

На правах рукописи



Исаева Анастасия Александровна

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И НАНОРАЗМЕРНЫХ
ЧАСТИЦ ЛЕГИРОВАННЫХ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И
КАДМИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Алтайский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Смагин Владимир Петрович

Официальные оппоненты:

Марков Вячеслав Филиппович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра физической и коллоидной химии, заведующий кафедрой

Мирочник Анатолий Григорьевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория светотрансформирующих материалов, заведующий лабораторией

Коботаева Наталья Станиславовна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, ведущий научный сотрудник

Защита состоится 28 апреля 2022 г. в 12 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.02.01», созданного на базе химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/090672e1-53a4-4e25-b937-e728520266fa>

Автореферат разослан « ____ » марта 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Аксенова Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Установление физико-химических закономерностей, связывающих свойства оптических модификаторов, в качестве которых применяются соединения металлов, наноразмерные частицы (НЧ) различной природы, включая квантовые точки (КТ) и легированные квантовые структуры, с условиями их синтеза, составом, структурой и морфологией, разработка на их основе новых способов синтеза и легирования оптических модификаторов, а также синтез многофункциональных оптических композитов, характеризующихся комплексом прогнозируемых свойств, являются актуальными задачами, решение которых направлено на получение новых материалов для оптоэлектроники, светотехники, приборостроения.

Наноразмерные частицы полупроводников (НЧП), многослойные квантовые точки (МКТ) вида «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка», а также легированные квантовые структуры на основе сульфидов цинка и кадмия применяются при получении многофункциональных материалов с уникальными оптическими, магнитными и электрическими свойствами. Необычные свойства обусловлены квантово-размерным эффектом, а также легирующими катионами (ЛК) в их составе, которые являются эффективными центрами поглощения энергии, рекомбинационной и внутризонной люминесценции. Легирование является важным способом формирования прогнозируемой энергетической диаграммы частиц и композитов в целом посредством целенаправленного создания в запрещенной зоне НЧП системы энергетических уровней.

Исследование соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации (Указ Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 года № 899), в части развития индустрии наносистем, основным направлениям стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утверждена Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации»), в части разработки новых материалов и способов конструирования, оно включено в тематические планы инициативных научно-исследовательских работ Алтайского государственного университета на 2016 – 2020 и 2021 – 2025 годы. Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90023 «Квантово-

размерные структуры «ядро/оболочка/оболочка» на основе сульфидов кадмия и цинка, послойно легированных ионами металлов, и полиакрилатные композиции», выполненного при поддержке Российского фонда фундаментальных (2019–2022 гг., руководитель – В. П. Смагин).

Степень разработанности темы исследования. НЧ сульфидов металлов синтезируют физическими и химическими методами. Широкое распространение получил коллоидный синтез в водной и в органических средах. В качестве сульфидизаторов применяются сероводород, сульфид натрия, тиомочевина. Стабилизация НЧ обеспечивается действием зарядового фактора, введением поверхностно-активных веществ и внедрением в полимерные матрицы. Композиты «полимер/НЧП» получают в несколько стадий, выделением конечного продукта из реакционной среды с последующей его переработкой. Они характеризуются выраженной гетерогенностью, неравномерным распределением частиц в полимерной матрице, как следствие – низкой оптической прозрачностью в области поглощения и эмиссии электромагнитного излучения. Отсутствуют предпосылки целенаправленного синтеза композитов, обладающих заданными физическими и химическими свойствами. Это связано с ограниченностью физико-химических данных, характеризующих процессы получения, стабилизации и легирования частиц, недостаточной изученностью влияния полимеризации на процесс их формирования и на устойчивость, ограниченным количеством системных исследований свойств композитов, в частности, отсутствием зависимостей оптических свойств от условий синтеза и легирования, состава, структуры и морфологии.

Цель работы – установить зависимости спектрально-люминесцентных свойств оптически прозрачных композитов полиметилметакрилат/(Zn,Cd)S:Mn,Cu,Pb,Eu от состава, условий легирования, структуры и морфологии наноразмерных частиц сульфидов цинка и кадмия, использованных в качестве оптических модификаторов полиметилметакрилата, а также от условий синтеза композитов в целом.

Для достижения цели требуется решить следующие **задачи**:

1. Изучить взаимодействие трифторацетатов металлов с тиаоацетамидом (ТАА) в среде этилацетата (ЭА) и метилметакрилата (ММА), приводящее к образованию НЧ сульфидов цинка и кадмия в матрице полиметилметакрилата (ПММА).

2. Установить условия и синтезировать коллоидные системы на основе ММА, содержащие в качестве дисперсной фазы НЧ сульфидов цинка и кадмия и их структур, легированных ионами марганца (II), меди (I, II), свинца (II) и европия (III), переходящие в стеклообразное состояние полимеризацией ММА без потери пропускания видимого излучения.

3. Установить условия и синтезировать оптически прозрачные композиты ПММА/(Zn,Cd)S:Mn,Cu,Pb,Eu с различным содержанием ЛК в НЧ сульфидов цинка и кадмия.

4. Установить зависимости фотолюминесцентных свойств композитов ПММА/(Zn,Cd)S:Mn,Cu,Pb,Eu от условий синтеза, состава, структуры и морфологии НЧ и композитов в целом.

Научная новизна. Показано, что в среде ЭА и ММА сульфиды металлов образуются при гидролитическом разрушении тиацетамидных комплексных соединений, получающихся при взаимодействии гидратов трифторацетатов металлов с ТАА. Установлены концентрации и концентрационные соотношения реагентов, температура и время проведения реакций между трифторацетатами металлов и ТАА, необходимые для получения коллоидных систем, переходящих в стеклообразное состояние полимеризацией ММА без потери пропускания видимого излучения.

Впервые установлены условия синтеза и легирования сульфидов цинка и кадмия непосредственно в среде полимеризующегося ММА. Синтезированы оптически прозрачные композиты ПММА/(Zn,Cd)S:Mn,Cu,Pb,Eu, содержащие легирующие катионы Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Pb^{2+} и Eu^{3+} в различных слоях НЧП, на их поверхности, связывая НЧП в комплексы с соединениями матрицы, а при больших концентрациях в объеме полимерной матрицы в несвязанном с НЧП состоянии.

Впервые установлены зависимости спектрально-люминесцентных свойств композитов ПММА/(Zn,Cd)S:Mn,Cu,Pb,Eu от концентрации и концентрационных соотношений реагентов, последовательности их введения в реакционные смеси, температуры и времени синтеза, условий возбуждения фотолюминесценции (ФЛ). Показано, что ФЛ НЧП в полиметилметакрилатной матрице возникает в результате рекомбинационных процессов, проходящих на уровнях собственных дефектов структуры сульфидов цинка и кадмия, на уровнях дефектов, создаваемых ЛК в объеме и на поверхности НЧП, а

также при возвращении электронов в основное состояние по системе собственных уровней энергии ЛК во внутризонных центрах свечения.

Установлено, что возбуждение ФЛ НЧП в составе композитов связано с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости НЧП, на уровни дефектов структуры, а также с переходами электронов по системе собственных уровней энергии ЛК во внутризонных центрах свечения.

Выявлен сенсibilизационный перенос энергии из зоны проводимости и с уровней структурных дефектов НЧП на возбужденные уровни энергии ионов Eu^{3+} , а также с уровней хромофорных групп соединений в составе полимерной матрицы на возбужденные уровни энергии ионов Eu^{3+} , находящихся на поверхности частиц, приводящий к увеличению интенсивности ФЛ.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в выявлении основных факторов управления спектрально-люминесцентными свойствами оптически прозрачных композитов ПММА и НЧ легированных сульфидов цинка и кадмия на основе прогнозируемого формирования энергетической диаграммы посредством целенаправленного легирования НЧП в процессе коллоидного синтеза.

Практическая значимость заключается в разработке синтеза multifunctional оптически прозрачных композитов ПММА/ $[(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Mn}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Eu}]$ на основе установленных закономерностей физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств НЧ легированных сульфидов цинка и кадмия.

Полученные результаты могут быть рекомендованы для использования в научных лабораториях предприятий опто-механической отрасли промышленности при разработке новых оптических материалов. Результаты работы используются в учебных курсах по направлению подготовки 04.04.01 Химия, а также при выполнении квалификационных работ различного уровня в институте химии и химико-фармацевтических технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный университет».

Практическая значимость работы подтверждена патентами РФ на изобретения: № 2676986 «Светообразующие полимерные композиции», № 2615701 «Люминесцирующие металлсодержащие полимеризуемые композиции и способ их получения», № 2610614

«Светопреломляющие металлсодержащие полимеризуемые композиции и способ их получения».

Положения, выносимые на защиту

1. Физико-химические характеристики взаимодействия трифторацетата кадмия с ТАА в среде ЭА, зависимости устойчивости коллоидных систем НЧ CdS и их структур от состава реакционных смесей, концентрации и последовательности введения реагентов, температуры и времени синтеза, условий стабилизации коллоидных систем.

2. Физико-химические условия синтеза и легирования НЧП методом возникающих реагентов в среде полимеризующегося ММА в процессе получения оптически прозрачных полиакриловых композитов.

3. Способ синтеза оптически прозрачных композитов, включающих ПММА в качестве матрицы, НЧ сульфидов цинка и кадмия и их легированные структуры в качестве оптических модификаторов.

4. Зависимости ФЛ композитов от состава исходных реакционных смесей, условий синтеза, состава и структуры НЧП, условий возбуждения ФЛ.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена воспроизводимостью экспериментальных результатов для идентичных объектов исследования, возможностью прогнозирования свойств различных серий объектов на основе выявленных в работе зависимостей, а также соответствием полученных результатов литературным данным и теоретическим представлениям.

Апробация результатов исследования. Результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: Вторая Региональная молодежная конференция «Мой выбор — наука!» (Барнаул, 2015); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); XXVI Менделеевская конференция молодых ученых (Самара, 2016); XVII, XXI, XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016, 2020, 2021); международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016); VI, VII Всероссийская научная конференция

(с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2016, 2019); XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2016); XV, XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2018, Краснодар, 2020); Четвертый Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018); международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020» (Минск, 2020); Четвертая Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2020); международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, 2021).

Публикации результатов исследования. По материалам диссертации опубликовано 32 работы, в том числе 9 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 7 статей в российских научных журналах, переводные версии которых входят в Web of Science, 1 статья в российском журнале, переводная версия которого входит в Scopus, 1 статья в научном журнале, входящем в Scopus), 4 статьи в прочих научных журналах, 16 публикаций в сборниках материалов международных, всероссийских (в том числе с международным участием) и региональной научных, научно-практических и научно-технической конференций, форумов и съезда; получено 3 патента Российской Федерации.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 152 страницах и состоит из введения, 6 глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка использованной литературы и 3 приложений. Работа содержит 58 рисунков, в том числе 16 в приложениях, 3 таблицы. Список использованной литературы представлен 226 источниками.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

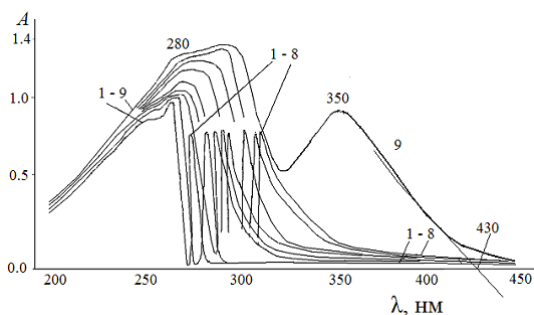
Во **введении** дана краткая характеристика современного состояния исследований в области наноматериалов, в частности синтеза, структуры и свойств полимерных композитов, обоснована актуальность темы исследования, определены цель и задачи исследования, кратко изложены научная новизна и практическая ценность полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме исследования. Она содержит четыре раздела, посвященные физико-химическим, оптическим свойствам акриловых полимеров, структуре, оптическим свойствам и методам синтеза нелегированных и легированных НЧП, в том числе КТ и МКТ сульфидов цинка и кадмия, строению и оптическим свойствам ионов лантаноидов, а также синтезу и оптическим свойствам полимерных композитов на основе ПММА, НЧП и их легированных структур.

Во **второй главе** описан синтез и идентификация исходных веществ, приведены методики исследования процесса образования НЧ сульфидов цинка и кадмия, изучения продуктов синтеза методами рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), описаны условия регистрации спектров поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ. Приведены методики синтеза композитов, содержащих простые и многослойные наночастицы ZnS и CdS, а также методики их легирования ионами Mn (II), Cu (II), Pb (II) и Eu (III). Наночастицы ZnS и CdS получены методом возникающих реагентов в процессе коллоидного синтеза при взаимодействии соответствующих трифторацетатов металлов с ТАА в среде ММА при температуре 70–90 °С. В процессе синтеза многослойных НЧ (МНЧ) применяли последовательное введение реагентов в реакционную смесь с целью нанесения слоев на сформированное на начальной стадии синтеза ядро. Последовательность введения солей в растворы определялась ролью, которая отводилась каждому последующему слою в многослойных структурах. Слои формировались исходя из ширины запрещенной зоны с учетом растворимости сульфидов металлов. При легировании НЧ на соответствующей стадии синтеза одновременно с соединением-предшественником полупроводниковой матрицы в реакционную смесь вводили соединение-предшественник легирующего катиона. В результате синтеза были получены

однородные прозрачные опалесцирующие коллоидные системы с различной структурной организацией частиц дисперсной фазы. Для получения полимерных композитов коллоидные системы НЧ в ММА подвергали нагреванию при температуре 90 °С в присутствии инициатора (Bz_2O_2) до перехода в стеклообразное состояние. В результате синтезированы полимерные стекла с различной структурной организацией модифицирующих частиц. Светопропускание композитов в области длин волн больше 450 нм достигало 92% при толщине поглощающего слоя до 5 мм.

В третьей главе приведены результаты исследования взаимодействия трифторацетатов металлов с ТАА в малополярных органических растворителях. Исследование проведено методами УФ-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии, спектрофотометрии, ПЭМ, РФА на модельной системе $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – ТАА – ЭА.



Мольное соотношение $\text{Cd(II)} : \text{ТАА}$ 1 – 1:0,2, 2 – 1:0,4, 3 – 1:0,6, 4 – 1:0,8, 5 – 1:1,0, 6 – 1:1,5, 7 – 1:2, 8 – 1:3, 9 – 1:5, $C_{\text{Cd(II)}} = 2,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рисунок 1 – Спектры поглощения растворов $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – ТАА – ЭА

В УФ спектрах растворов $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – ТАА – ЭА при $\lambda > 200$ нм зарегистрирована сложная полоса поглощения (рисунок 1). Ее коротковолновая компонента (280 нм) отнесена к не связанному в комплексные соединения ТАА. Длинноволновая компонента полосы (310 нм) связана с поглощением разнолигандных комплексных соединений $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CSNH}_2$. Батохромное смещение и увеличение интенсивности полосы при изменении мольного соотношения $\text{Cd}:\text{ТАА}$ объясняется изменением состояния равновесия реакции взаимодействия $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с ТАА. На это указывает зависимость величины смещения полосы поглощения от мольного

соотношения Cd:TAA (рисунок 2). Исходя из хода данной зависимости, сделано предположение об образовании в растворах комплексных соединений с мольным соотношением Cd:TAA = 1:1.

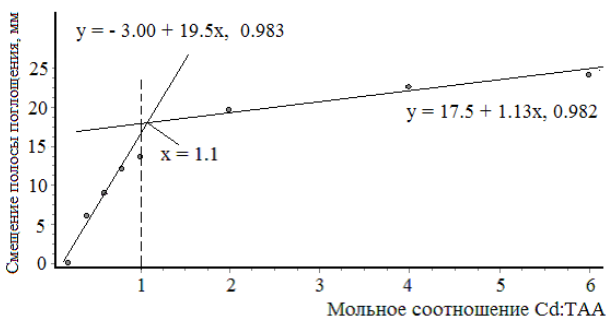


Рисунок 2 – Зависимость величины смещения полосы поглощения (1–8, рисунок 1) от мольного соотношения Cd:TAA в системе $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – TAA – ЭА

При длине волны в области максимума полосы поглощения комплексных соединений (310 нм) измерены оптические плотности растворов, содержащих реагенты в мольных соотношениях, изменяющихся от 1:0,2 до 1:10 (Cd:TAA). Результаты измерений обработаны спектрофотометрическими методами Асмуса и Бенеш-Гильдебранда. Подтверждено образование комплексных соединений с мольным соотношением Cd:TAA=1:1. Рассчитана константа взаимодействия трифторацетата кадмия с TAA в среде ЭА ($3,88 \cdot 10^2$, $S_r=0,03$, $n=3$, $P=0,95$).

Для систем с различным мольным соотношением Cd:TAA построены зависимости оптической плотности в области максимума полосы поглощения НЧ CdS (350 нм) от времени (рисунок 3). Методом графического дифференцирования на участке зависимости, соответствующем накоплению продуктов с постепенным увеличением скорости реакции (рисунок 3, участок 2), оценена скорость образования частиц CdS (рисунок 4). Выбраны оптимальные мольные соотношения, при которых коллоидные системы сохраняют устойчивость, достаточную для начала процесса их отверждения полимеризацией MMA в блоке.

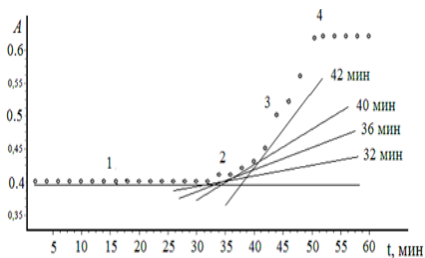


Рисунок 3 – Зависимость $A_{350}=f(t)$ для раствора $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O$ –ТАА–ЭА, $C_{Cd}=2,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение Cd:ТАА=1:4, $l = 1,00$ см

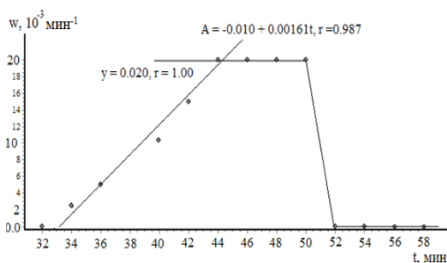
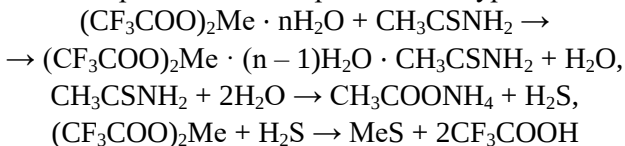


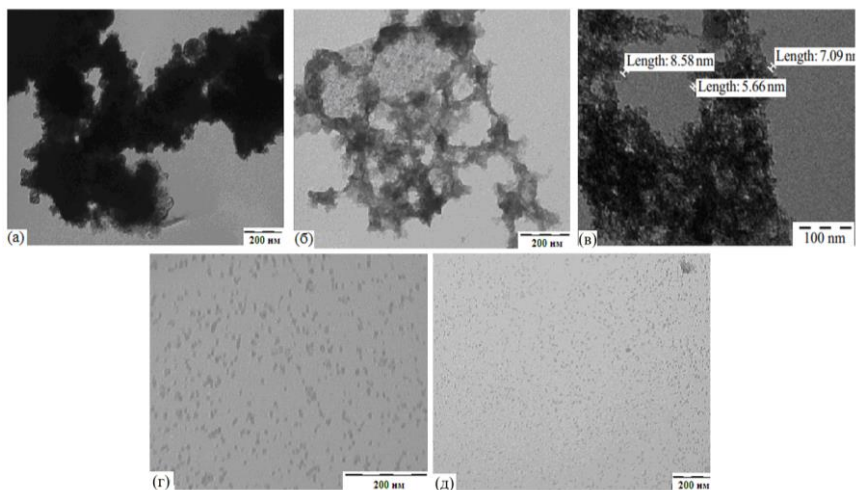
Рисунок 4 – Зависимость $w=f(t)$ для раствора $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O$ –ТАА–ЭА, мольное соотношение Cd: ТАА = 1:4

В общем виде образование НЧ представлено уравнениями:



По положению точки пересечения касательной, проведенной к ниспадающей ветви полосы поглощения, с абсциссой (рисунок 1) оценена величина ширины запрещенной зоны частиц CdS в растворе и по методике (Хайрутдинов Р.Ф., Успехи химии, 1998, 67 (2), 125) рассчитан их средний радиус (2,2 нм).

Исходя из данных РФА, НЧ CdS являются политипными с преобладающей кубической структурой, ОКР составляет 5,2 нм, что согласуется с литературными и расчетными данными. Результаты ПЭМ (рисунок 5) подтверждают формирование НЧ CdS диаметром <10 нм, протекающее через стадию образования агрегированных структур, покрытых слоем комплексных соединений.



а, б, в – фрагменты агрегатов частиц, покрытых слоем комплексных соединений; г, д – неагрегированные формы продуктов

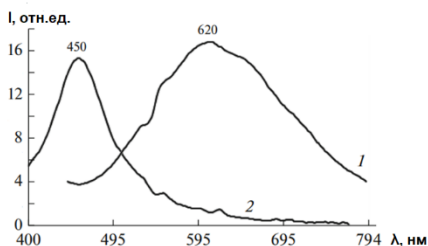
Рисунок 5 – ПЭМ фотографии продуктов, образовавшихся при взаимодействии трифторацетата кадмия с ТАА в ЭА

Четвертая глава посвящена исследованию фотолюминесцентных свойств композитов ПММА/CdS, ПММА/ZnS и ПММА/CdS:Me, где Me – Pb^{2+} , Eu^{3+} .

Исходя из данных ПЭМ во всех системах CdS, ZnS, CdS:Me наблюдается агрегация и комплексообразование на поверхности частиц. В процессе полимеризации происходит «просветление» полимеризуемых систем, сопровождающееся улучшением их однородности и увеличением пропускания в видимой области спектра. Это связано с продолжающимся формированием НЧ в процессе полимеризации MMA, разрушением агрегатов и комплексных соединений на их поверхности.

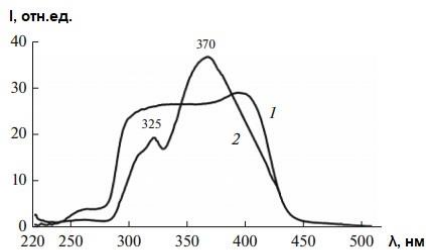
НЧ CdS и ZnS синтезированы в соответствии со схемой $(Zn(Cd) + ТАА + MMA) + t$, где Zn, Cd – трифторацетаты цинка или кадмия, t – нагревание при 70 °C в течение 20 мин. Для композитов характерна рекомбинационная ФЛ (рисунки 6 и 7). Она возникает на уровнях дефектов кристаллической структуры частиц. Контур и интенсивность спектральных полос в большей мере определяются приповерхностным слоем и поверхностью частиц и зависят от методики синтеза, определяющей их состав и структуру. Значительная полуширина

спектральных полос вызвана размерной дисперсностью частиц, политипностью кристаллической структуры, а также аморфным состоянием полимерной матрицы.



1 – ПММА/CdS, 2 – ПММА/ZnS

Рисунок 6 – Спектры ФЛ композитов,
 $\lambda_B = 370$ нм

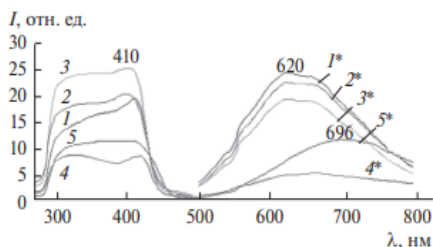


1 – ПММА/CdS, 2 – ПММА/ZnS

Рисунок 7 – Спектры возбуждения
ФЛ композитов для ФЛ с λ_L 620 нм
и 440 нм соответственно

Схему синтеза легированных частиц можно представить в виде $(Cd + Pb(Eu)+TAA+MMA) + t$, где Cd, Pb, Eu – трифторацетаты кадмия, свинца или европия (III), t – нагревание ($70^\circ C$) в течение 20 мин.

При легировании CdS ионами Pb^{2+} в небольших мольных соотношениях Cd:Pb ($C_{Cd} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) интенсивность ФЛ возрастает (рисунок 8, спектры 1*–3*), максимум полосы ФЛ батохромно смещается в пределах нескольких нм. Наблюдаемый эффект связан с увеличением дефектности поверхности CdS и размера частиц. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Pb^{2+} (Cd:Pb) приводит к уменьшению интенсивности ФЛ (рисунок 8, спектр 4*), что объясняется образованием на поверхности частиц CdS оболочки $Pb(Cd)S$ и комплексов, блокирующих люминесцирующие центры.

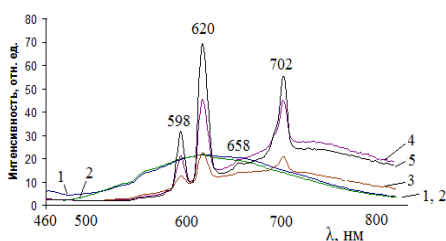


Спектры возбуждения ФЛ (1–5) для ФЛ с $\lambda_L = 680$ нм и ФЛ (1*–5*), $\lambda_B = 370$ нм. Мольные соотношения Cd:Pb:

1, 1* – 1:0,0025; 2, 2* – 1:0,005;
3, 3* – 1:0,01; 4, 4* – 1:1,5; 5, 5* – 1:0.
Время полимеризации для композита
5 – 8 ч, в остальных случаях – 24 ч.

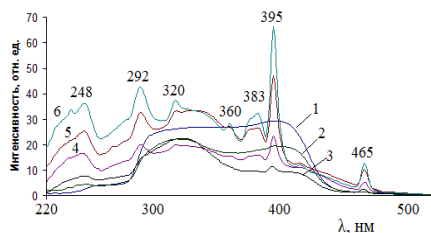
Рисунок 8 – Спектры композитов
ПММА/CdS:Pb

В спектрах ФЛ композитов, содержащих НЧ CdS:Eu (рисунки 9 и 10), кроме широкой полосы рекомбинационной ФЛ наблюдаются полосы внутризонной ФЛ ионов Eu^{3+} с максимумами 585, 598, 620, 658 и 702 нм. Они связаны с внутриконтинуальными ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ электронными переходами в ионах Eu^{3+} . Интенсивность ФЛ композитов увеличивается. Изменение положения, контура и интенсивности широких полос рекомбинационной ФЛ связано с увеличением дефектности частиц и, как следствие, с значительным усложнением их энергетической диаграммы. Спектр возбуждения ФЛ композитов (рисунок 10) включает компоненты, связанные с межзонными переходами в НЧП, с собственным поглощением ионов Eu^{3+} (395 нм, 465 нм), а также с поглощением хромофорных групп в составе европиевых комплексов на поверхности частиц. Полосы с максимумами <300 нм (рисунок 10) подтверждают вхождение ионов Eu^{3+} в состав кристаллической структуры НЧ.



Мольные соотношения Cd:Eu: 1 – 1:0 (CdS), 2 – 1:0,5, 3 – 1:5, 4 – 1:10, 5 – 1:20, $C_{\text{Cd}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л реакционной смеси.

Рисунок 9 – Спектры ФЛ композитов ПММА/CdS:Eu, $\lambda_{\text{В}} = 396$ нм



Мольные соотношения Cd:Eu: 1 – 1:0 (CdS), 2 – 1:0,5, 3 – 1:5, 4 – 1:10, 5 – 1:20, $C_{\text{Cd}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л реакционной смеси

Рисунок 10 – Спектры возбуждения ФЛ композитов ПММА/CdS:Eu, $\lambda_{\text{Л}} = 620$ нм

В пятой главе приведены спектрально-люминесцентные свойства двуслойных НЧ, представленных формулами ПММА/(Zn,Cd)S, ПММА/(Cd,Mn)S, ПММА/(Zn,Cd)S:Mn, ПММА/(Zn,Pb,Mn)S и ПММА/(Cd,Pb,Mn)S. Общими чертами спектров ФЛ и возбуждения ФЛ композитов являются сложность и неоднородное уширение спектральных полос, вызванные размерной дисперсией частиц, разнообразием люминесцирующих дефектных состояний и соответствующих им уровней энергии. Спектральные

свойства данных систем рассмотрим на примере композитов ПММА/(Zn,Cd)S и ПММА/(Cd,Mn)S (рисунки 11–14).

Схемы синтеза НЧ серии (Zn,Cd)S представлены в виде (здесь и далее обозначения на схемах аналогичны указанным выше, нумерация спектров на рисунках соответствует нумерации схем):

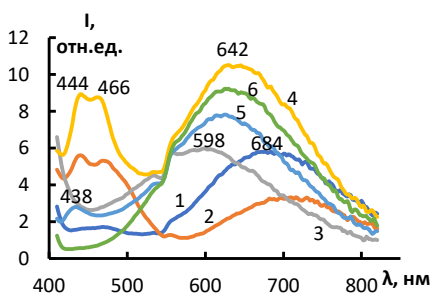
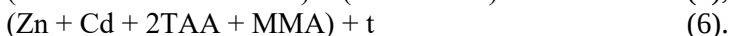
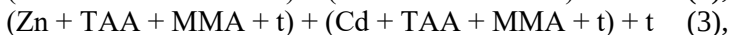
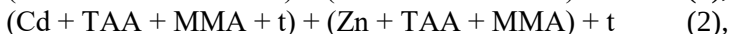
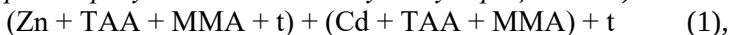


Рисунок 11 – Спектры ФЛ композитов ПММА/(Zn,Cd)S, $\lambda_{\text{в}}=370$ нм

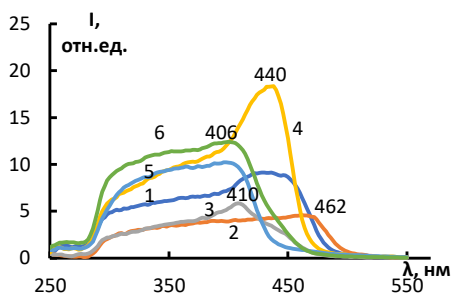
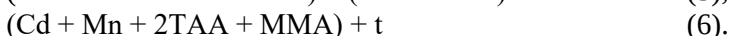
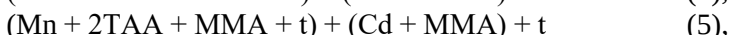
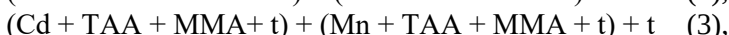
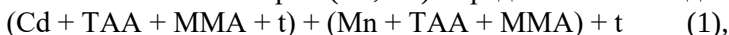


Рисунок 12 – Спектры возбуждения ФЛ композитов ПММА/(Zn,Cd)S, $\lambda_{\text{пл}}=680$ нм

В спектрах композитов ПММА/(Zn,Cd)S (рисунки 11 и 12), присутствует широкая длинноволновая полоса ФЛ, связанная с CdS. Ее максимум батохромно смещается в зависимости от методики синтеза и, соответственно, состава и структуры образующихся частиц. В спектрах композитов 2, 4 и 5 наблюдается коротковолновая полоса ФЛ ZnS. В целом, они являются комбинацией спектров CdS и ZnS.

Схемы синтеза НЧ серии (Cd,Mn)S представлены в виде:



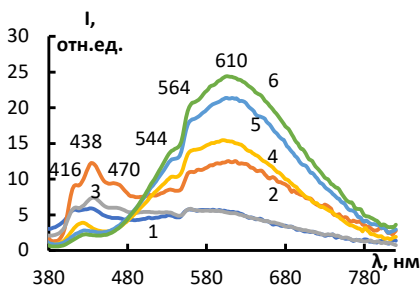


Рисунок 13 – Спектры ФЛ композитов ПММА/(Cd,Mn)S, $\lambda_{\text{в}}=330$ нм

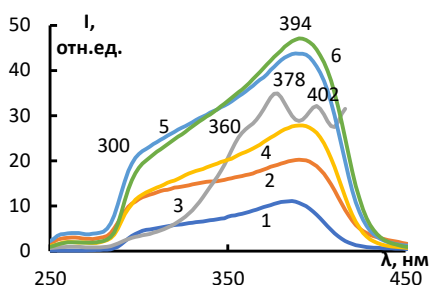


Рисунок 14 – Спектры возбуждения ФЛ композитов (Cd,Mn)S, $\lambda_{\text{д}}=680$ нм

В спектрах ФЛ и возбуждения ФЛ композитов ПММА/(Cd,Mn)S наблюдаются одна или две сложные полосы (рисунки 13 и 14). Коротковолновая полоса ФЛ связана с собственными дефектами структуры CdS, а также с ионами Mn^{2+} , формирующими дефекты в кристаллической структуре CdS. Длинноволновая полоса ФЛ связана с реализацией рекомбинационных процессов на уровнях дефектов кристаллической структуры в приповерхностном слое и на поверхности частиц, а также с электронными переходами между собственными ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ уровнями энергии ионов Mn^{2+} , возбуждающимися в результате переноса энергии полупроводниковой матрицы (<580 нм), поглощенной ей при межзонном переходе электронов, что проявляется увеличением интенсивности ФЛ. На основании анализа спектров высказаны предположения о структуре НЧ в составе ПММА матрицы.

В шестой главе приведены результаты исследования ФЛ композитов, содержащих МНЧ на основе трехслойной структуры ZnS/CdS/ZnS. В процессе синтеза при последовательном введении в состав реакционной смеси трифторацетатов цинка, кадмия, цинка и ТАА в эквивалентном каждой соли количестве, одновременно вводили трифторацетаты легирующих катионов Mn (II), Cu (II), Pb (II) и Eu (III), тем самым реализуя попытку синтеза МНЧ, послойно легированных одинаковыми или различными катионами.

Общая схема синтеза МНЧ представлена в виде: $(\text{Zn} + \text{Me}_1 + \text{TAA} + \text{MMA} + \text{t}) + (\text{Cd} + \text{Me}_2 + \text{TAA} + \text{MMA}) + (\text{Zn} + \text{Me}_3 + \text{TAA} + \text{MMA}) + \text{t}$, где Me_1 , Me_2 , Me_3 – это трифторацетаты марганца (II), меди

(II), свинца (II) и европия (III). Нумерация спектров (рисунки 15 и 16) соответствует нумерации следующих схем:

1 – ПММА/[ZnS/CdS/ZnS], 2 – ПММА/[ZnS:Mn/CdS/ZnS:Mn],

3 – ПММА/[ZnS:Pb/CdS/ZnS:Pb], 4 – ПММА/[ZnS:Mn/CdS:Mn/ZnS],

5 – ПММА/[ZnS:Mn/CdS:Pb/ZnS:Mn],

6 –

ПММА/[ZnS:Mn/CdS:Pb/ZnS]

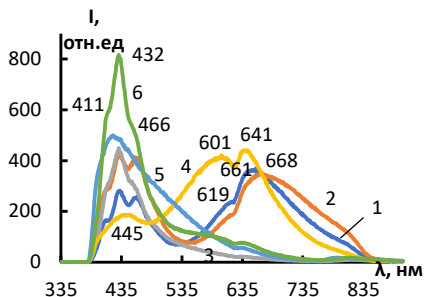


Рисунок 15 – Спектры ФЛ
ПММА/(Zn,Cd,Zn)S:Mn,Pb,
 $\lambda_{\text{в}}=320$ нм

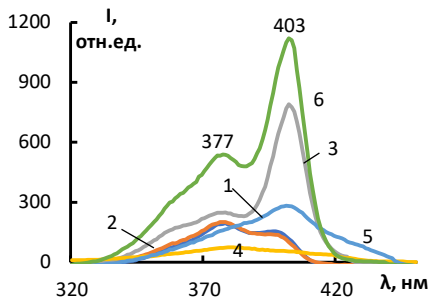


Рисунок 16 – Спектры возбуждения ФЛ
ПММА/(Zn,Cd,Zn)S:Mn,Pb, $\lambda_{\text{д}}=430$ нм

Нумерация спектров, представленных на рисунке 17, соответствует нумерации схем:

1, 5 – ПММА/[ZnS:Mn/CdS:Eu/ZnS:Cu],

2, 6 – ПММА/[ZnS:Eu/CdS:Mn/ZnS:Cu],

3, 7 – ПММА/[ZnS:Mn/CdS:Cu/ZnS:Eu],

4, 8 – ПММА/[ZnS:Mn/CdS:Cu/ZnS:Eu](CF₃COO)₃, $C_{\text{Eu}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

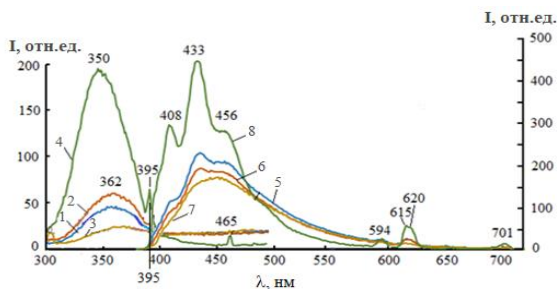


Рисунок 17 – Спектры возбуждения ФЛ (1–4), $\lambda_{\text{д}}=616$ нм и ФЛ (5–8), $\lambda_{\text{в}}=395$ нм
ПММА/(Zn,Cd,Zn)S:Mn,Cu,Eu

В результате анализа спектров (рисунки 15–17) были выявлены следующие зависимости в проявлении спектрально-люминесцентных свойств:

1. Легирование МНЧ приводит к увеличению интенсивности ФЛ композитов.

2. Коротковолновая полоса ФЛ в спектрах всех композитов (рисунки 15, 16), связана со структурно-примесными дефектами в кристаллической структуре ZnS, а также с малоинтенсивной полосой ФЛ полимерной матрицы. При усложнении структуры МНЧ и легировании полоса структурируется, наблюдается увеличение ее интенсивности.

3. Сложная длинноволновая полоса ФЛ связана с дефектами в приповерхностном слое и на поверхности CdS. Исчезновение данной полосы в спектрах (рисунок 15, спектры 3, 5, 6) объясняется внутренним расположением слоя сульфида кадмия, а также тушением ФЛ, вызванным многообразием дефектов, образующихся вследствие высокой степени легирования МНЧ.

4. ФЛ, связанная с ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ электронными переходами в ионах марганца, проявляется лишь при легировании слоя CdS (рисунок 11, спектр 4). Введение ионов марганца и свинца увеличивает интенсивность коротковолновой полосы ФЛ.

5. ФЛ ионов Eu^{3+} проявляется спектральными полосами с максимумами при длинах волн 594 нм, 615 нм и 701 нм, соответствующими ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$ электронным переходам ионов Eu^{3+} (рисунок 17). Низкая интенсивность европиевых полос ФЛ объясняется невысокими коэффициентами поглощения ионов Eu^{3+} и относительно низкой их концентрацией в образцах (рисунок 17, спектры 3, 7). При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} , а также в результате переноса энергии полупроводниковой матрицы на его возбужденные уровни энергии интенсивность полос ФЛ ионов Eu^{3+} увеличивается. Увеличение интенсивности полосы рекомбинационной ФЛ объясняется (рисунок 17, спектр 8) переносом энергии, поглощенной комплексными соединениями на поверхности частиц, на уровни структурных дефектов с последующей рекомбинацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были получены следующие результаты:

1. Впервые методом возникающих реагентов при проведении коллоидного синтеза взаимодействием трифторацетатов металлов с ТАА в среде ММА и ЭА синтезированы НЧ сульфидов цинка и кадмия, двухслойные легированные структуры на основе сульфидов цинка, кадмия и марганца, а также МНЧ на основе полупроводниковой матрицы состава ZnS/CdS/ZnS , общей формулы $[(\text{Zn,Cd})\text{S:Me}]\text{Me}^{n+}$ где $(\text{Zn,Cd})\text{S}$ – это ZnS , CdS , ZnS/CdS и ZnS/CdS/ZnS , а Me , Me^{n+} – это Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Pb^{2+} и Eu^{3+} .

2. Установлено, что образование сульфидов металлов и их легированных структур в среде ЭА и ММА происходит в результате гидролитического разрушения тиацетамидных комплексных соединений металлов с соотношением $\text{Me} : \text{ТАА} = 1 : 1$, усиливающегося при нагревании. Установлены оптимальные концентрации ($C_{\text{Me}} < 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и концентрационные соотношения реагентов ($C_{\text{Me}}:C_{\text{ТАА}} = 1:1$ и $1:2$), температура ($70\text{--}90^\circ\text{C}$) и время начальной стадии реакции (20 мин), необходимые для образования коллоидных систем, устойчивость которых достаточна для синтеза оптически прозрачных полиакриловых композитов.

3. Впервые установлены условия синтеза и легирования сульфидов цинка и кадмия в среде полимеризующегося ММА. Непрерывным синтезом получены полиакрилатные композиты, состав основных компонентов которых представлен следующими формулами: ПММА/ZnS , ПММА/CdS , $\text{ПММА/}(\text{Zn,Cd})\text{S}$, $\text{ПММА/}(\text{Cd,Mn})\text{S}$, $\text{ПММА/}(\text{Zn,Cd,Zn})\text{S}$ и их легированные структуры общей формулы $\text{ПММА/}[(\text{Zn,Cd})\text{S:Me}]\text{Me}^{n+}$ где $(\text{Zn,Cd})\text{S}$ – это ZnS , CdS , ZnS/CdS и ZnS/CdS/ZnS , а Me , Me^{n+} – это Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Pb^{2+} и Eu^{3+} . Светопропускание композитов при длинах волн больше 450 нм достигает 92 % при толщине образцов до 5 мм.

4. Методами электронной спектроскопии и ПЭМ установлено, что формирование НЧ в среде ЭА и ММА проходит через стадию образования агрегированных структур, покрытых слоем комплексных соединений, с последующим их разрушением в процессе полимеризации ММА длительностью 24 часа. Показано, что средний диаметр НЧ не превышает 10 нм, при образовании полупроводниковых структур и легировании он увеличивается в

пределах нескольких нанометров, размер агрегатов достигает десятков нанометров.

5. Установлено, что ФЛ НЧ заявленного состава в полиакрилатных композитах возникает в результате реализации рекомбинационного механизма на уровнях структурных дефектов, расположенных в запрещенной зоне НЧП, а также при переходах электронов по системе собственных энергетических уровней ЛК (Mn^{2+} , Eu^{3+}), образующих внутризонные центры свечения в структуре НЧ. Возбуждение ФЛ НЧ происходит в результате перехода электронов из валентной зоны полупроводниковой матрицы НЧ в зону проводимости, на уровни структурных дефектов и по системе собственных уровней ЛК во внутризонных центрах свечения.

6. Увеличение интенсивности ФЛ НЧ заявленного состава в полиакрилатных композитах связано с переносом энергии из зоны проводимости и с уровней дефектов на собственные уровни энергии ЛК (Mn^{2+} , Eu^{3+}), с обратным переносом энергии на уровни структурных дефектов, а также с переносом энергии хромофорных групп в составе лигандов и полиакрилатной матрицы на уровни энергии ЛК (Eu^{3+}). Уменьшение интенсивности ФЛ связано с высокой степенью легирования НЧ, и как следствие безызлучательными переходами по системе уровней энергии в запрещенной зоне полупроводниковой матрицы, а также с образованием в пограничном слое и на поверхности частиц блокирующих люминесцентные центры сульфидов марганца, свинца и меди при увеличении концентрации соответствующих ионов в составе реакционных смесей.

Перспективы дальнейшей работы по данной теме заключаются в создании методики синтеза послойно легированных МНЧ с узкой размерной дисперсией, оптимизации способа легирования, адаптации разработанных методик к другим полупроводниковым системам, выявлении закономерностей фотолюминесцентных свойств полиакриловых композитов от условий синтеза, состава, структуры и морфологии наноразмерных полупроводниковых модификаторов, в исследовании электрических, магнитных, механических свойств данных композитов, а также во внедрении композитов в научные лаборатории предприятий опто-механической отрасли промышленности при разработке новых оптических материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору химических наук, доценту, профессору кафедры техносферной безопасности и аналитической химии Алтайского государственного университета Смагину Владимиру Петровичу, сотрудникам Томского государственного университета кандидату химических наук, старшему научному сотруднику проблемной научно-исследовательской лаборатории химии редкоземельных элементов Ереминой Нине Степановне и кандидату химических наук, инженеру испытательной лаборатории технических систем и средств досмотра Бирюкову Александру Александровичу, а также сотрудникам межрегионального центра коллективного пользования Томского государственного университета за помощь в проведении инструментальных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Смагин В. П. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат: Cd(Mn,Pb)S / В. П. Смагин, **А. А. Исаева**, Н. С. Еремина, А. А. Бирюков // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 6. – С. 924–929. – 0.75 / 0.19 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Smagin V. P. Synthesis and Absorption and Luminescence Spectra of Poly(methyl methacrylate):Cd(Mn,Pb)S Composites / V. P. Smagin, **A. A. Isaeva**, N. S. Eremina, A. A. Biryukov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 88, № 6. – P. 1020–1025. – DOI: 10.1134/S1070427215060208.

2. Смагин В. П. Синтез и люминесценция активированного ионами свинца (II) сульфида кадмия в среде полиметилметакрилата / В. П. Смагин, Н. С. Еремина, **А. А. Исаева** // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62, № 1. – С. 130–136. – DOI: 10.7868/S0044457X17010226. – 0.88 / 0.30 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Smagin V. P. Synthesis and Luminescence of Lead (II)-Activated Cadmium Sulfide in Poly(methyl methacrylate) / V. P. Smagin,

N. S. Eremina, **A. A. Isaeva** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 62, № 1. – P. 131–137. – DOI: 10.1134/S0036023617010223.

3. Смагин В. П. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат/CdS:Ln (III) / В. П. Смагин, Н. С. Еремина, **A. A. Исаева**, Ю. В. Ляхова // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 3. – С. 252–259. – DOI: 10.7868/S0002337X17030083. – 1.00 / 0.25 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Smagin V. P. Synthesis and Luminescence Spectra of Poly(methyl methacrylate)/CdS:Ln (III) Composites / V. P. Smagin, N. S. Eremina, **A. A. Isaeva**, Yu. V. Lyakhova // Inorganic Materials. – 2017. – Vol. 53, № 3. – P. 263–270. – DOI: 10.1134/S0020168517030086.

4. **Исаева А. А.** Взаимодействие трифторацетата кадмия с тиацетамидом в малополярных органических средах / А. А. Исаева, В. П. Смагин, В. А. Зяблицкая // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 108–114. – DOI: 10.1134/S0044457X19010112. – 0.88 / 0.30 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Isaeva A. A. The Reaction between Cadmium Trifluoroacetate and Thioacetamide in Low-Polar Organic Media / A. A. Isaeva, V. P. Smagin, V. A. Zyablitskaya // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 64, № 1. – P. 144–150. – DOI: 10.1134/S003602361901011X.

5. **Исаева А. А.** Влияние условий синтеза на фотолюминесценцию композиций полиметилметакрилат/(Zn_xCd_{1-x})S / А. А. Исаева, В. П. Смагин // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 10. – С. 1020–1025. – DOI: 10.1134/S0044457X19100064. – 0.75 / 0.38 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Isaeva A. A. Influence of Synthesis Conditions on the Photoluminescence of Poly(methyl methacrylate)/(Zn_xCd_{1-x})S Compositions / A. A. Isaeva, V. P. Smagin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 64, № 10 – P. 1199–1204. – DOI: 10.1134/S0036023619100061.

6. **Исаева А. А.** Влияние ионов свинца на фотолюминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат/(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S / А. А. Исаева, В. П. Смагин // Известия вузов. Химия и химическая технология. –

2020. – Т. 63, № 11. – С.82–87. – DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6231 – 0.75 / 0.38 а.л.

Scopus: Isaeva A. A. Influence of Lead Ions on Photoluminescent Properties of Polymethyl Metacrylate /(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S Compositions / A. A. Isaeva, V. P. Smagin // ChemChemTech. – 2020. – Vol. 63, № 11. – P. 82–87.

7. **Исаева А. А.** Фотолюминесценция квантовых точек (Zn, Pb, Mn)S в полиакрилатной матрице / А. А. Исаева, В. П. Смагин // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54, № 5. – С. 435–440. – DOI: 10.21883/FTP.2020.05.49255.9316. – 0.75 / 0.38 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Isaeva A. A. Photoluminescence of (Zn, Pb, Mn)S Quantum Dots in Polyacrylate Matrix / A. A. Isaeva, V. P. Smagin // Semiconductors. – 2020. – Vol. 54, № 5. – P. 511–517. – DOI: 10.1134/S106378262005005X.

8. Смагин В. П. Фотолюминесценция квантовых точек $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ в полиакрилатной матрице / В. П. Смагин, **А. А. Исаева**, Н. С. Еремина // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128, № 5. – С. 651–658. – DOI: 10.21883/OS.2020.05.49326.326-19. – 1.00 / 0.33 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Scopus:

Smagin V. P. Photoluminescence of $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ Quantum Dots in a Polyacrylate Matrix / V. P. Smagin, **A. A. Isaeva**, N. S. Eremina // Optics and Spectroscopy. – 2020. – Vol. 128, № 5. – P. 656–663. – DOI: 10.1134/S0030400X20050161.

9. **Исаева А. А.** Синтез и фотолюминесценция наноразмерных структур на основе сульфидов цинка, кадмия и марганца в полиакрилатной матрице / А. А. Исаева, В. П. Смагин // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54, № 12. – С. 1321–1330. – DOI: 10.21883/FTP.2020.12.50232.9475. – 1.25 / 0.63 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Isaeva A. A. Synthesis and Photoluminescence of Nanostructures Based on Zinc, Cadmium, and Manganese Sulfides in a Polyacrylate Matrix / A. A. Isaeva, V. P. Smagin // Semiconductors. – 2020. – Vol. 54, № 12. – P. 1583–1592. – DOI: 10.1134/S1063782620120106.

Патенты:

10. Патент № 2 610 614 С2. Российская Федерация. Светопреломляющие металлсодержащие полимеризуемые композиции и способ их получения / Смагин В. П. (RU), **Исаева А. А.** (RU); патентообладатель: федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет» (RU). – № 201514166, заявл. 30.09.2015; опубл. 14.02.2017, Бюл. № 5. – 15 с.

11. Патент № 2 615 701 С2. Российская Федерация. Люминесцирующие металлсодержащие полимеризуемые композиции и способ их получения / Смагин В. П. (RU), **Исаева А. А.** (RU), Еремина Н. С. (RU); патентообладатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет» (RU). – № 2015113631/17, заявл. 30.09.2015; опубл. 06.04.2017, Бюл. № 10. – 20 с.

12. Патент № 2 676 986 С1. Российская Федерация. Светопреломляющие полимерные композиции / Смагин В. П. (RU), **Исаева А. А.** (RU), Скачков А. Г. (RU); патентообладатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет» (RU). – № 2017138787, заявл. 06.11.2017; опубл. 14.01.2019, Бюл. № 2. – 13 с.

Публикации в прочих научных изданиях:

13. **Исаева А. А.** Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций ПММА: Cd(Mn)S / А. А. Исаева, В. П. Смагин // Труды молодых ученых : материалы Второй региональной молодежной конференции «Мой выбор — НАУКА!». Барнаул, 20–24 апреля, 2015 г. – Барнаул, 2015. – Т. 2, вып. № 12. – С. 115–118. – 0.18 / 0.10 а.л.

14. **Исаева А. А.** Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат: Cd(Mn,Pb)S:Eu(III) / А. А. Исаева // XXVI Менделеевская конференция молодых ученых : сборник тезисов. Самара, 17–23 апреля 2016 г. – Самара, 2016. – С. 89. – 0.07 а.л.

15. **Исаева А. А.** Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат: Cd(Mn, Pb)S/ А. А. Исаева // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета. Томск, 17–20 мая 2016 г. – Томск, 2016. – С. 77–78. – 0.10 а.л.

16. **Исаева А. А.** Синтез и свойства наночастиц сульфида кадмия в малополярных органических средах / А. А. Исаева,

А. А. Бирюков, В. П. Смагин // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего : материалы IX Международной научной конференции. Иваново, 13–16 сентября 2016 г. – Иваново, 2016. – С. 131. – 0.06 / 0.02 а.л.

17. **Исаева А. А.** Полимерные нанокомпозиты на основе полиметилметакрилата, модифицированного сульфидами металлов и ионами европия (III) / А. А. Исаева // Физико-химия и технология неорганических материалов : материалы XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 18–21 октября 2016 г. – Москва, 2016. – С. 393–395. – 0.21 а.л.

18. **Исаева А. А.** Нанокомпозиты на основе полиметилметакрилата и сульфидов металлов / А. А. Исаева, Н. С. Еремина, В. П. Смагин // Физикохимия процессов переработки полимеров : материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием. Иваново, 03–07 октября 2016 г. – Иваново, 2016. – С. 71. – 0.09 / 0.03 а.л.

19. Смагин В. П. Синтез оптически прозрачных полимерных композиций, модифицированных активированным сульфидом кадмия / В. П. Смагин, **А. А. Исаева** // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тезисы докладов. Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 г. – Екатеринбург, 2016. – Т. 2б. – С. 100–101. – 0.05 / 0.02 а.л.

20. **Исаева А. А.** Синтез и фотолюминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат/ $\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}$ / А. А. Исаева, В. П. Смагин // Новые материалы и перспективные технологии : сборник материалов Четвертого Междисциплинарного научного форума с международным участием. Москва, 27–30 ноября 2018 г. – Москва, 2018. – С. 226–228. – 0.19 / 0.10 а.л.

21. Смагин В. П. Люминесценция квантовых точек A2B6 и их комплексов с ионами лантаноидов в полиакрилатной матрице / В. П. Смагин, **А. А. Исаева** // Спектроскопия координационных соединений : тезисы докладов XV Международной конференции. Туапсе, 30 сентября – 06 октября 2018 г. – Краснодар, 2018. – С. 184–185. – 0.09 / 0.04 а.л.

22. **Исаева А. А.** Люминесценция $\text{Cd}(\text{Mn})\text{S}$ в полимерной матрице / А. А. Исаева, В. П. Смагин // Ползуновский вестник. – 2018. – № 2. – С. 107–110. – DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.02.020. – 0.35 / 0.18 а.л.

23. **Исаева А. А.** Фотолюминесценция композиций полиметилметакрилат/ $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S}$ / А. А. Исаева, В. П. Смагин //

Физикохимия полимеров и процессов их переработки : сборник трудов VII Всероссийская научная конференция с международным участием. Иваново, 16–20 сентября 2019 г. – Иваново, 2019. – С. 121–122. – 0.08 / 0.04 а.л.

24. **Исаева А. А.** Синтез и фотолюминесцентные свойства полимерных композиций на основе полиметилметакрилата и квантовых точек $(\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y)\text{S}$ / А. А. Исаева, В. П. Смагин // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы : материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. Улан-Удэ, 23–26 сентября 2020 г. – Улан-Удэ, 2020. – Ч. 1. – С. 76–78. – 0.07 / 0.04 а.л.

25. **Исаева А. А.** Квантово-размерные структуры «ядро/оболочка/оболочка» на основе сульфидов кадмия и цинка, послойно легированных ионами марганца, в (поли)акрилатной матрице / А. А. Исаева // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А. Г. Стромберга. Томск, 21–24 сентября 2020 г. – Томск, 2020. – С. 85–86. – 0.09 а.л.

26. **Исаева А. А.** Фотолюминесценция композиций ПММА/ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$ / А. А. Исаева, О. В. Юношева, В. П. Смагин // Инновационные материалы и технологии : материалы международной научно-технической конференции молодых ученых. Минск, Республика Беларусь, 09–10 января 2020 г. – Минск, 2020. – С. 293–295. – 0.12 / 0.04 а.л.

27. **Исаева А. А.** Люминесценция многослойных квантовых точек $((\text{Zn},\text{Mn})\text{S}/(\text{Cd},\text{Cu})\text{S}/\text{ZnS}):\text{Eu(III)}$ в матрице полиметилметакрилата / А. А. Исаева, В. П. Смагин // Спектроскопия координационных соединений : сборник научных трудов XVII Международной конференции. Краснодар, 10–13 сентября, 2020 г. – Краснодар, 2020. – С. 103–104. – 0.09 / 0.04 а.л.

28. **Исаева А. А.** Фотолюминесценция многослойных квантовых точек A(II)B(VI) , легированных ионами марганца (II), свинца (II) и меди (I, II) / А. А. Исаева // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной

29. 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. Томск, 17–20 мая 2021 г. – Томск, 2021. – Т. 2. – С. 334–335. – 0.09 а.л.

30. **Исаева А. А.** Фотолюминесценция полимерных композиций на основе полиметилметакрилата и многослойных полупроводниковых квантовых точек [Электронный ресурс] / А. А. Исаева // ЛОМОНОСОВ–2021 : материалы международного молодежного научного форума. Москва, 12–23 апреля 2021 г. – Москва, 2021. – 1 с. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_39_21992.htm (дата обращения: 04.10.2021). – 0.08 а.л.

31. Смагин В. П. Фотолюминесценция низкоразмерных композитных структур полиметилметакрилат/(Zn,Cd,Mn,Eu)S / В. П. Смагин, **А. А. Исаева** // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91, № 5. – С. 808–814. – DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50693.291-20. – 0.88 / 0.44 а.л.

32. Смагин В. П. Фотолюминесценция композитов полиметилметакрилат /[(Zn,Cd)S:Mn,Cu,Eu]» / В. П. Смагин, **А. А. Исаева** // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47, № 16. – С. 46–50. – DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51330.18741. – 0.63 / 0.31 а.л.

33. **Исаева А. А.** Фотолюминесценция многослойных квантовых точек $A^{II}B^{VI}$, легированных ионами марганца (II) и меди (I, II) / А. А. Исаева, Л. В. Затонская, П. В. Лыков, В. П. Смагин // Ползуновский вестник. – 2021. – № 2. – С. 212–217. – DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.030. – 0.75 / 0.19 а.л.

Издательская лицензия ЛР 020261 от 14.01.1997.

Подписано в печать 24.03.2022.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Усл.-печ. л. 1,63. Тираж 100. Заказ 109.

Типография Алтайского государственного университета:

656049, Барнаул, ул. Димитрова, 66