

Было предложено 4 новых и усовершенствовано 7 ранее опубликованных протоколов синтеза КТ в ряду селенид цинка $M:ZnSe/M1S$, селенид кадмия $M: CdSe/M1S$ ($M = Mn, Cu$; $M1 = Zn, Cd$) и $ZnSe$ и $CdSe$ допированных Cu^+ и содопированных металлами подгруппы алюминия. Частично решена проблема удержания атома допанта в структуре ядра КТ. Здесь следует иметь в виду, что при наращивании оболочек в условиях повышенной температуры реакционной среды атом допанта может быть легко утерян.

Разработаны протоколы синтеза сплавов $ZnS_xCdS_{(1-x)}$ допированных Mn и Cu . Метод обеспечивает узкодисперсное распределение КТ. КТ сплава $ZnS_{0.49}CdS_{0.51}$ допированные Mn демонстрируют спектры ФЛ с характерным для Mn свечением на длине волны 580 нм с высоким квантовым выходом (52%).

Разработан метод 2-х стадийного синтеза для получения допированных и не допированных Mn КТ $ZnSe$. Основная идея метода состоит в формировании наночастиц ядра (Mn в случае допированных или Zn в случае не допированных) размером около 2 нм в недостатке Se ($Mn:Se = 2:1$) и в избытке карбоксилатного лиганда. Избыток селенирующего агента вводится за 3-5 мин до начала наращивания оболочки. Такой подход приводит к получению отдельных КТ с близким к монодисперсному распределению по размерам с квантовым выходом ФЛ 39%. Получены КТ с существенно более узкой полосой ФЛ экситона, чем дают КТ синтезированные по одностадийному протоколу. Двухстадийный протокол синтеза был успешно применен для получения КТ CdS допированных Mn .

Экспериментально продемонстрировано, что в КТ $CdSe/CdS$ и $ZnSe/ZnS$ увеличение числа монослоев оболочки- CdS , ZnS приводит к сдвигу экситонной полосы ФЛ в длинноволновую область спектра и увеличивает квантовый выход ФЛ. Этот сдвиг можно интерпретировать как увеличение эффективного боровского радиуса экситона в силу того, что CdS , ZnS создают более низкий потенциальный барьер на границе $CdSe/CdS$, ZnS по сравнению с барьером на границе $CdSe$ /растворитель.

Был предложен новый метод синтеза $CdSe/ZnS$, $ZnSe/ZnS$ в котором молекулярную серу и олеат Zn последовательно при температурах 240-250°C добавляли к КТ $CdSe$. Неожиданным результатом было наблюдение коротковолнового сдвига ФЛ вместо ожидаемого сдвига в красную область спектра (см. выше КТ $CdSe/CdS$). Необычный коротковолновый сдвиг предположительно связан с температурным режимом синтеза и обусловлен формированием слоя $ZnSe_xS_{(1-x)}$ на границе раздела ядро/оболочка.

В данном проекте впервые были использованы амфифильные полиэлектролиты для стабилизации фотокатализаторов на основе КТ для восстановления протонов воды до водорода. Определена фотокаталитическая активность восстановления протонов воды до молекулярного водорода на примере водных дисперсий КТ CdS в оболочках амфифильного полиэлектролита (ПЭ). На основе полученных данных можно заключить, что КТ стабилизированные амфифильными полиэлектролитами являются перспективными фотокаталитическими системами для использования в водных растворах.

Охарактеризованы магнитооптические свойства КТ: $ZnSe$ (допант 12% Mn), $ZnSe$ (8% Mn), $ZnSe$ (без допанта), $MnZnSCdS$, $MnZnS$, $ZnSeZnS$, $CdSeZnS$ в растворителе циклогексане, $MnZnSCds$, $CdSeZnS$ в водном растворе. Магнитные взаимодействия между локализованными магнитными примесями и делокализованными носителями заряда в полупроводнике вызывают так называемые «гигантское» зеемановское расщепление полупроводниковой зонной структуры. В исследуемых образцах с ионами Mn

наблюдали «гигантское» зеемановское расщепление при использовании растворителя циклогексана.

Разработана методика определения структуры КТ типа ядро-оболочка методами масс-спектрометрии (Time-of-flight secondary ion mass spectrometry - ToF-SIMS). Профиль КТ CdSe:ZnS установлен по выходу ионов серы и селена при ионном травлении КТ. При прохождении области оболочки проявляется повышенный выход серы, при достижении ядра наблюдается повышенный выход селена, при достижении оболочки с противоположной падающему ионному пучку стороне опять наблюдается рост выхода серы. Этот метод может быть полезен для выявления структурных особенностей других КТ путем анализа корреляции элементного сигнала ионов серы и селена. Было показано равномерное распределение ионов Mn по глубине легирующего атома внутри квантовых точек Mn ZnS/CdS полученных в данной работе. Вопрос о распределении ионов Mn важен для понимания взаимодействия иона примеси с носителями заряда в КТ.

Методами фемтосекундной лазерной спектроскопии установлено влияние окружающей среды (вода, толуол, циклогексан), оболочки амфифильных полиэлектролитов или лигандной оболочки КТ на динамику релаксации экситонов. Установлено влияние воды на затухание экситонов по сравнению с кинетикой экситонов в неполярном растворителе. Определены скорость тушения экситона в ряде КТ акцептором электрона (метилвиологен - MV2+) и акцептором дырки (SO_3^{2-}). Было показано, что: 1) кинетика релаксации полосы выцветания в дифференциальных спектрах возбужденной КТ зависит от природы лигандной оболочки КТ, природы амфифильного полиэлектролита, окружающей среды; 2) тушение экситона акцептором электрона происходит существенно быстрее, чем тушение акцептором дырки и, по-видимому, реакция восстановления дырки является лимитирующей в фотокатализе восстановления воды до водорода.

В 2018 году продолжено изучение динамики когерентных волновых пакетов в КТ. В данном проекте была разработана методика анализа кинетических кривых и дифференциальных спектров, которая позволила выявить динамику перераспределения во времени электрического поля в КТ CdSe в результате переноса электрона на внешний акцептор MV2+, определить экситон-фононное взаимодействие

Было установлено, что перенос электрона в реакции тушения экситона $1S_e-1S_{3/2}$ MV2+ адсорбированным на поверхности КТ происходит с характерным временем реакции около 100-160 фс. Квантовый выход восстановления MV^{+} равен 40%. Возбуждение экситона $1S_e-1S_{3/2}$ сопровождается генерацией когерентных фононов (когерентных волновых пакетов на частотах оптических LO и акустических LA фононов, далее когерентных фононов), которые проявляются в динамике фемтосекундных дифференциальных спектров как квантовые осцилляции сигнала поглощения в терагерцовом диапазоне частот. Доказано, что при возбуждении экситона $1S_e-1S_{3/2}$ в квантовой точке CdSe образуются когерентные оптические фононы двух типов.

Так происходит возбуждение LO когерентного фонона по механизму displacive excitation of the coherent phonons (DECP) resonance and impulsive stimulated Raman scattering (RISRS). Возбуждение по механизму DECP означает образование когерентного волнового пакета на поверхности потенциальной энергии возбужденного экситона.

Была предложена новая методика анализа динамики осцилляций в дифференциальных спектрах. Главная идея анализа кинетических данных состояла в том, чтобы определить «траекторию» точки минимума полосы выцветания $1S_e-1S_{3/2}$. Такая «траектория» позволила выявить модуляцию частоты и модуляцию амплитуды экситонного перехода. Волновые пакеты DECP проявляются в виде модуляции амплитуды оптического перехода экситона.

Возбуждение когерентного фонона в КТ по механизму RISRS означает образование когерентного волнового пакета на поверхности потенциальной энергии основного состояния экситона. Этот тип волновых пакетов проявляется в виде модуляции частоты оптического перехода экситона. Показано, что фазы осцилляций когерентных фононов сдвинуты на 90° . Неожиданным результатом стало наблюдение аномального роста амплитуды осцилляций в компоненте частотной модуляции. Чтобы объяснить это явление была предложена теоретическая модель реакции переноса электрона на MV^{2+} в КТ, было установлено, как изменяется параметр экситон-фононной связи по мере того как происходит разделение зарядов, в КТ возникает электрическое поле. Обнаруженные особенности в динамике квантовых осцилляций при быстром переносе электрона на внешний акцептор можно качественно интерпретировать как проявление эффекта Франца-Келдыша и эффекта Штарка в квантовых точках, обусловленных возникающим полем разделенных зарядов.