. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots //Nature photonics. – 2007. – V. 1. – №. 12. – P. 717-722.
3. Nozik A. J. Quantum dot solar cells //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2002. – V. 14. – №. 1-2. – P. 115-120.
4. Konstantatos G. et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors //Nature. – 2006. – V. 442. – №. 7099. –P. 180-183.
5. Zrazhevskiy P., Sena M., Gao X. Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery //Chemical Society Reviews. – 2010. – V. 39. – №. 11. – P. 4326-4354.

6. Callis J. B. et al. Porphyrins XXII: fast fluorescence, delayed fluorescence, and quasiline structure in palladium and platinum complexes //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1971. – V. 39. – No. 3. – P. 410-420.
7. Dias F. B., Penfold T. J., Monkman A. P. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules //Methods and applications in fluorescence. – 2017. – V. 5. – №. 1. – P. 012001.
8. Бричкин С. Б. и др. Коллоидные квантовые точки InP@ZnS: неоднородное уширение и распределение времен жизни люминесценции //Химия высоких энергий. – 2016. – V. 50. – №. 5. – P. 417-422.
9. Beaulac R. et al. Mn²⁺-doped CdSe quantum dots: new inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics //Advanced Functional Materials. – 2008. – V. 18. – №. 24. – P. 3873-3891.
10. Beaulac R., Archer P. I., Gamelin D. R. Luminescence in colloidal Mn²⁺-doped semiconductor nanocrystals //Journal of solid state chemistry. – 2008. – V. 181. – №. 7. – P. 1582-1589.
11. Liu H. et al. Photophysical properties of Mn-doped InP/ZnS nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – V. 125. – №. 39. – P. 21748-21753.
12. Vlaskin V. A. et al. Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals //Nano letters. – 2010. – V. 10. – №. 9. – P. 3670-3674.
13. Chen H. Y., Chen T. Y., Son D. H. Measurement of energy transfer time in colloidal Mn-doped semiconductor nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – №. 10. – P. 4418-4423.
14. Gi E. et al. Temperature-dependent energy transfer dynamics in InP/MnxZn1-xS core/shell quantum dots //Journal of Information Display. – 2025. – P. 1-9.