

ЗАХАРЧЕНКО Кирилл Викторович

ФОТОПРОЦЕССЫ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЛАЗЕРНЫМ
ИЗЛУЧЕНИЕМ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ
НАНОЧАСТИЦ CdSe/ZnS

01.04.21 - лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физи-
ко-математических наук

Автор:

Москва 2007

Работа выполнена в Московском инженерно-физическом институте (государственном университете)

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор
в.ч.

Чистяков Александр Александрович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Колесников Владислав Алексеевич,

Варфоломеев Андрей Евгеньевич,

Ведущая организация:

Центр Естественно-научных исследований
Института общей физики им. А.Н. Прохорова РАН

Защита состоится “29” мая 2007 г. в 15 ч 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.130.05 в Московском инженерно-физическом институте (государственном университете) по адресу 115409, Москва, Каширское шоссе, 31, т. (095)324-84-98.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ.

Автореферат разослан “26” апреля 2007 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенный печатью организации.

Ученый секретарь

диссертационного совета

И.Ю. Евсеев

Общая характеристика работы

Актуальность темы:

Большой интерес к исследованию полупроводниковых наночастиц, или квантовых точек, CdSe и CdSe/ZnS связан с их уникальными свойствами, определяемыми эффектом размерного ограничения носителей [1]. В настоящее время существуют технологии получения монодисперсных ансамблей наночастиц CdSe/ZnS с разбросом по размерам, не превышающим 10% [2]. Показано, что наночастицы являются перспективным материалом для создания флюоресцентных меток и сенсоров, способным конкурировать с традиционными органическими красителями [2, 3].

Вместе с тем возрастает интерес к исследованию конденсатов наночастиц CdSe/ZnS. С точки зрения фундаментальной науки, пленки наночастиц представляют собой твердые тела из искусственных атомов, и изучение их свойств является интересной и актуальной задачей. Кроме того, создание пленок наночастиц открывает перспективы разработки перестраиваемых лазеров, новых оптоэлектронных приборов для различных областей науки и техники [4, 5].

Несмотря на довольно большое число работ, посвященных исследованию наночастиц CdSe/ZnS в растворе и в конденсированном состоянии, на сегодняшний день не решен ряд важных задач. Во-первых, остается открытым вопрос о создании стабильных пленок с предельно высокими концентрациями наночастиц, обладающих высокой однородностью и лучевой стойкостью. Основная трудность в этом направлении состоит в наличии на поверхности наночастиц слоев органических веществ, которые, с одной стороны, препятствуют их агрегации, но, с другой стороны, делают невозможным достижение предельно высоких концентраций в пленках.

Во-вторых, слабо изучены нелинейно-оптические свойства, и, вообще, механизмы взаимодействия мощного лазерного излучения с растворами и пленками наночастиц CdSe/ZnS. Вместе с тем понимание режимов взаимодействия мощного излучения с квантовыми точками необходимо для разработки новых лазеров на основе наночастиц CdSe/ZnS.

Целью данной диссертационной работы является исследование фотопроцессов в растворах и пленках с высокими концентрациями наночастиц CdSe/ZnS, индуцированных лазерным излучением видимого диапазона в широком интервале плотностей мощности излучения и температур, и возможности создания новых твердофазных люминофоров, активированных наночастицами CdSe/ZnS.

Для достижения данной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка методики получения пленок с высокой концентрацией наночастиц CdSe/ZnS, с высокой лучевой стойкостью, в которых сохраняется эффект размерного квантования.
2. Исследование люминесценции наночастиц CdSe/ZnS в растворе и в конденсированном состоянии при возбуждении лазерным излучением видимого диапазона в широком диапазоне плотностей мощности излучения, концентраций наночастиц и температур.
3. Исследование режимов воздействия мощного лазерного излучения видимого диапазона на пленки с высокой концентрацией наночастиц CdSe/ZnS.
4. Разработка и исследование новых твердофазных люминофоров, активированных наночастицами CdSe/ZnS.

Научная новизна работы

1. Получены пленки с концентрацией наночастиц CdSe/ZnS, близкой к предельной, в которых сохраняется эффект размерного квантования, обладающие высокой лучевой стойкостью.
2. Экспериментально обнаружен значительный сдвиг спектров поглощения и люминесценции без увеличения их ширины при переходе от раствора к пленкам с высокой концентрацией наночастиц CdSe/ZnS. Предложен механизм обнаруженного явления, заключающийся во взаимодействии дипольных моментов, обусловленных асимметрией наночастиц.
3. Впервые проведено сравнительное исследование наночастиц CdSe/ZnS и красителей родаминового ряда в растворе и в конденсированной фазе. Обнаружено, что в

конденсированной фазе квантовый выход люминесценции наночастиц на два порядка превосходит квантовый выход люминесценции красителей.

4. Впервые проведено комплексное исследование антистоксовой люминесценции наночастиц CdSe/ZnS в растворе и в пленках в широком диапазоне температур, концентраций и плотностей мощности возбуждающего излучения. Показано, что механизм антистоксовой люминесценции наночастиц CdSe/ZnS является чисто тепловым.

5. Экспериментально обнаружено коротковолновое крыло в спектрах люминесценции наночастиц CdSe/ZnS при их лазерном возбуждении на первый уровень размерного квантования. Предложен механизм данного явления, заключающийся в преимущественном возбуждении лазерным излучением наночастиц малого размера

6. Впервые проведено исследование режимов воздействия мощного лазерного излучения видимого диапазона на пленки с высокой концентрацией наночастиц CdSe/ZnS. Показано, что пленки наночастиц размером 4 нм толщиной менее 20 нм стабильны при импульсно-периодическом воздействии лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм наносекундной длительности с плотностью мощности излучения меньшей, чем $1 \cdot 10^7$ Вт/см².

7. Впервые разработаны и исследованы люминесцентные порошки, активированные наночастицами CdSe/ZnS различных размеров. Показана возможность эффективного использования полученных порошков для лазерно-люминесцентных дактилоскопических экспертиз.

Практическая значимость полученных результатов.

Значимость работы обусловлена современным уровнем проведения эксперимента, а также использованием комплексной методики исследований, включающей атомно-силовую микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, лазерно индуцированную люминесценцию, лазерную интерферометрию. Практическая ценность работы в первую очередь определяется большим интересом к исследованию полупроводниковых наночастиц CdSe/ZnS, в особенности их конденсатов, с точки зрения создания новых лазеров, сенсоров, оптоэлектронных приборов.

В работе получены пленки с высокой концентрацией наночастиц, в которых сохраняется эффект размерного квантования, обладающие высокой лучевой стойкостью. Исследованы режимы воздействия мощного лазерного излучения на пленки с высокой концентрацией наночастиц. Показано, что взаимодействие наночастиц размером 4 нм в пленках с высокой концентрацией приводит к значительному красному сдвигу спектров поглощения и люминесценции без увеличения их ширины. Предложен механизм взаимодействия наночастиц, заключающийся во взаимодействии дипольных моментов, обусловленных асимметрией наночастиц. Данные результаты интересны с точки зрения понимания процессов взаимодействия наночастиц в пленках, в том числе под воздействием мощного лазерного излучения. Изучение процессов лазерного испарения пленок наночастиц открывает возможность создания различных поверхностных структур из наночастиц с использованием лазерной абляции. Кроме того, открывается перспектива лазерного напыления пленок наночастиц.

Впервые проведено сравнение люминесцентных свойств наночастиц с красителями родаминового ряда в растворе и в конденсированной фазе. Показано, что в конденсированной фазе квантовый выход люминесценции наночастиц на два порядка превышает квантовый выход красителей. Таким образом, несмотря на наличие взаимодействия, наночастицы даже в пленках с высокой концентрацией сохраняют большинство своих индивидуальных свойств. Показана перспективность использования наночастиц для создания твердофазных люминофоров. Впервые разработаны и исследованы люминесцентные порошки, активированные наночастицами CdSe/ZnS разных размеров. Показана возможность эффективного применения полученных порошков для лазерно-люминесцентных дактилоскопических экспертиз.

Впервые проведено комплексное исследование антистоксовой люминесценции наночастиц CdSe/ZnS в растворе и в конденсированной фазе. Показано, что механизм антистоксовой люминесценции наночастиц является чисто тепловым. Данный результат позволяет разрешить противоречия, существующие в интерпретации механизма антистоксовой люминесценции. Кроме того, открывается перспектива использования антистоксовой люминесценции для мониторинга нагрева наночастиц при мощном лазерном воздействии.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Получены и исследованы пленки наночастиц CdSe/ZnS размером 4 нм с концентрацией на уровне $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, в которых сохраняется эффект размерного квантования. Показано, что фотофизические свойства полученных пленок остаются неизменными при воздействии наносекундных импульсов лазерного излучения с длиной волны 532 нм и плотностью мощности до $1 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$.
2. Обнаружено, что при переходе от раствора наночастиц CdSe/ZnS к пленкам с высокой концентрацией наблюдается значительный сдвиг положения максимумов поглощения и люминесценции (до 50 нм) без изменения их ширины.
3. Проведено сравнение люминесцентных свойств наночастиц CdSe/ZnS и органических красителей родаминового ряда в растворе и в конденсированном состоянии. Экспериментально показано, что квантовый выход люминесценции пленок наночастиц превосходит квантовый выход люминесценции пленок красителя на два порядка.
4. Показано, что при возбуждении наночастиц CdSe/ZnS на первый уровень размерного квантования в спектрах фотолюминесценции в растворе наблюдается коротковолновое крыло. Предложен механизм, согласно которому наличие крыла объясняется преимущественным возбуждением фракции наночастиц малого размера лазерным излучением.
5. Впервые проведено комплексное исследование антистоксовой люминесценции наночастиц в растворе и в конденсированном состоянии в широком диапазоне плотностей мощности возбуждающего излучения и температур. Экспериментально показано, что механизм антистоксовой люминесценции наночастиц в растворе является чисто тепловым.
6. Впервые разработаны люминесцентные порошки, активированные наночастицами CdSe/ZnS. Проведено сравнение люминесцентных свойств полученных порошков и аналогичных порошков, активированных органическими красителями. Показана принципиальная возможность использова-

ния разработанных порошков в лазерно-люминесцентных дактилоскопических исследованиях и экспертизах.

Апробация работы и публикации.

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: Международная конференция “Лазерная физика и применения лазеров”, Минск, 2003; Международные конференции “Фундаментальные проблемы оптики”: ФПО-2004 и ФПО-2006, С.-Петербург; VII Всероссийская конференция “Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем”, Ершово, 2005; VI Международная конференция «Лазерная физика и оптические технологии», 2006, Гродно; Научные сессии МИФИ 2004 – 2006.

По теме диссертации опубликовано 11 работ, из них 9 – тезисы конференций. Список публикаций прилагается в конце автореферата.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из 5 глав, объем диссертации - 152 страницы, включая 64 рисунка, приложение с 3 иллюстрациями и библиографию из 95 наименований.

Содержание работы

Первая глава состоит из 6 разделов, в которых содержится обоснование темы диссертационной работы, а также литературный обзор современных подходов к проблематике и основные результаты, полученные ранее.

Вторая глава (“Экспериментальная установка и методика исследований”) состоит из 4 разделов, в которых содержится описание лазерного флюориметра, использованного в работе, методики получения наночастиц CdSe/ZnS и пленок с высокой концентрацией наночастиц, а также описание специально разработанной методики лазерной интерферометрии для контроля толщины и однородности полученных пленок и для исследования режимов воздействия мощного лазерного излучения на плен-

ки наночастиц. Отдельно приводится описание методики получения люминесцентных порошков, активированных наночастицами CdSe/ZnS, и методики регистрации и обработки люминесцентных изображений, использованной для выявления скрытых следов пальцев рук.

Возбуждение люминесценции наночастиц проводилось излучением второй гармоники неодимового лазера ($\lambda = 532$ нм, длительность импульсов 40 нс, частота следования импульсов 50 Гц, плотность мощности излучения варьировалась в пределах от 1.6 Вт/см² до $1 \cdot 10^9$ Вт/см²). Также использовалось излучение лазера на парах меди (длины волн 510 нм и 578 нм, плотность мощности излучения $1 \cdot 10^5$ Вт/см² и $2 \cdot 10^4$ Вт/см², соответственно, длительность импульсов 10 нс, частота следования импульсов 16 кГц). Исследуемые образцы помещались в оптическую камеру криостата, что позволяло проводить исследования в диапазоне температур от 135 К до 300 К.

Для исследования режимов воздействия мощного лазерного излучения на пленки наночастиц CdSe/ZnS была разработана методика лазерной интерферометрии, позволявшая контролировать изменение толщины и нагрев пленок под действием лазерного излучения. Также данная методика применялась для измерения толщины пленок и контроля их однородности. Кроме того, толщина пленок контролировалась методом атомно-силовой микроскопии (использовался микроскоп Solver P47-PRO).

Наночастицы CdSe/ZnS были получены методом химического синтеза из металлоорганических соединений [2]. Размер наночастиц определялся при помощи просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-100CX), а также по оптическому поглощению наночастиц в растворе [2, 3]. Были исследованы наночастицы размерами (3.2 ± 0.3) нм, (4 ± 0.4) нм и (5.6 ± 0.5) нм. В процессе синтеза на поверхность наночастиц был хемисорбирован слой молекул ТОРО, что предотвращало агрегацию квантовых точек и позволяло растворять их в различных неполярных растворителях (гексан, хлороформ и т.д.). Проводилось изучение растворов наночастиц в гексане (концентрация от $1 \cdot 10^{-6}$ М до $2 \cdot 10^{-4}$ М) и пленок на оптических стеклах (концентрация наночастиц в пленках $2,2 \cdot 10^{-3}$ М и $2,5 \cdot 10^{-2}$ М, толщина пленок от 10 нм до 1 мкм).

Для получения пленок с высокой концентрацией была разработана специальная методика. Пленки формировались путем осаждения наночастиц из сильно неравно-

весного раствора на оптические стекла. Предварительно проводилась очистка наночастиц от избытка поверхностно-активных молекул ТОРО. Раствор наночастиц с малым содержанием молекул ТОРО нестабилен при комнатной температуре, т.к. происходит отрыв ТОРО с поверхности квантовых точек и осаждение наночастиц на подложку. Подбор концентрации наночастиц, температуры и скорости испарения растворителя позволил получать оптически однородные пленки наночастиц, содержащие минимальное количество ТОРО. Дисперсия толщины пленок не превышала 20%.

Третья глава («Люминесценция наночастиц CdSe/ZnS в растворе») состоит из 7 разделов. В данной главе изложены результаты исследования люминесценции ансамблей наночастиц CdSe/ZnS средним размером 3.2 нм и 4 нм в растворе при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 510 нм, 532 нм, 578 нм в диапазоне плотностей мощности излучения от 1.6 Вт/см² до 1·10⁷ Вт/см² и в диапазоне температур от 135 К до 300 К.

На Рис. 1 приведены спектры оптического поглощения наночастиц в растворе, в которых наблюдаются линии, соответствующие переходам между уровнями размерного квантования наночастиц. Обнаружено, что при лазерном возбуждении наночастиц в коротковолновый край первого квантово-размерного максимума поглощения в спектрах люминесценции ансамблей наночастиц наблюдается коротковолновое крыло (Рис. 2, 3). Изучение зависимости люминесценции наночастиц в растворе от плотности мощности излучения, а также анализ энергетического спектра наночастиц позволяет предложить механизм формирования коротковолнового крыла, состоящий в селективном возбуждении фракции наночастиц малых размеров, для которых возбуждающее излучение находится в резонансе с наиболее сильным оптическим переходом. Исследование люминесценции наночастиц при мощном лазерном возбуждении показало, что спектры люминесценции наночастиц в растворе не меняются при увеличении плотности мощности излучения до 1·10⁷ Вт/см².

Кроме того, при лазерном возбуждении наночастиц в первый максимум поглощения наблюдается антистоксова фотолюминесценция (Рис. 2, 3). Антистоксова фотолюминесценция (АФЛ) наночастиц CdSe/ZnS слабо изучена; для ее объяснения

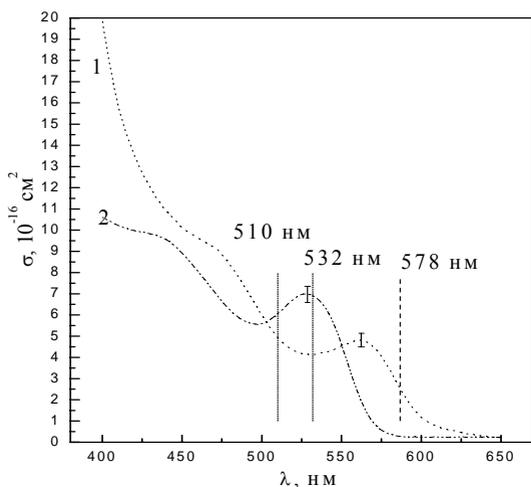


Рис. 1. Спектры поглощения растворов наночастиц размером 4 нм (1) и 3.2 нм (2) в гексане. На рисунке показаны длины волн лазеров, использованных в работе.

предлагаются механизмы, нелинейные по интенсивности возбуждающего излучения (многофотонное возбуждение, рекомбинация Оже), а также различные тепловые механизмы [6]. Кроме того, возможен кооперативный механизм формирования АФЛ. В диссертационной работе было проведено комплексное исследование антистоксовой люминесценции растворов наночастиц средним размером 3.2 нм в широком диапазоне плотностей мощности возбуждающего излучения, концентраций наночастиц и температур.

Обнаружено, что при воздействии лазерного излучения с длиной волны 532 нм в диапазоне плотностей мощности от 1.6 Вт/см^2 до $1 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$ форма спектров люминесценции наночастиц не меняется. При этом отношение интегральных интенсивностей антистоксовой и стоксовой компонент люминесценции остается постоянным, равным (0.12 ± 0.02) . Это позволяет исключить из рассмотрения механизмы АФЛ, нелинейные по интенсивности возбуждающего излучения. Специально проведенное исследование зависимости антистоксовой люминесценции от концентрации наночастиц показало, что механизм формирования АФЛ наночастиц не является кооперативным.

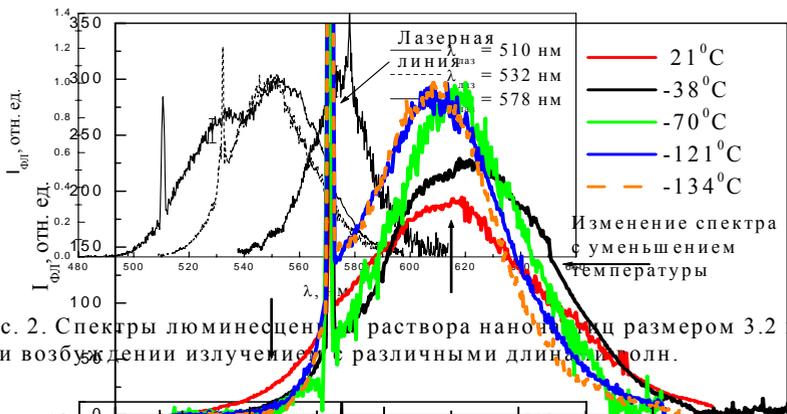


Рис. 2. Спектры люминесценции раствора наночастиц размером 3.2 нм при возбуждении излучением с различными длинами волн.

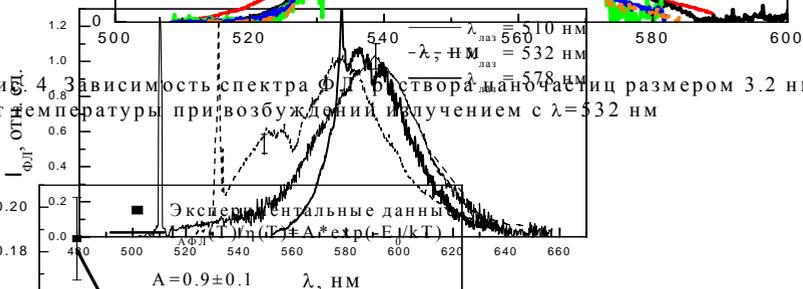


Рис. 3. Зависимость спектра ФЛ от температуры при возбуждении излучением с $\lambda = 532$ нм

Рис. 4. Спектры люминесценции раствора наночастиц размером 4 нм при возбуждении излучением с различными длинами волн.

Исследование антистоксовой люминесценции наночастиц в диапазоне температур от 135°K до 300 K показало, что при понижении температуры интенсивность антистоксовой люминесценции резко падает (Рис. 4). При этом температурная зависимость интенсивности АФЛ, нормированной на квантовый выход люминесценции, хорошо аппроксимируется функцией $A \cdot e^{-E_0/kT}$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, A и E_0 – подгоночные параметры (Рис. 5). Значение E_0 ,

полученное из приближения экспериментальных данных, составляет 40 мэВ. При этом известно, что в энергетическом спектре дырок в наночастицах CdSe имеется небольшая щель, величина которой варьируется в пределах 40 – 100 мэВ, в зависимости от размера наночастиц [7]. Величина щели, рассчитанная для наночастиц размером 3.2 нм, составляет ~60 мэВ, что согласуется с величиной E_0 . Таким образом, по результатам исследования антистоксовой люминесценции наночастиц в широком

диапазоне плотностей мощности возбуждающего излучения, концентраций наночастиц и температур, можно сделать вывод о том, что механизм антистоксовой люминесценции наночастиц CdSe/ZnS является чисто тепловым.

В спектрах люминесценции пленок наночастиц размером 3.2 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм также наблюдается антистоксова компонента. При этом интенсивность антистоксовой люминесценции резко падает с уменьшением температуры, что подтверждает тепловой механизм формирования АФЛ наночастиц CdSe/ZnS.

Четвертая глава («Фотопроцессы в пленках наночастиц CdSe/ZnS размером 3.2 нм и 4 нм») состоит из 5 разделов. В данной главе приведены результаты исследования поглощения и люминесценции пленок наночастиц CdSe/ZnS, определен квантовый выход люминесценции, проведено сравнение с пленками органических красителей родаминового ряда. Также в главе представлены результаты исследования фотопроцессов в пленках наночастиц CdSe/ZnS под действием мощного лазерного излучения ($\lambda = 532$ нм, длительность импульсов 40 нс, частота следования импульсов 50 Гц., плотность мощности излучения до $1 \cdot 10^9$ Вт/см²). Спектры поглощения и люминесценции пленок наночастиц размером 4 нм (концентрации наночастиц $0.2 \cdot 10^{-2}$ М и $0.25 \cdot 10^{-1}$ М) представлены на Рис. 6а и 6б. Видно, что для пленок с высокой концентрацией наночастиц спектры поглощения и люминесценции испытывают сильный сдвиг в красную область по сравнению с раствором и пленками с низкой концентрацией наночастиц. При этом не наблюдается увеличение ширины спектров, характерное для обобществления возбужденных состояний наночастиц [8]. Предложен механизм данного явления, основанный на взаимодействии дипольных моментов, обусловленных асимметрией ядра CdSe и оболочки ZnS [9]. Сравнение люминесценции пленок наночастиц и красителей родаминового ряда показало, что в конденсированной фазе квантовый выход люминесценции наночастиц на два порядка превосходит квантовый выход люминесценции красителя.

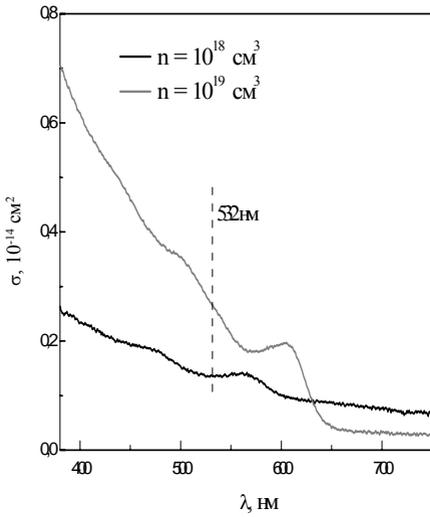


Рис. 6а. Спектры поглощения пленок наночастиц CdSe/ZnS размером 4 нм.

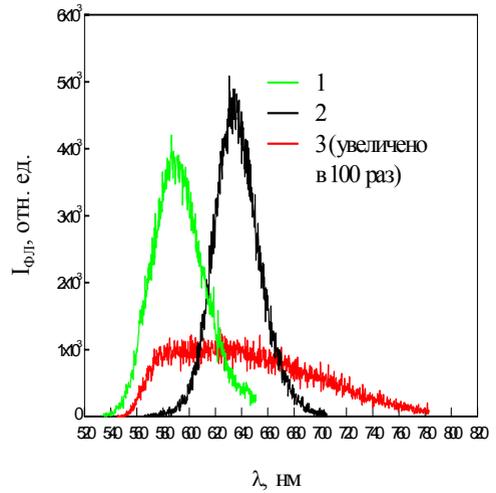


Рис. 6б. Спектры люминесценции пленок наночастиц CdSe/ZnS размером 4 нм с низкой (1) и с высокой концентрацией (2) и пленки ацетата родамина 6Ж(3)

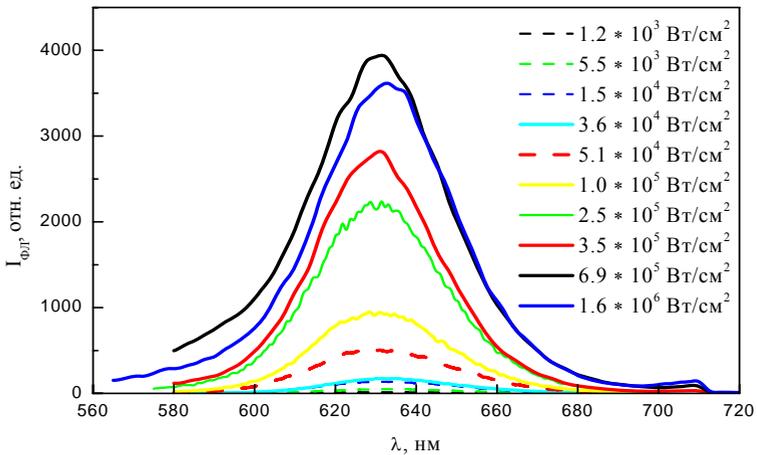


Рис. 7. Спектры люминесценции пленки с высокой концентрацией наночастиц размером 4 нм. Толщина пленки 100 нм. Возбуждение люминесценции лазерным излучением с $\lambda = 532$ нм и различными плотностями потока.

Показано, что увеличение плотности мощности возбуждающего излучения вплоть до порога разрушения пленок не приводит к изменениям положения максимумов и ширины спектров люминесценции (Рис. 7). При этом время жизни возбужденных состояний наночастиц при переходе от раствора к конденсированной фазе меняется слабо и имеет величину порядка 10^{-8} с.

Исследование фотолюминесценции пленок с высокой концентрацией наночастиц размером 3.2 нм показало, что сдвиг спектров по сравнению с раствором мал. По-видимому, это связано с более высокой симметрией наночастиц меньшего размера [9, 10] и, следовательно с меньшими значениями дипольных моментов наночастиц размером 3.2 нм.

В параграфе 4.4 приведены результаты исследования режимов воздействия мощного лазерного излучения на пленки с высокой концентрацией наночастиц методом лазерной интерферометрии. Использование данной методики позволяет контролировать лазерный нагрев пленок и их разрушение (Рис. 8). На рисунке наблюдается смещение интерференционных полос, вызванное лазерным нагревом (переход от верхнего фрагмента к среднему) и необратимым разрушением пленки (переход от среднего фрагмента к нижнему). Исследование импульсно-периодического воздействия мощного лазерного излучения ($\lambda = 532$ нм, длительность импульсов 40 нс, плотность мощности излучения до $4 \cdot 10^6$ Вт/см²) показало, что разрушение пленок происходит за счет термического испарения наночастиц. При этом

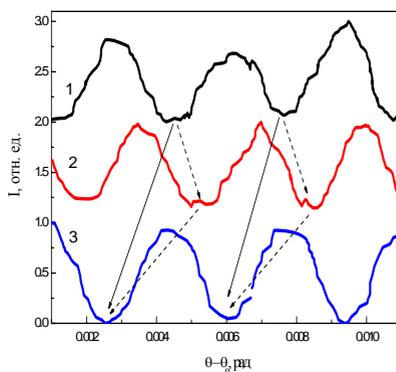


Рис. 8. Интерференция лазерного излучения ($\lambda = 510$ нм), отраженного пленкой наночастиц размером 3.2 нм при воздействии лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм, $q = 4 \cdot 10^6$ Вт/см². 1 - картина до воздействия излучения; 2 - лазерный нагрев образца (воздействие 200 импульсов); 3 - абляция пленки (воздействие 1500 импульсов).

порог разрушения пленок зависит от их толщины. Так, для пленок наночастиц размером 4 нм с толщиной менее 30 нм испарение происходит при плотностях мощности выше, чем $1 \cdot 10^7$ Вт/см².

Пятая глава («Порошковые люминофоры, активированные наночастицами CdSe/ZnS») состоит из 3 разделов, в которых приводится описание впервые разработанной методики изготовления люминесцентных дактилоскопических порошков, активированных наночастицами CdSe/ZnS размером 3.2 нм, 4 нм и 5.6 нм, а также результаты экспериментального исследования их люминесценции.

Спектры люминесценции порошков, активированных наночастицами, а также спектры растворов наночастиц представлены на Рис. 9. При переходе от растворов наночастиц к порошкам происходит сдвиг спектров люминесценции в красную область, что

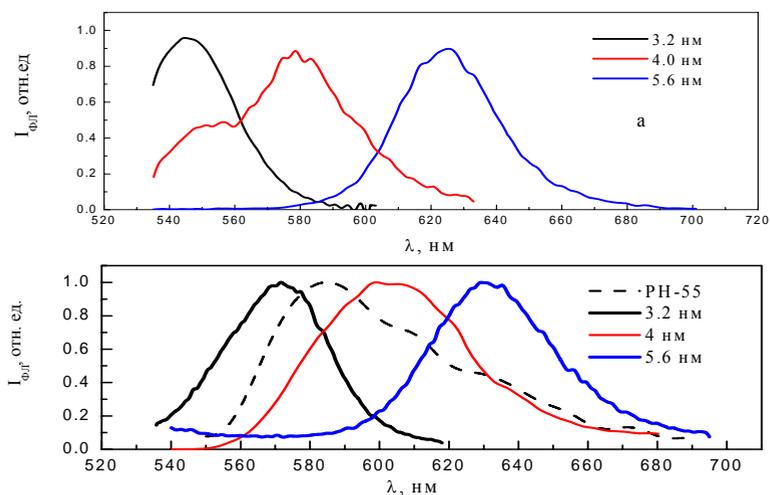


Рис. 9. Спектры люминесценции растворов наночастиц (а) и порошков, активированных наночастицами разных размеров (б). Для сравнения показана люминесценция порошка, активированного родамином РН-55

связано с формированием пленок наночастиц на поверхности частиц порошка ZnO. Сравнение люминесценции порошков, активированных наночастицами и органическими красителями родаминового ряда, показало, что интенсивность люминесценции порошков, активированных наночастицами, на два порядка больше, что согласуется с

результатами главы 4. Спектральный диапазон люминесценции порошков, активированных наночастицами CdSe/ZnS различных размеров, при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм составляет 100 нм (от 550 нм до 650 нм).

В работе были проведены исследования по выявлению скрытых следов пальцев рук при помощи разработанных порошков, активированных наночастицами CdSe/ZnS лазерно-люминесцентным методом. Были получены люминесцентные изображения отпечатков пальцев на бумаге и других поверхностях (дерево, пластик, ламинированный картон, металл). Показано, что разработанные порошки, активированные наночастицами CdSe/ZnS, перспективны для проведения различных лазерно-люминесцентных дактилоскопических исследований и экспертиз.

В заключении представлены основные результаты работы.

Основные результаты диссертации

1. Разработана методика получения пленок наночастиц CdSe/ZnS с высокими концентрациями (на уровне 10^{19} см⁻³), в которых сохраняется эффект размерного квантования.
2. Методом лазерно индуцированной люминесценции и лазерной интерферометрии проведено исследование режимов воздействия мощного лазерного излучения на пленки с высокой концентрацией наночастиц CdSe/ZnS. Показано, что пленки наночастиц CdSe/ZnS размером 4 нм толщиной менее 20 нм стабильны при воздействии импульсного лазерного излучения наносекундного диапазона с плотностью мощности до $1 \cdot 10^7$ Вт/см².
3. Показано, что при переходе от раствора наночастиц CdSe/ZnS к пленкам с высокой концентрацией наблюдается значительный сдвиг положения максимумов поглощения и люминесценции без изменения их ширины.
4. Проведено сравнение люминесцентных свойств наночастиц CdSe/ZnS и органических красителей родаминового ряда в растворе и в конденсированном состоянии. Экспериментально показано, что квантовый выход люминесценции пленок наночастиц превосходит квантовый выход люминесценции пленок красителя на два порядка.

5. При возбуждении наночастиц CdSe/ZnS на первый уровень размерного квантования в спектрах фотолюминесценции в растворе обнаружено коротковолновое крыло. Предложен механизм, согласно которому наличие крыла объясняется преимущественным возбуждением фракции наночастиц малого размера лазерным излучением.
6. Впервые проведено комплексное исследование антистоксовой люминесценции наночастиц в растворе и в конденсированном состоянии в широком диапазоне плотностей мощности возбуждающего излучения и температур. Экспериментально показано, что механизм антистоксовой люминесценции наночастиц в растворе является чисто тепловым.
7. Впервые разработаны и исследованы порошковые люминофоры на основе оксида цинка, активированные наночастицами CdSe/ZnS различных размеров. Проведено сравнение с аналогичными люминофорами, активированными органическими красителями.
8. Экспериментально показано, что разработанные порошковые люминофоры, активированные наночастицами CdSe/ZnS, могут быть эффективно использованы для проведения лазерно-люминесцентных дактилоскопических экспертиз.

Публикации по теме диссертации

1. Zaharchenko K.V., Obraztcova E.A., Mochalov K.E., Artemyev M.V., Martynov I.L., Klinov D.V., Nabiev I.R., Chistyakov A.A., Oleinikov V.A. Laser induced luminescence of CdSe/ZnS nanoparticles in the solution and in condensed phase. *Laser Physics*, Vol. 15, No8, pp. 1050 - 1053 (2005).
2. A.A. Chistyakov, I.L. Martynov, K.E. Mochalov, V.A. Oleinikov, S.V. Sizova, E.A. Ustinovich, K.V. Zaharchenko. Interaction of CdSe/ZnS Core–Shell Semiconductor Nanocrystals in Solid Thin Films. *Laser Physics*, Vol. 16, No 12, pp. 1 – 8, 2006
3. М.В. Артемьев, К.В. Захарченко, К.Е. Мочалов, И.А. Мурадян, В.А. Олейников, А.А. Чистяков. Лазерно индуцированная люминесценция наночастиц CdSe/ZnS в растворе и конденсированной фазе. Международная конференция “Лазерная физика и применения лазеров”, тезисы докладов. Институт физики им. Б.И. Степанова, 2003, II-33у.
4. К.В. Захарченко, Д.В. Клинов, И.Л. Мартынов, К.Е. Мочалов, В.А. Олейников, А.А. Чистяков. Лазерно индуцированная люминесценция тонких пленок наноча-

- стиц CdSe/ZnS. Конференция “Фундаментальные проблемы оптики - 2004”, сборник трудов, с. 91 С.-Пб., 2004
5. М.В. Артемьев, К.В. Захарченко, Д.В. Клинов, И.Л. Мартынов, И.Р. Набиев, В.А. Олейников, А.А. Чистяков. Люминофоры на основе наночастиц CdSe/ZnS для задач дактилоскопии. - в сб. Материалы VII Всероссийской конференции “Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем”, с. 250. Москва, 2005
 6. М.В. Артемьев, С.В. Дайнеко, К.В. Захарченко, И.Л. Мартынов, В.А. Олейников, С.В. Сизова, А.А. Чистяков. Лазерно индуцированные фотопроцессы в пленках и растворах наночастиц CdSe/ZnS. Сборник трудов IV Международной конференции “Фундаментальные проблемы оптики” ФПО-2006, с. 81. С.-Пб., 2006.
 7. М.В. Артемьев, С.В. Дайнеко, К.В. Захарченко, И.Л. Мартынов, В.А. Олейников, А.А. Чистяков. Фотопроцессы в растворах и пленках наночастиц CdSe/ZnS, инициированные лазерным излучением. Лазерная физика и оптические технологии: материалы VI Международной конференции. Часть 1, с. 224. Гродно: ГрГУ, 2006.
 8. М.В. Артемьев, К.В. Захарченко, Д.В. Клинов, И.Л. Мартынов, И.Р. Набиев, В.А. Олейников, А.А. Чистяков. Исследование конденсатов наночастиц CdSe/ZnS оптическими методами. - в сб. трудов VII Всероссийской конференции “Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем”, с. 136. Москва, 2006
 9. К.В. Захарченко, В.А. Караванский, К.Е. Мочалов, В.А. Олейников, А.А. Чистяков, Л.Я. Краснобаев. Фотофизические свойства полупроводниковых наночастиц и нанокompозитов. Научная сессия МИФИ-2004, сборник трудов, том 3, с. 192. Москва, 2004.
 10. М.В. Артемьев, К.В. Захарченко, Д.В. Клинов, И.Л. Мартынов, К.Е. Мочалов, И.Р. Набиев, Е.А. Образцова, В.А. Олейников, А.А. Чистяков. О возможности фазовых переходов в конденсатах наночастиц CdSe/ZnS. Научная сессия МИФИ-2005, сборник трудов, том 4, с. 193. Москва, 2005.
 11. М.В. Артемьев, С.В. Дайнеко, К.В. Захарченко, Д.В. Клинов, И.Л. Мартынов, К.Е. Мочалов, И.Р. Набиев, В.А. Олейников, А.А. Чистяков. Исследование тонких пленок наночастиц CdSe/ZnS оптическими методами. - Научная сессия МИФИ-2006, сборник научных трудов, том 4, с. 201. Москва, 2006.

Список использованной литературы

1. Л.Е. Воробьев, Е.Л. Ивченко, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгин. Оптические свойства наноструктур. С.-Пб.: Наука. 2001
2. A. Sukhanova, J. Devy, L. Venteo, H. Kaplan, M. Artemyev, V. Oleinikov, D. Klimov, M. Pluot, J.H.M. Cohen, I. Nabiev. Biocompatible fluorescent nanocrystals for immunolabeling of membrane proteins and cells. – *Anal. Biochem.*, Vol. 324, No1, 60-67, 2004.
3. M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. Paul Alivisatos. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science*, Vol. 281, p. 2013, 1998.
4. Victor I. Klimov. Nanocrystal Quantum Dots. From fundamental photophysics to multicolor lasing. *Los Alamos Science* No 28, 2003.
5. A.H. Mueller, M.A. Petruska, M. Achermann, D.J. Werder, E.A. Akhador, D.D. Kole-ske, M.A. Hoffbauer, V.I. Klimov. Multicolor Light-Emitting Diodes Based on Semi-conductor Nanocrystals Encapsulated in GaN Charge Injection Layers. *Nano Lett.*, Vol. 5, No 6, pp. 1039 -1044, 2005
6. Yu.P. Rakovich, S.A. Filonovich, M.J. Gomes, J.F. Donegan, D.V. Nalapin, A.L. Rogach, and A. Eychmüller Anti-Stokes Photoluminescence in II-VI colloidal nanocrystals. *Phys. stat. sol. (b)* 229, No. 1, pp. 449-452, 2002.
7. H. Htoon, P. J. Cox, V. Klimov. Structure of Excited-State Transitions of Individual Semiconductor Nanocrystals Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, No 18, 2004.
8. M. V. Artemyev, U. Woggon, H. Jaschinski, L. I. Gurinovich, S. V. Gaponenko. Spec-troscopic Study of Electronic States in an Ensemble of Close-Packed CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, pp. 11617-11621, 2000.
9. S.A. Blanton, R.L. Leheny, M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest. Dielectric Dispersion Measurements of CdSe Nanocrystal Colloids: Observation of a Permanent Dipole Moment *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, No 5, 1997
10. E. Rabani. Structure and electrostatic properties of passivated CdSe nanocrystals. *J. of Chem. Phys.*, Vol. 115, No 3, 2001.