

На правах рукописи

СМИРНОВ Антон Андреевич

**ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ
В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ**

01.04.21 – лазерная физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук» (г. Нижний Новгород).

Научный руководитель: Битюрин Никита Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук»

Официальные оппоненты: Свиридов Александр Петрович, доктор физико-математических наук, Институт фотонных технологий Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, г. Троицк

Шорохов Александр Сергеевич, кандидат физико-математических наук, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится " __ " _____ 2021 г. в __ на заседании диссертационного совета Д 002.069.02 в Институте прикладной физики РАН (603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ipfran.ru Федерального исследовательского центра Институт прикладной физики Российской академии наук.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



Э. Б. Абубакиров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Нанокompозитные оптические материалы на основе полимерных матриц с наноразмерными включениями обладают набором особенных свойств, что делает перспективным их использование в фотонике, электронике и биомедицине. Например, нанокompозиты с частицами благородных металлов могут найти применение в создании искусственных биосовместимых тканей [1]. Полимеры с магнитными наночастицами рассматриваются в качестве материалов для оптических элементов, управляемых внешним магнитным полем [2]. Возможные приложения люминесцентных нанокompозитных систем включают изготовление новых типов источников излучения, случайные лазеры, люминесцентную термометрию [3]. Методы изготовления устройств на основе композитных полимерных материалов могут внедряться в производство гибких прозрачных электронных компонентов, в частности, дисплеев и других систем интерфейса [4]. Возможны также применения гибридных органико-неорганических материалов в качестве сенсоров, например, газовых, ультрафиолетового (УФ) излучения, влажности и т.п. [5].

Полупроводниковые наночастицы (квантовые точки) интересны с точки зрения люминесцентных свойств. При этом спектр фотолюминесценции квантовых точек зависит от их состава, размеров и формы, что дает возможность получения практически любого излучения в видимом диапазоне в результате «настройки» этих параметров [6,7]. В частности, наиболее изученные наночастицы халькогенидов металлов (ZnS, CdSe, CdS, ...) рассматриваются для применения в изготовлении светодиодов на квантовых точках [8, 9], в фотовольтаических устройствах [10], исследованиях биологических объектов [11].

Основной способ изготовления наночастиц – синтез в растворе с применением стабилизатора [12, 13]. Другие возможные способы также включают рост частиц в стеклах, золь-гель синтез в пористых матрицах, самоорганизацию наночастиц на кристаллической подложке в результате осаждения из газовой фазы или молекулярно-лучевой эпитаксии, синтез с применением оптического излучения, в том числе, лазерная абляция в жидкости [14–16]. Имеются два основных подхода к изготовлению твердых нанокompозитных материалов, представляющих собой полимер с наночастицами, находящимися внутри него [17]. Первый (*ex-situ*) – это отдельно синтез наночастиц с последующим внедрением в раствор или расплав полимера или же в мономер для последующей полимеризации. Второй (*in-situ*) – это рост наночастиц прямо внутри полимерной матрицы в результате термического или фотохимического разложения прекурсора.

Именно использование фоточувствительных соединений в качестве прекурсоров для наночастиц позволяет производить пространственно-

селективное структурирование материала. Чаще всего изготовление метаматериалов и метаповерхностей с пространственными масштабами изменения состава менее длины волны видимого света предполагает использование трудоемких технологий роста гетероструктур. Однако под воздействием оптического излучения неорганические наночастицы могут быть созданы прямо внутри полимерной матрицы. Такие материалы называют фотоиндуцированными нанокompозитами [18]. Специально подобранные прекурсоры под действием света распадаются с последующим формированием из продуктов распада наночастиц.

Фотоиндуцированные нанокompозитные материалы, содержащие металлические (плазмонные) наночастицы, изучаются уже достаточно давно. Например, наиболее известным фоточувствительным прекурсором для наночастиц золота является золотохлористоводородная кислота HAuCl_4 [19]. Формирование наночастиц золота в пленках ПММА / HAuCl_4 под действием УФ излучения и последующего термического отжига наблюдалось в работе [20]. Способы изготовления фотоиндуцированных материалов с полупроводниковыми наночастицами (квантовыми точками) стали исследоваться сравнительно недавно. Методы создания полупроводниковых наночастиц внутри полимера путем воздействия на материал оптического излучения в настоящий момент разработаны и изучены недостаточно. Для технологий изготовления дисплеев на квантовых точках необходимо создавать в определенной области материала люминесцентные объекты с различным спектром. Это в дальнейшем позволит производить RGB матрицы методами «лазерного письма», используя соответствующие параметры лазерного излучения. При этом создаваемые наночастицы могут использоваться для преобразования спектра излучения [21, 22], в том числе и как люминофоры, которые в сочетании с синими микросветодиодами дают весь видимый спектр излучения [23]. Например, целью проектов коллектива под руководством проф. F. Antolini (см., например, проекты <http://www.lamp-project.eu/>, <https://www.miledi-h2020.eu/>) является создание электролюминесцентных устройств на основе сформированных лазерным излучением квантовых точек внутри проводящих полимеров. Лазерные методы создания нанокompозитных материалов представляются альтернативой традиционным методам, таким, как фотолитография и струйная печать [24].

Важнейшим этапом изготовления фотоиндуцированных нанокompозитов является правильный подбор исходных материалов – полимерных матриц и прекурсоров. Для применений таких материалов в изготовлении оптических устройств важна их прозрачность, то есть среда не должна рассеивать свет [25]. Для получения нанокompозитов с хорошими оптическими свойствами крайне желательна растворимость прекурсора в полимерной матрице, то есть исходный материал должен представлять собой твердый раствор фоточувствительного соединения в полимере. Следующей задачей становится подбор способов оптического воздействия на эти материалы с целью получения про-

странственно-неоднородных структур, обладающих новыми свойствами. Механизмы фотоиндуцированного формирования наночастиц в таких системах до конца не ясны и требуют детального исследования. Понимание процессов, происходящих внутри материала при его облучении, позволит в дальнейшем получать фотоиндуцированные наноматериалы с необходимыми оптическими свойствами за счет правильного подбора параметров оптического и термического воздействия. Также это важно для создания более сложных фотоиндуцированных материалов, например, таких, в которых внутри полимерной матрицы под воздействием УФ излучения могут создаваться наночастицы нескольких различных типов.

Следует отметить, что важная особенность рассматриваемых в работе нанокompозитных материалов и процессов их формирования - их объемный характер. В таких системах зарождение и рост наночастиц происходит внутри полимерной матрицы, а не на поверхности подложки, как, например, в случае струйной печати структур из наночастиц [26], нанесения наночастиц с помощью шаблона [27], или же при осаждении из газовой фазы и молекулярно-лучевой эпитаксии. При создании наноструктур внутри полимерной матрицы *in-situ* сама эта матрица, во-первых, изолирует наночастицы друг от друга, то есть является своего рода стабилизатором, а во-вторых, изолирует их от окружающей среды, тем самым увеличивая стабильность получаемых структур.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является изучение процессов формирования полупроводниковых наночастиц в полимерных матрицах под воздействием оптического излучения. Для этого решаются следующие задачи:

1. Подбор материалов, подходящих для изготовления фотоиндуцированных нанокompозитов. В качестве исходных материалов для фотоиндуцированных нанокompозитов рассматриваются как растворимые, так и нерастворимые однокомпонентные прекурсоры для наночастиц CdS в матрице полиметилметакрилата (ПММА).

2. Подбор режимов оптического воздействия на исследуемые материалы. Рассматривается применение лазерных УФ источников излучения, а также применения новых источников непрерывного излучения в ближнем УФ диапазоне, таких, как мощные УФ светодиоды.

3. Исследование оптических свойств получаемых материалов методами спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесцентной спектроскопии. Оптические свойства материала позволяют косвенным образом подтвердить формирование фотоиндуцированного нанокompозита, то есть наличие полупроводниковых наночастиц внутри полимерной матрицы. Наиболее прямое доказательство роста наночастиц внутри полимера проводится методами просвечивающей электронной микроскопии.

4. Исследование кинетики формирования нанокомпозита для различных условий УФ воздействия на материал. Это позволит определить роль термического и фотохимического эффектов в модификации материала и сделать выводы о механизмах формирования наночастиц в полимерной матрице.

5. Интерпретация полученных результатов с точки зрения теоретических моделей роста наночастиц.

6. Исследование возможности лазерного структурирования материала с целью создания в полимере микроразмерных люминесцентных областей.

Научная новизна

Соединения на основе дитиолатов традиционно используются для получения наночастиц сульфидов металлов. Тем не менее, в данной работе впервые рассмотрено лазерное воздействие на материалы ПММА/Cd(C₁₂H₂₅S)₂, полученные именно методом объемной полимеризации. Полученные результаты сопоставлены с результатами лазерного воздействия на порошок Cd(C₁₂H₂₅S)₂.

Подобрано соединение, подходящее для использования в качестве растворимого в полимере (ПММА) прекурсора для фотоиндуцированного формирования частиц CdS – циклический дитиолат кадмия бис(1,1,5,5-тетраэтил-2,4-дитиобиурето) кадмий(II) [Cd(N(SCNEt₂)₂)₂] (TEDBCd). Ранее это соединение использовалось для чисто термического синтеза наночастиц. В работе показано, что под воздействием ультрафиолетового излучения возможно формирование наночастиц CdS внутри полимерной матрицы ПММА с растворенным в ней соединением TEDBCd.

Рассмотрено применение светодиодных источников УФ излучения с центральной длиной волны 365 нм для исследования фотохимических процессов в твердом теле (в полимере). Разработана методика эксперимента, позволяющая реализовывать УФ-индуцированный рост наночастиц в полимерной матрице при заданной температуре с одновременным измерением спектров оптического поглощения исследуемого материала с использованием белого светодиода.

Изучена кинетика формирования полупроводниковых нанокластеров внутри полимера. Показано, что фотоиндуцированный процесс роста наночастиц не является термическим, как это предполагается в ряде зарубежных работ. Более того, чисто термический нагрев исходного материала ниже температуры разрушения полимерной матрицы не приводит к его модификации.

Теоретически рассмотрено разрушение прекурсора и рост наночастиц при УФ облучении материала. Разработана теоретическая модель, позволяющая объяснить наблюдаемые в эксперименте особенности кинетики фотоиндуцированного роста наночастиц CdS.

Продемонстрированы возможности лазерного структурирования таких материалов, в том числе, с использованием маски в виде монослоя полимерных микросфер.

Рассмотрены теоретические модели роста наночастиц в ограниченной области материала под действием сфокусированного лазерного излучения. Кроме этого, исследован вопрос о термоиндуцированном распаде прекурсора вблизи металлической наночастицы, что важно для создания сложных экситон-плазмонных нанокомпозитов с близким расположением подсистем, либо для задач фотоиндуцированного роста наночастиц типа «ядро-оболочка».

Впервые исследовано воздействие УФ излучения на полимерные материалы, содержащие одновременно прекурсоры как для формирования полупроводниковых наночастиц CdS, так и для металлических наночастиц золота. Результаты этих исследований являются предварительными, поэтому они не входят в основное содержание работы, а приведены в приложении.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы связана с перспективами использования полученных результатов для трехмерного структурирования материала оптическими методами. Исследуемые материалы и методы работы с ними представляют интерес, в первую очередь, для изготовления оптических и оптоэлектронных устройств, светоизлучающих микросистем, прозрачной электроники.

Методологическая значимость исследования заключается в разработанных подходах к изучению прозрачных фотоиндуцированных нанокомпозитов. В частности, это методика создания фотоиндуцированных нанокомпозитов с одновременным контролем температуры образца и наблюдением за его оптическими свойствами, которая может быть распространена и на другие подобные материалы. По результатам этой работы был получен патент [11 А].

Лазерное УФ воздействие на материал применено для создания люминесцентных микроструктур. Такие структуры могут быть сформированы как в результате прямой лазерной записи, так и при облучении через маску. В частности, применение маски из прозрачных диэлектрических микросфер позволяет создавать периодические массивы люминесцирующих микроразмерных областей. Параметры лазерного излучения могут быть подобраны так, чтобы полимерная матрица не повреждалась при таком воздействии, а модификация материала заключалась в локальном создании в нем полупроводниковых наночастиц и, как следствие, формировании люминесцентных свойств.

Фундаментальная ценность работы заключается в выявлении механизмов формирования исследуемых нанокомпозитов, определении роли термического и фотохимического процессов в росте наночастиц, теоретическом описании наблюдаемых эффектов. В настоящее время в данной области до сих пор нет ясного понимания процессов, происходящих при фотоиндуцированном

структурировании полимерных материалов. Проведенные в работе исследования дают представление об этих процессах и могут в дальнейшем обосновать выбор материалов и параметров оптического излучения для изготовления подобных и более сложных наноструктурированных материалов.

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались на конференциях: XXIV симпозиум «Нанопфизика и нанозлектроника», 10–13 марта 2020 г., Нижний Новгород; 11th International conference on photo-excited processes and applications – ICPEPA 11, September 10–14, 2018, Vilnius, Lithuania; LPHYS'17, 6th annual International Laser Physics Workshop (Kazan, July 17-21, 2017); 10-th International Conference on Photoexcited Processes and Applications, August 29 – September 2, 2016, Brasov, Romania; International Symposium FLAMN-19 “Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies” 30.06.2019 – 04.07.2019 St. Petersburg, Russia; Saratov Fall Meeting 2015, 22.09.2015 – 25.09.2015, Saratov, Russia; XXI Нижегородская сессия молодых ученых, 17.05.2016 – 20.05.2016. Естественные, математические науки; XX Нижегородская сессия молодых ученых, 19.05.2015 – 22.05.2015. Естественные, математические науки.

Результаты работы представлены в 23 печатных работах, из которых 10 публикаций в рецензируемых журналах [1А–10А], один патент РФ [11А], а также 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях [12А–23А].

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, приложения, заключения, списка публикаций по теме исследования, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 121 страницу, включая 83 рисунка, 3 таблицы. Список литературы содержит 118 источников.

Личный вклад автора

Представленные в диссертации результаты были получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Эксперименты по УФ воздействию на материалы и исследованию их оптических свойств, а также по лазерной модификации материалов ПММА/ТЕДВРСd спланированы и проведены автором лично. Постановка эксперимента и полученные результаты обсуждались с Н.М. Битюриным и А.В. Афанасьевым. Исследования методом сканирующей конфокальной микроскопии были проведены в ФГБОУ ВО "ПИМУ" автором совместно с В.В. Елагиным. Теоретическая модель фотоиндуцированного роста наночастиц CdS в исследуемых нанокompозитах разрабатывалась совместно с Н.М. Битюриным. Теоретическое рассмотрение задач

локализованного лазеро-индуцированного роста наночастиц проводилось совместно с Н.М. Битюриным, А.В. Пикулиным и Н.В. Сапоговой. Автор участвовал в построении моделей, а также выполнял расчеты.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При воздействии 15-наносекундных лазерных импульсов 4-й гармоники Nd:YAG лазера с плотностью энергии от 150 мДж/см^2 до 300 мДж/см^2 на материал, состоящий из полимерной матрицы полиметилметакрилата (ПММА) с добавленным в нее нерастворимым прекурсором наночастиц CdS ($\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$), он приобретает люминесцентные свойства, зависящие от плотности энергии. При малых значениях плотности энергии в импульсе люминесценция соответствует образованию наночастиц в зернах прекурсора внутри матрицы. С увеличением плотности энергии спектр смещается в коротковолновую область, что соответствует влиянию полимерной матрицы

2. Материал ПММА/[$\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNET}_2)_2)_2$] (TEDBCd) является прозрачной фоточувствительной средой, представляющей собой твердый раствор прекурсора в полимерной матрице. Ультрафиолетовое (УФ) воздействие на такой материал приводит к распаду прекурсора и формированию наночастиц CdS в облучаемых областях. Экстинкция нанокомпозита в диапазоне 370–700 нм, получаемого при УФ воздействии на длине волны 365 нм с интенсивностью до 400 мВт/см^2 на образец ПММА/ TEDBCd, зависит от температуры материала во время воздействия, а при фиксированной температуре – от УФ экспозиции.

3. Теоретическая модель гетерогенного роста наночастиц CdS внутри полимера объясняет экспериментально наблюдаемую кинетику оптического поглощения пленки ПММА/ TEDBCd при облучении на длине волны 365 нм с интенсивностью до 400 мВт/см^2 и дозой облучения до 1.5 кДж/см^2 в диапазоне температур 90–110 °С. При этом предполагается, что лимитирующей стадией процесса является фотохимический распад прекурсора, с квантовым выходом, зависящим от температуры, а также учитывается влияние размеров наночастиц на их оптические свойства.

4. Формирование в пленках ПММА/ TEDBCd люминесцентных микроструктур может быть реализовано с помощью импульсного лазерного излучения третьей гармоники Nd:YAG лазера (длина волны 355 нм) как методами прямой лазерной записи, так и с помощью масок, например, нанесенного на поверхность материала монослоя прозрачных диэлектрических микросфер. Применение микрошариков из полистирола диаметром 10 мкм позволяет создавать в образце периодические люминесцентные структуры. При плотности лазерной энергии около порога абляции вблизи дна шариков формируются люминесцентные джеты – высококонтрастные люминесцентные области размером несколько микрон.

5. При локальном инициировании образования наночастиц в фотоиндуцированных нанокompозитах процесс их формирования может оказаться нелокальным в силу диффузионного механизма их роста. Одним из механизмов локализации является захват диффундирующих продуктов распада прекурсора уже образованными частицами. Локальное инициирование может быть осуществлено как путем воздействия сфокусированным лазерным пучком, так и с использованием лазерного нагрева металлических частиц, внедренных в полимерную матрицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрена актуальность исследования, формулируются цели и задачи работы, краткое содержание, научная новизна и практическая ценность, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также сделан обзор литературы по тематике работы.

В **первой главе** исследуются возможности фотоиндуцированного формирования нанокompозитов на основе полимерной матрицы ПММА с добавлением нерастворимого прекурсора $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, а также растворимого прекурсора TEDBCd. Основные результаты представлены в работах [1А, 2А, 18А, 21А, 22А, 23А].

В **разделе 1.1** изучается лазерное УФ воздействие на полимер (ПММА) с добавленным в него нерастворимым соединением кадмия. Эти материалы традиционно использовались для получения фотоиндуцированных наночастиц CdS.

В работе исследовано воздействие наносекундных лазерных импульсов на длине волны 266 нм (4-я гармоника Nd:YAG лазера) как на чистый порошок прекурсора $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, так и на композитный материал ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, полученный в результате объемной полимеризации. Такое воздействие приводит к появлению в образце люминесцирующих областей, что может соответствовать формированию частиц сульфида кадмия в области УФ воздействия. Максимум спектра фотолюминесценции (ФЛ) облученного лазером порошка $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ соответствует длине волны 600–615 нм. Вид спектра ФЛ образца ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ после лазерного воздействия зависит от плотности энергии лазерных импульсов (рис. 1). Воздействие импульсами с плотностью энергии 150 мДж/см² приводит к появлению ФЛ с максимумом на 600 нм, что, вероятно, соответствует модификации самого прекурсора внутри гранул, как он распределен внутри полимера. При увеличении энергии импульсов (190 мДж/см²) возрастание сигнала ФЛ можно наблюдать не только на 600 нм, но и вблизи 475–500 нм. При дальнейшем увеличении интенсивности воздействия (290 мДж/см²), основной рост ФЛ будет именно с максимумом на 500 нм, тогда как пик ФЛ на 600 нм довольно быстро насыщается.

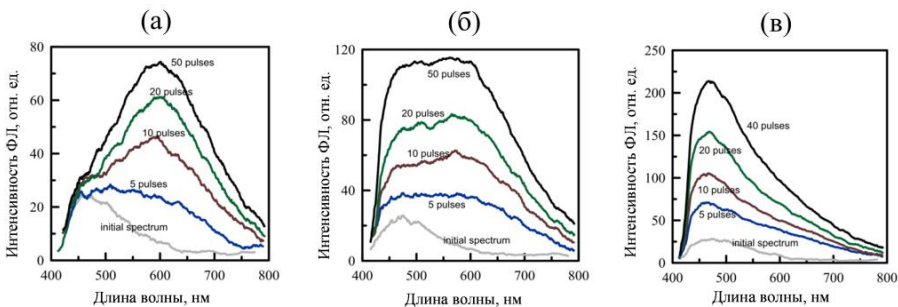


Рис. 1. Изменение спектра ФЛ образцов ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ с массовым содержанием прекурсора 1 % при воздействии лазерными импульсами на длине волны 266 нм. Плотность потока энергии: (а) 150 мДж/см², (б) 190 мДж/см², (в) 290 мДж/см². Количество импульсов указано около каждого спектра. ФЛ возбуждается на длине волны 405 нм

Исследования модифицированной области материала ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ методами конфокальной люминесцентной микроскопии указывают на плохую растворимость прекурсора в матрице: видно, что люминесцируют области размером несколько микрон (рис. 2).

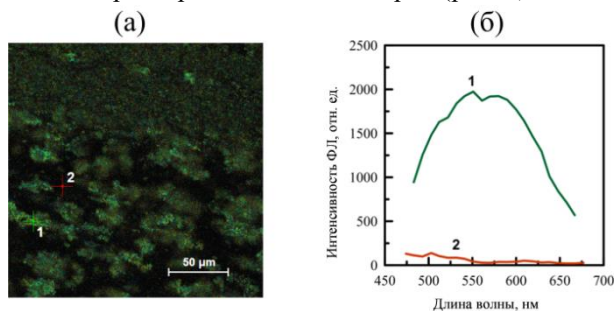


Рис. 2. Флуоресцентная микрофотография облученной области образца ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ (1 масс. % прекурсора) (а) и спектры ФЛ в точках 1 и 2 изображения (б)

В разделе 1.2 рассмотрены возможности УФ-индуцированной модификации ПММА с внедренным в него растворимым соединением – циклическим дитиолатом кадмия TEDBCd. Для воздействия на данный материал применяются как лазерные источники (Nd:YAG лазер на третьей (355 нм) и четвертой (266 нм) гармонике), так и непрерывные светодиодные источники (365 нм).

Воздействие на длине волны 266 нм сильно поглощается пленкой и приводит к повреждению матрицы. Воздействие на длине волны 355 нм подходит для модификации материала. Непрерывное облучение образца с помощью УФ светодиода с центральной длиной волны 365 нм приводит к изменению окраски материала и приобретению им новых люминесцентных свойств.

На рис. 3 приведены изображения облученной с помощью светодиода области материала, полученные методами люминесцентной микроскопии, а также спектры ФЛ, снятые в разных точках образца.

Полученные результаты показывают, что растворимое в ПММА соединение TEDBCd может быть использовано в качестве прекурсора для фотоиндуцированной модификации материала с целью создания в нем люминесцентных областей.

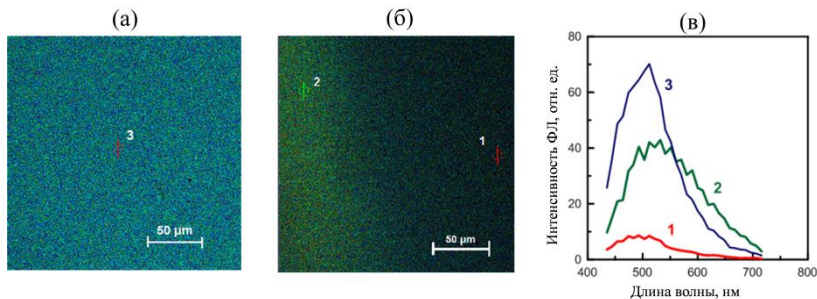


Рис. 3. (а-б) Флуоресцентные микрофотографии пленки ПММА/TEDBCd с массовым содержанием кадмиевого прекурсора 2.5%. (а): Область, облученная с помощью УФ светодиода. (б): Граница облученной и необлученной областей. (в): Спектры фотолюминесценции при возбуждении на длине волны 405 нм, снятые из различных точек образца 1–3, указанных на микрофотографиях

Во второй главе детально исследуются фотоиндуцированные процессы формирования наночастиц CdS в матрице ПММА/TEDBCd. Для этого проведены дополнительные эксперименты по воздействию УФ-излучения на образец ПММА/TEDBCd. При этом исследовались зависимости приобретаемых оптических свойств материала от параметров УФ облучения.

Результаты главы 2 представлены в работах [3А, 5А, 9А, 10А, 11А, 12А, 13А, 15А, 20А, 21А].

В разделе 2.1 представлено исследование кинетики роста оптического поглощения пленки ПММА/TEDBCd при воздействии УФ излучения при различных условиях эксперимента. Для этого была разработана специальная установка, позволяющая производить УФ облучение образца при постоянной поддерживаемой температуре. Схема установки изображена на рис. 4. В качестве источника УФ использовался светодиод NVSU233A (Nichia, Япония) с номинальной оптической мощностью 1 Вт при токе 1 А, излучающий свет вблизи длины волны 365 нм. В ходе эксперимента измерялось оптическое поглощение пленки на длине волны 405 нм. Для этого луч лазерного диода (405 нм) проходил через облучаемую область образца, далее регистрировался фотодиодом. Для данного эксперимента по кинетике фотоиндуцированного формирования наночастиц CdS использовались пленки ПММА/TEDBCd толщиной примерно 200 мкм с массовым содержанием прекурсора 5%.

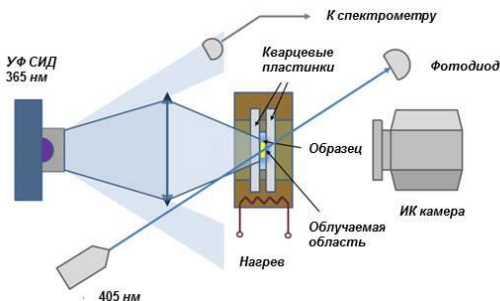


Рис. 4. Схема эксперимента по измерению зависимости наведенного поглощения от УФ-экспозиции

На рис. 5 показаны полученные зависимости оптической плотности пленки на 405 нм от экспозиции для различных значений температуры термостата: 90 °С, 100 °С, 110 °С. Эксперимент проводился для двух значений средней интенсивности УФ излучения: 400 мВт/см² и 230 мВт/см². Получено, что при заданной температуре и различных интенсивностях УФ воздействия результат определяется дозой облучения (экспозицией), то есть оптическое поглощение материала зависит от интенсивности как функция произведения $I t$, где I – интенсивность, а t – время УФ воздействия. Увеличение температуры образца приводит к увеличению оптического поглощения в результате воздействия с той же экспозицией. Рост оптического поглощения материала на выбранной длине волны происходит с задержкой относительно начала процесса УФ облучения. Этот временной интервал может быть связан с начальным этапом роста наночастиц, когда они прозрачны на данной длине волны.

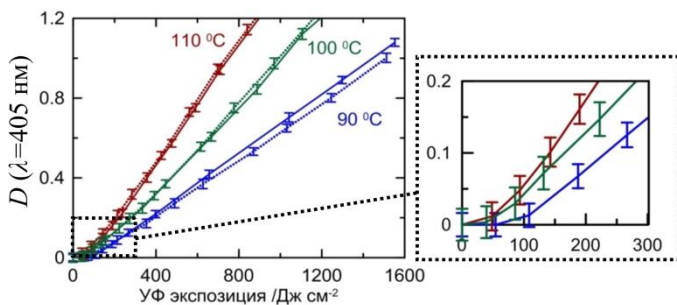


Рис. 5. Оптическая плотность пленки ПММА/TEDBCd с массовой долей прекурсора 5% на длине волны 405 нм в зависимости от УФ-экспозиции. Представлены измерения для различных температур и для двух значений интенсивности: 400 мВт/см² (сплошные линии) и 230 мВт/см² (пунктирные линии). Дополнительно приведено увеличенное изображение при малых значениях экспозиции

В разделе 2.2 представлены результаты изучения нанокompозитных материалов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Такие исследования позволяют установить характерные размеры и кристаллическую структуру сформированных в процессе УФ воздействия наночастиц.

На рис. 6 приведены полученные изображения наночастиц CdS, сформированных в пленках ПММА/TEDBCd с массовой долей прекурсора 5%. Для наиболее крупных частиц можно также получить микрофотографии высокого разрешения (рис. 6б). Измеренные расстояния между плоскостями кристаллической решетки в них оказались равны 0.36 и 0.32 нм, что соответствует плоскостям (100) и (101) гексагональной решетки сульфида кадмия.

В разделе 2.3 представлена методика, разработанная для исследования оптических свойств прозрачных материалов в процессе фотохимической реакции (in-situ). В качестве источника УФ излучения для модификации материала используется мощный УФ светодиод, а в качестве источника широкополосного излучения для спектральных измерений - белый светодиод. Спектр проходящего при измерениях через образец света регистрируется спектрометром. В результате появляется возможность проводить измерения оптического поглощения в диапазоне 370-700 нм, оставляя исследуемый образец на месте, т.е. не вынимая его из нагревателя. Это увеличивает корректность эксперимента, что особенно важно при изучении фотоиндуцированных процессов при повышенной температуре, а также исключает погрешности, вызванные неточной установкой образца в систему для облучения, так как измерения производятся всегда в одном и том же месте. Получаемые наборы спектров в разные моменты времени важны для понимания механизмов формирования фотоиндуцированных сред и построения теоретических моделей роста наночастиц в полимерных матрицах. Данные, полученные в процессе УФ модификации образцов ПММА/TEDBCd, позволяют в некоторых приближениях найти распределение формирующихся в материале полупроводниковых наночастиц по размерам.

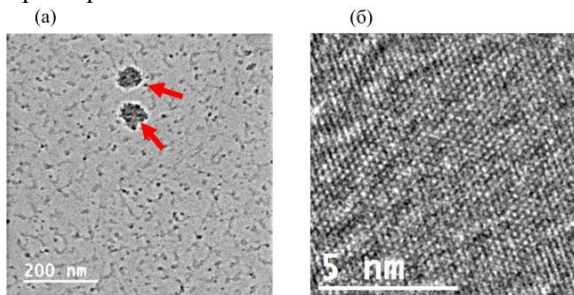


Рис. 6. (а) ПЭМ микрофотография тонкой пленки ПММА/TEDBCd с массовой долей прекурсора 5% после УФ воздействия с экспозицией 2.3 кДж/см² (2 часа, 320 мВт/см²) при температуре 110 °С. Стрелками обозначены скопления наночастиц. (б) ПЭМ микрофотография высокого разрешения частиц CdS

В третьей главе разработана теоретическая модель формирования полупроводниковых наночастиц CdS в полимерной матрице с растворимым прекурсором под воздействием УФ излучения. Результаты, представленные в главе 3, опубликованы в работах [4А, 12А, 13А, 14А].

В разделе 3.1 представлено описание применяемой модели, приведены основные уравнения и используемые приближения. Процессы, рассмотренные в используемой модели, схематично изображены на рис. 7. При поглощении молекулой прекурсора A кванта света происходит ее распад с некоторой вероятностью η_A . В результате образуется «мономер» B – составляющий элемент растущих нанокластеров (в нашем случае мономер – это пара атомов Cd-S). Формирование частиц происходит вблизи уже имеющихся в материале центров конденсации B_0 , а рост кластеров – за счет захвата мономеров ($B + B_n \rightarrow B_{n+1}$). Таким образом, рассмотрен именно гетерогенный механизм роста частиц. Слагаемое, отвечающее гомогенной нуклеации кластеров (пропорциональное B^2), не учитывается. Кроме того, предполагается, что пространственные масштабы изменения концентраций веществ существенно больше диффузионной длины «мономера». Наконец, считается, что лимитирующей стадией процесса модификации материала является распад прекурсора, при этом для

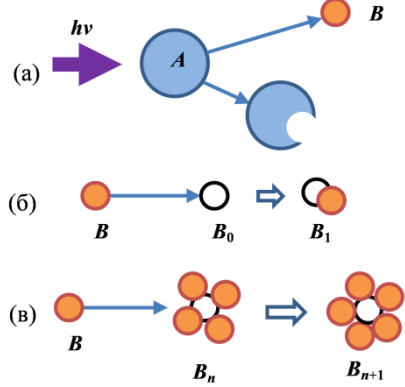


Рис. 7. Иллюстрация процессов, рассмотренных в теоретической модели: (а) - распад молекул прекурсора, (б) - гетерогенная нуклеация кластеров, (в) - рост кластеров в результате присоединения «мономеров»

концентрации «мономеров» может быть применено квазистационарное приближение. С учетом используемых приближений рассматриваемая задача может быть сведена к зависимости от экспозиции $E = \int I dt$, где I – интенсивность УФ излучения в данной точке материала [28]. Такая зависимость соответствует экспериментально наблюдаемой в главе 2.

В разделе 3.2 обсуждается распределение формируемых нанокластеров по размерам. Выражение для энергии первого возбужденного состояния в сферической квантовой точке имеет вид [29]

$$E = E_{g_0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R}. \quad (1)$$

Отсюда определяется минимальный размер частицы R^* , поглощающей свет на заданной длине волны λ^* . Частицы, радиус которых меньше R^* , прозрачны на этой длине волны. Оптическое поглощение частиц, радиус которых больше R^* , в приближении $R^* \ll \lambda^*$ выражается следующим образом [30]:

$$\sigma = \frac{18\pi}{\lambda^*} V \frac{n_m \epsilon'' \epsilon_m}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2}, \quad (2)$$

где V – объем частицы n_m и ϵ_m – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость матрицы, ϵ' и ϵ'' – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости объемного полупроводника. Далее получено выражение для зависимости B_n (концентрация кластеров, состоящих из n мономеров) от экспозиции. Введем параметр

$$\mu = \frac{K_{BB}}{6K_{0,1}n^{*2/3}}, \quad (3)$$

где K_{BB} – константа реакции соединения двух мономеров в димер, K_{01} – константа реакции присоединения мономера к центру конденсации, n^* – минимальное число мономеров в кластере, поглощающем длину волны действующего на материал УФ излучения. Можно выделить два предельных случая, в которых задача может быть решена дальше аналитически. При $\mu \ll 1$ распределение кластеров по размерам на заданной глубине в материале близко к монодисперсному. При $\mu \gg 1$ в любой момент времени имеется большое количество свободных центров конденсации, и имеются кластеры всех размеров до максимально возможного в данный момент.

В разделе 3.3 задача о концентрации формирующихся наночастиц решается с учетом конечной толщины слоя и изменения интенсивности УФ излучения по мере продвижения вглубь материала. **В разделе 3.4** приведен расчет оптической плотности слоя $D_p(E)$ на фиксированной длине волны λ_p , на которой производится измерение (в эксперименте в разделе 2.1 это 405 нм) в зависимости от экспозиции. Получены аналитические выражения для $D_p(E)$ в случаях $\mu \ll 1$ и $\mu \gg 1$.

В разделе 3.5 полученные теоретические результаты сравниваются с результатами эксперимента, описанного во второй главе. Для вычислений используются значения параметров, отвечающие массовому содержанию соединения TEDBCd в ПММА 5%, УФ воздействию на длине волны 365 нм, измерению оптического поглощения на длине волны 405 нм, как в разделе 2.1. При этом свободными параметрами остаются необходимая для формирования поглощающих свет с длиной волны 405 нм частиц CdS экспозиция – E^{**} , а также квантовый выход фотохимического распада молекул прекурсора η_A . Для каждого значения температуры термостата (90, 100 или 110 °C) значения этих параметров подбираются, исходя из соответствия расчетной и экспериментальной зависимости $D_p(E)$ (рис. 8). Сравнение с экспериментальными результатами дает возможность оценить квантовый выход для фотохимического разрушения прекурсора в диапазоне $10^{-3} - 10^{-4}$.

В разделе 3.6 обсуждаются ограничения используемой теоретической модели и условия ее применимости для случаев $\mu \ll 1$ и $\mu \gg 1$. С точки зрения полученных ограничений на значения коэффициента диффузии мономеров наиболее соответствующим действительности выглядит первый из рассмотренных предельных случаев ($D_B \gg 10^{-9}$ см²/с), т.е. именно монодисперсное распределение наночастиц по размерам. Однако исследования с помощью

просвечивающей электронной микроскопии показывают (см. раздел 2.2), что это не так. Случай $\mu \gg 1$ предполагает слишком быструю диффузию «моно-

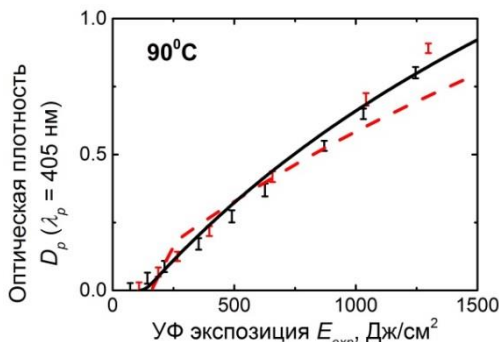


Рис. 8. Сравнение экспериментальных результатов с теоретическим расчетом оптической плотности слоя $D_p(E_{\text{эксп}})$ на длине волны 405 нм при его облучении УФ светом на 365 нм при температуре термостата 90 °С. Экспериментально полученные значения отмечены точками с диапазоном погрешности. Пунктирная линия – результаты расчета в случае $\mu \ll 1$. Непрерывная линия – результаты расчета в случае $\mu \gg 1$

меров» ($D_B \gg 10^{-6}$ см²/с). При этом для этого случая получается лучшее соответствие экспериментальным результатам.

В четвертой главе рассмотрены возможности формирования микроразмерных люминесцентных структур в материале полимер + прекурсор (ПММА + TEDBCd) с помощью лазерного воздействия. Для этого используется излучение третьей гармоники наносекундного Nd:YAG лазера (355 нм). Облучаемый образец помещается в термостат при температуре близкой к температуре стеклования полимера. Это позволяет использовать для модификации среды лазерное излучение с плотностью энергии в импульсе, не приводящей к существенному нагреву материала. Результаты главы 4 представлены в работах [6А, 12А].

В разделе 4.1 обсуждается реализация прямой записи структуры при сканировании образца сфокусированным лазерным лучом. Исследована зависимость люминесцентных свойств области, подвергающейся лазерному воздействию, от времени облучения при различных значениях плотности энергии в импульсе. При превышении дозы УФ облучения некоторого значения происходит уменьшение сигнала ФЛ облученной области. Такой эффект дает возможность формирования люминесцентных структур в виде колец. Увеличение плотности энергии в импульсе приводит также к изменению формы спек-

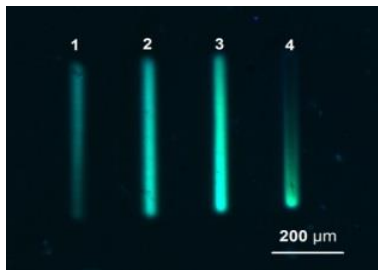


Рис. 9. Микрофотография фотолюминесцентной структуры, полученной в результате записи в пленке ПММА/TEDBCd сфокусированным лазерным излучением. Линии получены для следующих скоростей сканирования: 1 – $v = 1.25$ мкм/с, 2 – $1/2v = 0.625$ мкм/с, 3 – $1/4v = 0.313$ мкм/с, 4 – $1/8v = 0.156$ мкм/с. Облучение производилось лазерными импульсами на длине волны 355 нм с частотой повторения 5 имп/с и плотностью энергии в импульсе 115 мДж/см² при температуре 96 °С

тра фотолюминесценции в модифицированной области: максимум люминесцентного сигнала сдвигается в длинноволновую область.

На рис. 9 приведена люминесцентная микрофотография структуры, записанной при сканировании образца (пленки ПММА/TEDBCd с массовым содержанием прекурсора 5% толщиной 200 мкм) лазерным лучом, сфокусированным в пятно диаметром примерно 30 мкм. Частота повторения импульсов при записи составила 5 Гц, плотность энергии на один импульс 115 мДж/см², температура термостата поддерживалась равной 96 °С. Термостат с образцом был установлен на моторизованном линейном трансляторе. В ходе эксперимента было записано несколько линий длиной 0.5 мм с различной скоростью движения образца: 1.25 мкм/с, 0.625 мкм/с, 0.313 мкм/с, 0.156 мкм/с. В полученной структуре наблюдается смещение спектра ФЛ в длинноволновую область с ростом экспозиции, а также рост сигнала ФЛ, сменяемый далее его уменьшением (рис. 10).

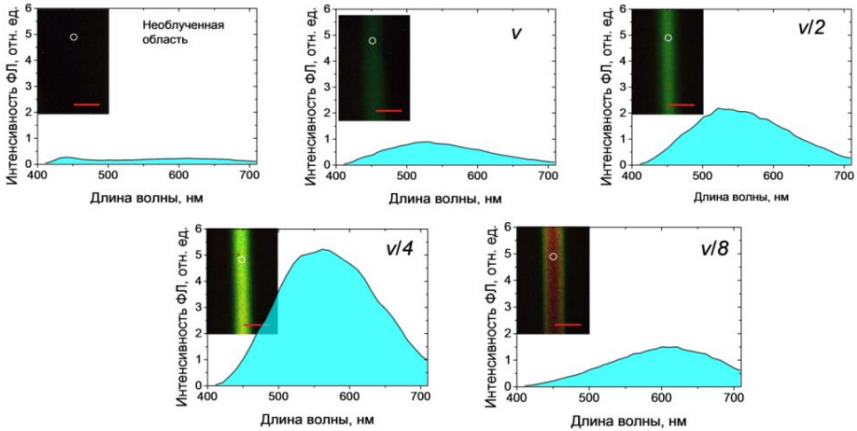


Рис. 10. Люминесцентные микрофотографии линий, полученных при лазерной записи в пленке ПММА/TEDBCd с различной скоростью сканирования ($v=1.25$ мкм/с, $v/2=0.625$ мкм/с, $v/4=0.313$ мкм/с, $v/8=0.156$ мкм/с) и соответствующие спектры фотолюминесценции, измеренные в центрах линий. Масштаб, указанный на рисунках, соответствует 20 мкм. Кружком отмечена область, в которой производилось измерение спектров фотолюминесценции (диаметр области 16 мкм)

В разделе 4.2 продемонстрировано создание гексагональных люминесцентных структур в пленках ПММА/TEDBCd в результате лазерного воздействия через фазовую маску в виде монослоя прозрачных диэлектрических микросфер. В работе использовались микросферы диаметром 10 мкм из полистирола. В результате действия УФ излучения на материал через монослой таких микрошариков более интенсивное воздействие происходит под шариками. После воздействия и удаления микросфер в материале остается периодическая люминесцентная структура (рис. 11). Из численных расчетов следует, что увеличение интенсивности в результате фокусировки используемыми

микросферами достигает 800 раз, поэтому при лазерном воздействии возможны эффекты лазерной абляции.

Для структурирования через маску пленка ПММА/ТЕDBCd изготавливалась на кварцевой подложке, далее на пленку наносились шарики; для лазерного воздействия образец помещался в термостат.

Полученные структуры исследуются методами конфокальной сканирующей микроскопии (в объеме образца под поверхностью) и атомно-силовой микроскопии (АСМ, рельеф поверхности). В зависимости от энергии лазерных импульсов модификация среды

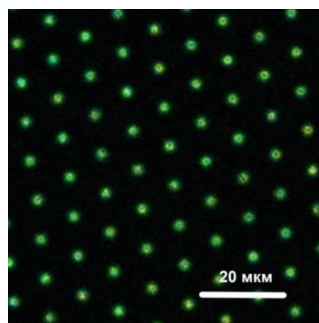


Рис. 11. Люминесцентное изображение периодической структуры, полученной в результате воздействия через монослой шариков (длина волны 355 нм, частота повторения импульсов 5 Гц, плотность энергии в импульсе 23 мДж/см², облучение в течение 6 минут)

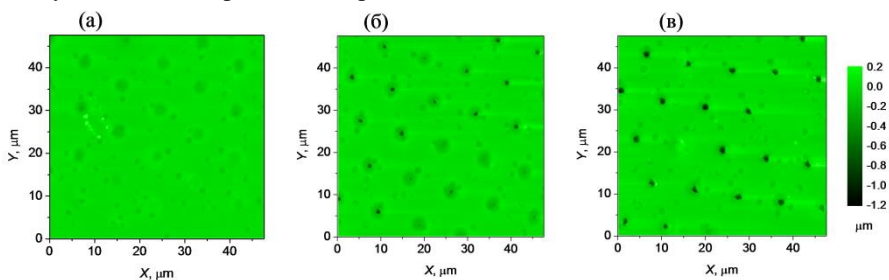


Рис. 12. АСМ-рельеф поверхности после лазерного воздействия на пленки ПММА/ТЕDBCd через монослой шариков диаметром 10 мкм. Воздействие лазерными импульсами происходит на длине волны 355 нм с частотой повторения 10 Гц с плотностью энергии 0.85 мДж/см² (а), 1.7 мДж/см² (б), 3.6 мДж/см² (в)

может идти с одновременной абляцией материала или без нее (рис. 12). Вблизи порога абляции в материале формируются наиболее контрастные люминесцентные структуры (рис. 13), которые могут быть названы «люминесцентными джетами» (по аналогии с «фотонными джетами» [31]).

В пятой главе теоретически рассмотрены две задачи, касающиеся вопросов модификации материала, то есть лазерно-индуцированного формирования наночастиц внутри матрицы, в локально ограниченной области. Результаты, представленные в главе 5, опубликованы в [7А, 8А, 12А, 13А, 16А, 19А].

В разделе 5.1 обсуждается пространственно-ограниченный процесс формирования нанокompозитного материала, который может быть реализован, например, при воздействии на некоторую область сфокусированным лазер-

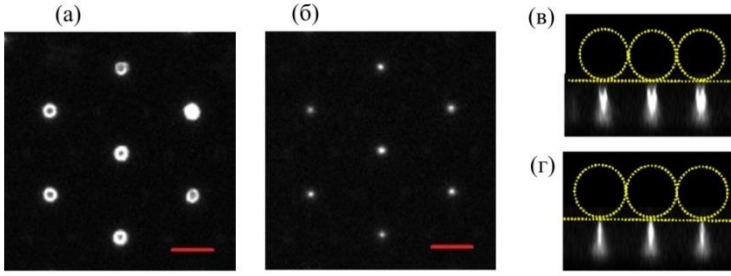


Рис. 13. (а, б): Горизонтальные сечения люминесцентной структуры, полученной при воздействии с плотностью энергии в импульсе 1.7 мДж/см^2 , вблизи порога абляции, на глубине 1 мкм от поверхности образца. Масштабный отрезок соответствует 5 мкм . (в, г): Вертикальные сечения вдоль ряда образовавшихся люминесцентных пятен

ным излучением. В этой области и происходит инициирование роста наночастиц – распад молекул прекурсора и генерация «мономеров», из которых формируются частицы. Пусть источник мономеров постоянен и имеет вид $G_0 g(R/R_G)$, где G_0 – его амплитуда, $g(x)$ – нормированное распределение, $g(0) = 1$, R_G – характерный радиус. Введем следующий параметр:

$$\zeta = K_{BB} G_0 t_D^2 = \frac{t_D}{(K_{BB} G_0 t_D)^{-1}}, \quad (4)$$

где t_D – диффузионное время, $t_D = R_G^2 / D_B$, K_{BB} – константа реакции соединения двух мономеров в димер. Величина $(K_{BB} G_0 t_D)^{-1}$ имеет смысл характерного времени димеризации. Таким образом ζ – это отношение скорости роста частиц к скорости диффузии. При $\zeta \gg 1$ (относительно большом времени диффузии мономеров) процесс роста наночастиц локализован в области инициирования. В случае малого значения параметра ζ , мономеры легко покидают область инициирования. В этом случае эффект захвата мономеров растущими кластерами обеспечивает локализацию вещества в ограниченной области пространства. При этом исключение из рассмотрения роста частиц размером больше двух мономеров (ограничение роста димеризацией) приводит к отсутствию локализации области формирования кластеров (рис. 14).

В разделе 5.2 рассмотрена задача о разрушении прекурсора вблизи металлической наночастицы внутри полимерной матрицы при воздействии ультракороткими лазерными импульсами. Примером реализации такого процесса может быть создание экситон-плазмонных сред, в которых внутри полимерной матрицы имеются одновременно металлические и полупроводниковые наночастицы.

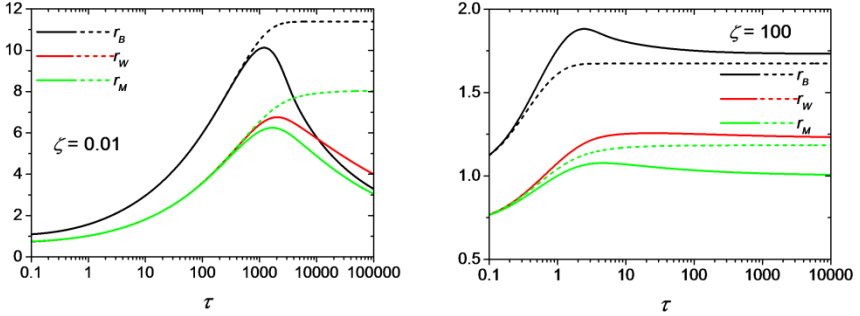


Рис. 14. Ширина гауссова распределения концентрации одинарных частиц B , кластеров W и элементов, собранных в кластеры M из метода моментов. Значения нормированы на размер источника одинарных частиц R_G . Значения параметра ζ указаны на графиках. Пунктирными линиями показана ширина распределения в случае исключения роста частиц, состоящих больше, чем из двух мономеров (только димеризация), в этом случае решения для W и M совпадают

Воздействие на материал при наличии в нем металлических частиц может происходить за счет перераспределения интенсивности лазерного излучения и двухфотонного поглощения прекурсором, вследствие усиления света вблизи частицы, а также при термоактивированной реакции разложения прекурсора вблизи поверхности частицы лазерным импульсом и, как следствие. В данном разделе рассмотрен именно термический механизм модификации среды. Проанализировано сферически симметричное решение соответствующего уравнения теплопроводности [32] и доля прореагировавших молекул прекурсора вблизи частицы.

Предполагается, что термоактивированный распад прекурсора в матрице вблизи частицы протекает по закону Аррениуса [33]:

$$-\frac{\partial N_x(R,t)}{\partial t} = N_x A \exp\left(-\frac{T_A}{T(R,t)}\right). \quad (5)$$

Здесь N_x – концентрация прекурсора, T_A – температура активации, A – константа реакции. После количества импульсов N_{pulse} конверсия (доля разложившегося прекурсора) v равна

$$v(r) = 1 - (1 - G(r))^{N_{pulse}}, \quad (6)$$

где G – доля разрушенных молекул за импульс. Конверсия этого процесса может приближаться к единице при использовании ультракоротких лазерных импульсов с энергией порядка 1 мДж при количестве импульсов порядка 10^6 , если энергия активации для реакции не превышает 1 эВ (рис. 15). Более точный подбор параметров, соответствующих реальным системам, выходит за рамки данной работы.

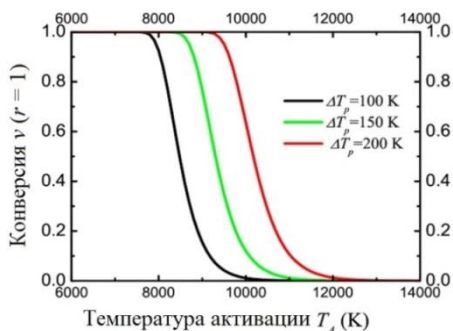


Рис. 15. Конверсия прекурсора вблизи поверхности золотой наночастицы. Конверсия рассчитана как функция температуры активации для различных начальных величин нагрева частицы ΔT_p . Параметры для расчета: радиус частицы $R_p = 20$ нм, температура термостата (окружающей среды) $T_r = 300$ К, количество импульсов $N_{pulse} = 10^6$

В приложении представлены результаты исследований изменения оптических свойств под воздействием УФ излучения материалов, в которых внутри полимерной матрицы содержится два прекурсора: один для формирования полупроводниковых частиц (CdS), другой – для формирования металлических наночастиц (золото). Формирование в них наночастиц золота под действием УФ излучения приводит к появлению новых люминесцентных свойств, по сравнению с полимерами с одним прекурсором. Появляется зависимость спектра люминесценции от длины волны возбуждения, предположительно связанная с влиянием плазмонных наночастиц на люминесцентные свойства материала. Это первые результаты по исследованию фотоиндуцированных материалов с двумя прекурсорами, они не входят в основное содержание диссертации.

В заключении перечислены основные результаты исследования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Рассмотрены материалы с традиционно используемым прекурсором – дитиолатом кадмия $Cd(C_{12}H_{25}S)_2$, не растворимым в ПММА. В результате воздействия на исследуемые образцы наносекундными лазерными импульсами с длиной волны 266 нм происходит распад прекурсора и приращение материалу люминесцентных свойств, характерных для частиц CdS. Представленные в работе исследования были впервые проведены с системами полимер / прекурсор, полученными методом объемной полимеризации. Далее приведено сравнение лазерно-индуцированных люминесцентных свойств чистого прекурсора и полимера с прекурсором. Обнаружена зависимость спектров фотолюминесценции образцов ПММА / $Cd(C_{12}H_{25}S)_2$ от плотности энергии лазерных импульсов, применяемых для УФ воздействия на материал.

2. Исследовано влияние УФ воздействия на материал, в котором в качестве прекурсора использовано растворимое в ПММА соединение TEDBCd. В представленной работе это соединение впервые применялось как прекурсор именно для фотохимического процесса. В ходе работы было рассмотрено использование различных источников УФ излучения для модификации тако-

го материала, в том числе, лазерных источников, а также мощных УФ светодиодов.

3. Проведено детальное исследование эволюции фотоиндуцированных оптических свойств материала ПММА/TEDBCd. Для этого в качестве источников УФ излучения применялись УФ светодиоды с центральной длиной волны 365 нм. Для независимого контроля температуры образца с одновременным измерением его оптического поглощения была разработана и применена специальная конструкция фотохимического реактора. Проведенные исследования позволили сделать ряд выводов. Во-первых, рост оптического поглощения материала на выделенной длине волны начинается через определенный интервал времени после начала УФ воздействия. Величина этого интервала зависит от длины волны. Скорость роста оптического поглощения зависит от температуры образца, а при фиксированной температуре – только от УФ экспозиции.

4. Возможности in-situ измерения оптических свойств исследуемых материалов могут быть расширены за счет применения широкополосных источников излучения (в работе для этого применялись белые светодиоды) для измерения спектров оптического поглощения образцов во всем видимом диапазоне. Это позволяет сделать дополнительные выводы о параметрах формируемых внутри полимерной матрицы полупроводниковых наночастиц.

5. Полученные результаты позволяют формулировать теоретические модели фотоиндуцированного роста наночастиц в полимерной матрице. В работе показано, что наблюдаемые эффекты могут быть описаны с точки зрения гетерогенной модели роста полупроводниковых кластеров.

6. Показаны возможности лазерного микроструктурирования пленок ПММА / TEDBCd с применением наносекундного Nd:YAG лазера на 3-й гармонике (355 нм). Люминесцентные структуры создавались в материале двумя способами: прямой лазерной записью при воздействии сфокусированного излучения, а также с помощью облучения через маску, представляющую собой монослой прозрачных диэлектрических микрошариков. Второй способ позволяет создавать в материале периодические люминесцентные структуры с размером отдельных элементов несколько микрон.

7. Задача локализованной модификации материала исследуется теоретически. Во-первых, рассмотрена локализация области формирования наночастиц при наличии постоянного источника «мономеров» (продуктов распада прекурсора, из которых впоследствии формируются наночастицы). Такой источник может создаваться при действии на материал сфокусированного лазерного излучения. Показано, что захват мономеров образовавшимися наночастицами увеличивает степень пространственной локализации процесса. Во-вторых, решается задача о распаде прекурсора вблизи металлической частицы при воздействии на нее лазерными импульсами. Показано, что при характерных параметрах термически активированной реакции распада прекурсора, конверсия такого процесса может быть значительной при разумной

продолжительности процесса облучения. Рассмотренный процесс может быть реализован при создании нанокompозитных материалов с двумя типами наночастиц, например, металлическими и полупроводниковыми, одновременно.

Цитируемая литература

1. Kumar S., Sarita, Nehra M., Dilbaghi N., Tankeshwar K., Kim K.H. Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications // *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 80, 2018. pp. 1-38.
2. Zhang D., Gökce B. Perspective of laser-prototyping nanoparticle-polymer composites // *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 392, 2017. pp. 991-1003.
3. Parola S., Julián-López B., Carlos L.D., Sanchez C. Optical properties of hybrid organic-Inorganic materials and their applications // *Adv. Funct. Mater.* 2016. Vol. 26. pp. 6506-6544.
4. Koo J.H., Kim D.C., Shim H.J., Kim T.H., Kim D.H. Flexible and stretchable smart display: materials, fabrication, device design, and system integration // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28. P. 1801834.
5. Wang S., Kang Y., Wang L., Zhang H., Wang Y., Wang Y. Organic/inorganic hybrid sensors: A review // *Sens. Actuator B-Chem.* 2013. Vol. 182. pp. 467-481.
6. Gaponik N., Hickey S.G., Dorfs D., Rogach A.L., Eychmüller A. Progress in the light emission of colloidal semiconductor nanocrystals // *Small.* 2010. Vol. 6. pp. 1364-1378.
7. Regulacio M.D., Han M.Y. Composition-tunable alloyed semiconductor nanocrystals // *Acc. Chem. Res.* 2010. Vol. 43. No. 5. pp. 621-630.
8. Coe-Sullivan S., Liu W., Allen P., Steckel J.S. Quantum dots for LED downconversion in display applications // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013. Vol. 2. No. 2. pp. R3026-R3030.
9. Yang Y., Zheng Y., Cao W., Titov A., Hyvonen J., Manders J.R., Xue J., Holloway P.H., Qian L. High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures // *Nature Photon.* 2015. Vol. 9. pp. 259–266.
10. Kramer I.J., Sargent E.H. Colloidal quantum dot photovoltaics: a path forward // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. No. 11. pp. 8506-8514.
11. Martynenko I.V., Litvin A.P., Purcell-Milton F., Baranov A.V., Fedorov A.V., Gun'ko Y.K. Application of semiconductor quantum dots in bioimaging and biosensing // *J. Mater. Chem. B.* 2017. Vol. 5. pp. 6701-6727.
12. Pu Y., Cai F., Wang D., Wang J.X., Chen J.F. Colloidal synthesis of semiconductor quantum dots toward large-scale production: a review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Vol. 57. pp. 1790-1802.
13. Rodrigues T.S., Zhao M., Yang T.H., Gilroy K.D., da Silva A. Synthesis of colloidal metal nanocrystals: a comprehensive review on the reductants // *Chem. – Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 16944–16963.
14. Gaponenko S.V. Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
15. Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. 25th ed. Berlin: Springer Verlag, 1995.

16. Zeng H., Du X.W., Singh S.C., Kulinich S.A., Yang S., He J., Cai W. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. pp. 1333-1353.
17. Li S., Lin M.M., Toprak M.S., Kim D.K., Muhammed M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications // *Nano Reviews.* 2010. Vol. 1:1. P. 5214.
18. Bityurin N., Alexandrov A., Afanasiev A., Agareva N., Pikulin A., Sapogova N., Soustov L., Salomatina E., Gorshkova E., Tsverova N., Smirnova L. Photoinduced nanocomposites—creation, modification, linear and nonlinear optical properties // *Appl. Phys. A.* 2013. Vol. 112. No. 1. pp. 135–138.
19. Kurihara K., Kizling J., Stenius P., Fendler J.H. Laser and pulse radiolytically induced colloidal gold formation in water and in water-in-oil microemulsions // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. Vol. 105. No. 9. pp. 2574-2579.
20. Alexandrov A., Smirnova L., Yakimovich N., Sapogova N., Soustov L., Kirsanov A., Bityurin N. UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 248. No. 1-4. pp. 181-184.
21. Steckel J.S., Ho J., Hamilton C., Xi J., Breen C., Liu W., Allen P., Coe-Sullivan S. Quantum dots: the ultimate down-conversion material for LCD displays // *J. Soc. Inform. Display.* 2015. Vol. 23. pp. 294–305.
22. Chen H., He J., Wu S.T. Recent advances on quantum-dot-enhanced liquid-crystal displays // *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* 2017. Vol. 23. pp. 1-11.
23. Lin H.Y., Sher C.W., Hsieh D.H., Chen X.Y., Chen H.M.P., Chen T.M., Lau K.M., Chen C.H., Lin C.C., Kuo H.C. Optical cross-talk reduction in a quantum-dot-based full-color micro-light-emitting-diode display by a lithographic-fabricated photoresist mold // *Photon. Res. PRJ.* 2017. Vol. 5. pp. 411–416.
24. Antolini F., Orazi L. Quantum dots synthesis through direct laser patterning: a review // *Front. Chem.* 2019. Vol. 17.
25. Lose J., Lopez-Cuesta J.M., Billon L., Garay H., Save M. Transparent polymer nanocomposites: an overview on their synthesis and advanced properties // *Prog. Polym. Sci.* 2019. Vol. 89. pp. 133-158.
26. Kim B.H., Onses M.S., Lim J.B., Nam S., Oh N., Kim H., Yu K.J., Lee J.W., Kim J.H., Kang S.K., et al. High-resolution patterns of quantum dots formed by electrohydrodynamic jet printing for light-emitting diodes // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15. No. 2. p. 969-973.
27. Dai X., Deng Y., Peng X., Jin Y. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: towards the dawn of commercialization // *Adv. Mater.* 29:1607022. 2017. Vol. 29. P. 1607022.
28. Bityurin N., Luk'yanchuk B.S., Hong M.H., Chong T.C. Models for laser ablation of polymers // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103. pp. 519-552.
29. Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. No. 12. pp. 2555-2560.
30. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Москва: Мир, 1986.
31. Luk'yanchuk B.S., Paniagua-Domínguez R., Minin I., Minin O., Wang Z. Refractive index less than two: photonic nanojets yesterday, today and tomorrow // *Opt. Mater. Express.* 2017. Vol. 7. No. 6. pp. 1820-1847.

32. Paterson S. Conduction of heat from local sources in a medium generating or absorbing heat // Glasgow Math. Assoc. 1953. Vol. 1. pp. 164-169.

33. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. Москва: Мир, 2000.

Основные материалы диссертации опубликованы в работах

1A. Agareva N., Smirnov A. A., Afanasiev A., Sologubov S., Markin A., Salomatina E., Smirnova L., Bityurin N. Properties of cadmium-(bis)dodecylthiolate and polymeric composites based on it // Materials. 2015. Vol. 8. No. 12. pp. 8691-8700.

2A. Smirnov A. A., Afanasiev A., Ermolaev N., Bityurin N. LED induced green luminescence in visually transparent PMMA films with CdS precursor // Opt. Mater. Express. 2016. Vol. 6. No. 1. pp. 290-295.

3A. Smirnov A. A., Afanasiev A., Gusev S., Tatarskiy D., Ermolaev N., Bityurin N. Exposure dependence of the UV initiated optical absorption increase in polymer films with a soluble CdS precursor and its relation to the photoinduced nanoparticle growth // Opt. Mater. Express. 2018. Vol. 8. No. 6. pp. 1603-1612.

4A. Bityurin N., Smirnov A. A. Model for UV induced growth of semiconductor nanoparticles in polymer films // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 487. pp. 678-691.

5A. Smirnov A. A., Kudryashov A., Agareva N., Afanasiev A., Gusev S., Tatarskiy D., Bityurin N. *In-situ* monitoring of the evolution of the optical properties for UV LED irradiated polymer-based photo-induced nanocomposites // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 486. pp. 376-382.

6A. Smirnov A. A., Elagin V., Afanasiev A., Pikulin A., Bityurin N. Luminescent patterns recorded by laser irradiation of a PMMA matrix with a soluble CdS precursor // Opt. Mater. Express. 2020. Vol. 10. No. 9. Pp. 2114-2125.

7A. Smirnov A. A., Pikulin A., Bityurin N. Spatial localization of nanoparticle growth in photoinduced nanocomposites // Appl. Phys. A. 2018. Vol. 124. P.117.

8A. Smirnov A. A., Pikulin A., Sapogova N., Bityurin N. Femtosecond laser irradiation of plasmonic nanoparticles in polymer matrix: Implications for photothermal and photochemical material alteration // Micromachines. 2014. Vol. 5. No. 4. pp. 1202-1218.

9A. Bityurin N., Ermolaev N., Smirnov A. A., Afanasiev A., Agareva N., Koryukina T., Bredikhin V., Kamensky V., Pikulin A., Sapogova N. Plasmonic, excitonic and exciton-plasmonic photoinduced nanocomposites // Appl. Phys. A. 2016. Vol. 122. P.193.

10A. Agareva N., Smirnov A.A., Salomatina E., Smirnova L., Afanasiev A., Gusev S., Tatarskiy D., Bityurin N. Photoinduced nanocomposites based on soluble precursor of CdS nanoparticles in polymethyl methacrylate matrix obtained by bulk radical polymerization // Polym. Bull. 2020. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03193-5>.

11A. Патент РФ № 2726271. Способ измерения in situ спектра экстинкции прозрачного образца в фотохимическом процессе / Битюрин Н. М., Смирнов А. А. Заявл. 23.10.2019. Опубл. 10.07.2020. Бюл. № 19.

12A. Bityurin N., Smirnov A.A., Pikulin A. Photoinduced nanocomposites: experimental results and theoretical modeling // International Symposium Flamm-19 (Fundamentals of Laser Assisted Micro-& Nanotechnologies). June 30 -July 4. 2019. St.Petersburg. Russia. P. 77.

13A. Bityurin N., Smirnov A.A., Afanasiev A., Pikulin A. Photoinduced formation of inorganic nanoparticles in polymer matrix: mechanisms and laser structuring // International Conference Advanced Laser Technologies ALT'19. September 15-20. 2019. Prague. Czech Republic. LP-I-9.

14A. Bityurin N., Smirnov A.A. Model for UV induced CdS nanoparticle formation in a polymer matrix // 11th International conference on photo-excited processes and applications – ICPEPA 11, September 10-14. 2018. Vilnius. Lithuania. P.81.

15A. Smirnov A.A., Kudryashov A., Afanasiev A., Ermolaev N., Agareva N., Gusev S., Tatarskiy D., Bityurin N. In-situ monitoring of the evolution of optical properties of UV LED irradiated polymer-based photoinduced nanocomposites // 11th International conference on photo-excited processes and applications – ICPEPA 11. September 10-14. 2018. Vilnius. Lithuania. P.161.

16A. Bityurin N., Pikulin A., Smirnov A.A., Sapogova N. Controlling over the spatial distribution of nanoparticles in photoinduced nanocomposites // COLA 2017, The 14-th International Conference on Laser Ablation. September 3-8. 2017. Marseille. France. P. 99.

17A. Smirnov A.A., Agareva N.A., Ermolaev N.L., Afanasiev A.V., Gusev S.V., Tatarskiy D.A., Bityurin N.M. UV-induced polymer-based excitonic and plasmonic nanocomposites // LPHYS'17, 6th annual International Laser Physics Workshop. July 17-21. 2017. Kazan. Russia.

18A. Smirnov A.A., Afanasiev A., Ermolaev N., Gusev S., Bityurin N. UV-LED induced plasmonic and excitonic nanocomposites // 10-th International Conference on Photoexcited Processes and Applications. August 29 – September 2. 2016. Brasov. Romania. P. 159.

19A. Smirnov A.A., Pikulin A., Sapogova N., Bityurin N. Plasmonic particle mediated laser alteration of material //10-th International Conference on Photoexcited Processes and Applications. August 29 – September 2. 2016. Brasov. Romania. P. 160.

20A. Bityurin N., Smirnov A.A., Kudryashov A., Gusev S., Tatarskiy D. Study on UV induced growth of CdS nanoparticles in polymer films // 12-th International Conference on Physics of Advanced Materials. September 22-28. 2018. Heraklion. Greece. P. 206.

21A. Bityurin N., Ermolaev N., Smirnov A. A., Afanasiev A., Gusev S., Tatarskiy D. Fabrication and investigation of photoinduced exciton-plasmon nanocomposites // 11-th International Conference on Physics of Advanced Materials. September 8-14. 2016. Cluj-Napoca. Romania. Pp. 160-161.

22A. Смирнов А., Битюрин Н. УФ-индуцированные экситонные и плазмонные нанокompозитные среды // XXI Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов. 2016. С. 37.

23A. Смирнов А., Битюрин Н. Исследование механизмов формирования фотоиндуцированных нанокompозитных сред // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов. 2015. С. 58-59.

СМИРНОВ Антон Андреевич

**ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ
В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ**

А в т о р е ф е р а т

Подписано к печати 29.12.2020 г.
Формат 60 × 90 1/16. Усл. печ. л. 1,75.
Тираж 100 экз. Заказ № 1(2021).

Отпечатано в типографии Института прикладной физики РАН
603950, г. Н. Новгород, ул. Ульянова, 46