

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДИНАМИКУ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ CdZnS/ZnS ДОПИРОВАННЫХ $Mn^{2+}$

© 2025 г. А. А. Васин<sup>1,2,\*</sup>, А. Л. Добряков<sup>1,2</sup>, А. Н. Костров<sup>1,2</sup>, Е. Е. Корозникова<sup>1</sup>, Ф. Е. Гостев<sup>1,2</sup>, И. В. Шелаев<sup>1,2</sup>, О. Ю. Антонова<sup>2</sup>, С. Ю. Кочев<sup>3</sup>, В. А. Надточенко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет, МФТИ), Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*E-mail: a2vasin@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.06.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 10.09.2024 г.

Методом фемтосекундной лазерной спектроскопии изучена динамика дифференциальных спектров поглощения квантовых точек (КТ)  $Mn^{2+}:Zn_{0.48}Cd_{0.52}S/ZnS$  после возбуждения фемтосекундным (фс) импульсом 360 нм в апротонных неполярном циклогексане и полярном пропиленкарбонате растворителях в сравнении с протонным полярным растворителем — водой. В спектрах поглощения и люминесценции КТ в воде выявлены полосы, относящиеся к ловушечным состояниям. Полоса выцветания, относящаяся к краевому экситону КТ, затухает в воде существенно быстрее, чем в апротонных растворителях, что позволяет предположить быстрый перенос электрона с  $1S_e$ -уровня в ловушечные состояния в конкуренции с переносом электрона на марганец. По-видимому, конкуренция этих процессов является причиной снижения квантового выхода люминесценции марганца в  $Mn^{2+}:Zn_{0.48}Cd_{0.52}S/ZnS$  при переходе от апротонных растворителей к воде.

**Ключевые слова:** фемтосекундная лазерная спектроскопия, квантовые точки, многоэкситонная релаксация, “горячие” экситоны, стохастическая кинетика

DOI: 10.31857/S0023119325010011 EDN: SQNAUB

### ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) представляют собой нанокристаллы полупроводника, размеры которого сравнимы или меньше Боровского радиуса экситона для данного материала. В КТ проявляется эффект квантового ограничения для электронов и дырок, образующих экситон в нанокристаллах полупроводника. КТ обладают рядом уникальных оптических свойств, такими как высокий коэффициент экстинкции, широкий спектр поглощения, узкий спектр флуоресценции, сверхбыстрый нелинейно оптический отклик. КТ представляют значительный интерес для использования в оптоэлектронике, солнечной энергетике [1], фотокатализе [2, 3], биоимиджинге и в качестве биосенсоров [4]. Характерной особенностью краевого экситона КТ является небольшой стоксов сдвиг полосы люминесценции относительно полосы поглощения экситона. Одним из способов получения люминесценции КТ с большим стоксовым сдвигом является легирование КТ марганцем  $Mn^{2+}$ . В таких КТ происходит тушение краевого экситона и локализация

энергии возбуждения на 3d электронных уровнях марганца, что приводит к стоксовому сдвигу люминесценции, близкому к 1 эВ [5–7]. Было показано, что тушение краевого экситона с возбуждением  $Mn^{2+}$ , вероятно, происходит по механизму переноса заряда с переносом электрона с  $1S_e$ -уровня на марганец и окисления марганца дыркой  $1S_{3/2}$  [5].

Допированные марганцем КТ обладают яркой люминесценцией около 580–600 нм, значительным временем люминесценции  $Mn^{2+}$  ( ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ), близким к 4 мс, а также способностью к генерации горячих электронов за счет процессов ап-конверсии [8]. Данные свойства люминесценции  $Mn^{2+}$  полезны при использовании данных материалов в биоимиджинге и фотокатализе.

КТ, в случае биоимиджинга и фотокатализа, могут использоваться в виде водных дисперсий. Однако КТ, синтезированные в органических растворителях, часто имеют пониженный квантовый выход люминесценции в воде [9]. В КТ, допированных марганцем, эффект растворителя на квантовый выход люминесценции  $Mn^{2+}$  менее выражен, чем на кванто-

вый выход краевого экситона, но тем не менее вода может понижать квантовый выход люминесценции марганца. Такое влияние воды на квантовый выход люминесценции КТ может быть, предположительно, связано либо с неспецифическим эффектом полярности среды, либо с преципитацией КТ коллоида [10]. Полярный растворитель-вода может влиять на скорость редокс-тушения краевого экситона КТ на границе раздела нанокристалл/растворитель. Редокс-тушение продемонстрировано ранее [11–13]. Полярность растворителя также может влиять на динамику носителей заряда зарядов внутри КТ и/или скорость их локализации в ловушках [14], т.е. на скорость конкурирующих с возбуждением  $\text{Mn}^{2+}$  каналов релаксации экситона. Адсорбция молекул воды на поверхности КТ и/или гидролиз поверхности могут приводить к образованию ловушечных состояний, что может существенно повлиять на квантовый выход люминесценции [15].

Цель данной работы исследовать фемтосекундную динамику дифференциальных спектров поглощения КТ  $\text{CdZnS/ZnS}$ , допированных  $\text{Mn}^{2+}$ , после фемтосекундного импульса возбуждения в трех растворителях — циклогексане, пропиленкарбонате и воде. Фотофизические свойства данного образца  $\text{Mn}^{2+}:\text{CdZnS/ZnS}$  в циклогексане были изучены ранее [16]. В водных растворах данный образец КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{CdZnS/ZnS}$  ранее не изучался. Дифференциальные спектры поглощения отражают динамику экситонов и ловушечных состояний. Вода является полярным  $\epsilon_0 = 80$ ,  $\epsilon_\infty = 1.955$  [17] растворителем. Также вода — это протонный растворитель, поэтому можно предположить, что поверхность  $\text{Mn}^{2+}:\text{CdZnS/ZnS}$  может существенно модифицироваться. Апротонные растворители полярный пропиленкарбонат  $\epsilon_0 = 76.9$ ,  $\epsilon_\infty \sim 2$  [18, 19] и неполярный циклогексан  $\epsilon_0 = 2.056$ ,  $\epsilon_\infty = 2.024$  [20] химически инертны к КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{CdZnS/ZnS}$ . Изменения КТ под действием воды изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния путем сравнения спектров КТ после растворения в циклогексане и в воде.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования были образцы КТ состава  $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S/ZnS}$ . Синтез КТ, допированных  $\text{Mn}^{2+}$ , описан ранее [16]. КТ ядро/оболочка  $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S/ZnS}$  синтезировали по двухстадийной схеме [16]. В первой стадии синтезировали ядро  $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S}$ , после чего КТ отмывали от  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхности КТ. Затем наращивали оболочку  $\text{ZnS}$ . Общий диаметр КТ  $7.6 \pm 0.9$  нм. Отно-

шение мольных долей  $\text{Mn/Cd}$  в образцах равно 0.0067, что соответствует среднему числу ионов марганца в КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S/ZnS}$ , равному 7.8. Стабилизация КТ в воде осуществлялась с помощью сополимера 2-(метакрилоилокси)этилтриметиламоний метилсульфата и стеарилметакрилата, 27 кДа, который позволял перенести КТ из неполярного циклогексана в воду, как это описано ранее [16, 21]. Квантовый выход люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$  при возбуждении на дине волны 360 нм в циклогексане равен 60%, в воде — 30% [16].

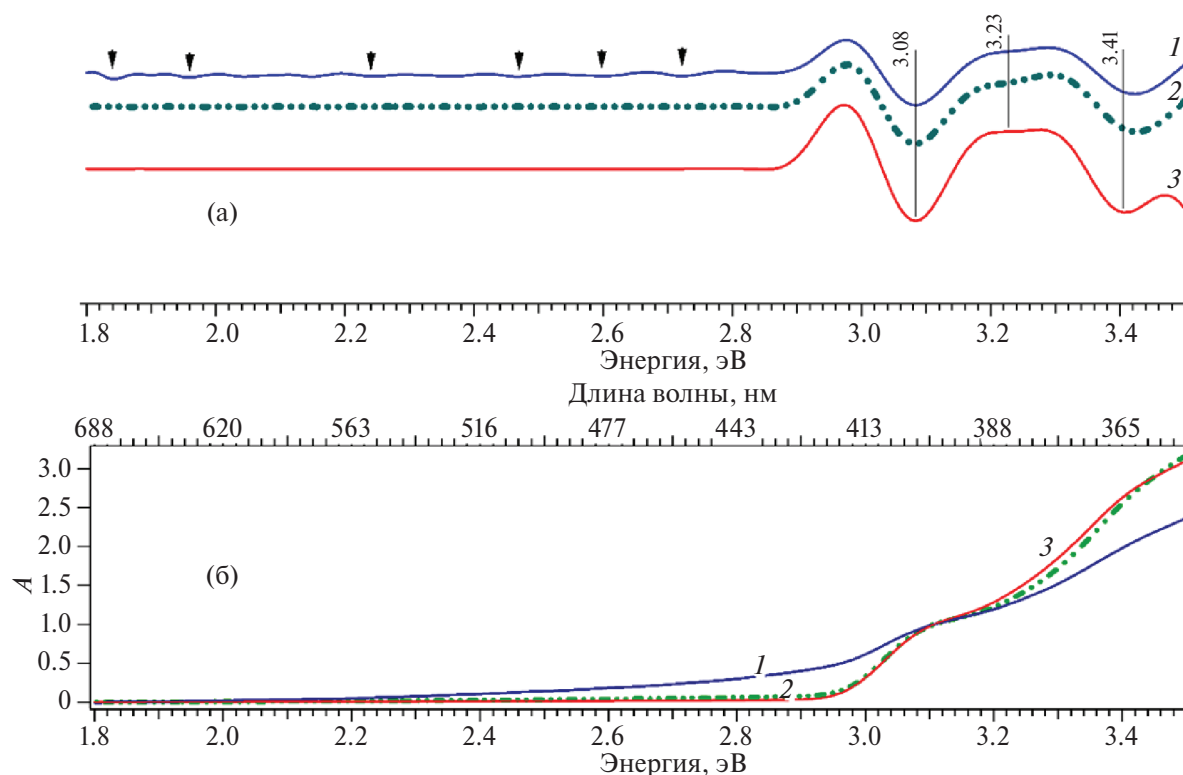
Измерения спектров поглощения в УФ-видимой области проводили с помощью спектрофотометра ближнего инфракрасного диапазона UV-vis Shimadzu 3600. Эксперименты по фотолюминесценции (ФЛ) проводили на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC. Все оптические измерения проводились при комнатной температуре в условиях окружающей среды.

Измерения быстропротекающих процессов в КТ проводили методом фемтосекундной лазерной спектроскопии возбуждение-зондирование с использованием широкополосного импульса зондирования белого континуума. Импульс накачки имел длительность 30 фс, несущую длину волны 360 нм и энергию 40 нДж. Диаметр импульса накачки составлял 300 мкм, диаметр импульса зондирования — 180 нм. Толщина реакционной прокачной ячейки составляла 300 мкм. Возбуждение КТ соответствовало режиму однократного возбуждения. Образец обновлялся между падающими лазерными импульсами с помощью накачки в ячейке. Поляризация накачки-зонда была ориентирована под магическим углом  $54.7^\circ$ . Температура ячейки составляла 293 К. Подробно методика измерений и установка описаны ранее [12].

Спектры комбинированного рассеивания регистрировали с помощью рамановского микроскопа-спектрометра Bruker Senterra (Германия). КТ наносили толстым слоем на стекло из фторида кальция и регистрировали при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS/ZnS}$  в используемых растворителях показаны на рис. 1. Также на рис. 1 отмечены три нижних экситонных перехода. Спектры КТ в апротонных циклогексане и пропиленкарбонате практически совпадают. Сравнение спектров поглощения и их вторых производных показывает, что положение экситонных пиков почти не меняется в ряду — апротонные неполярный циклогексан, полярный пропиленкарбонат и про-



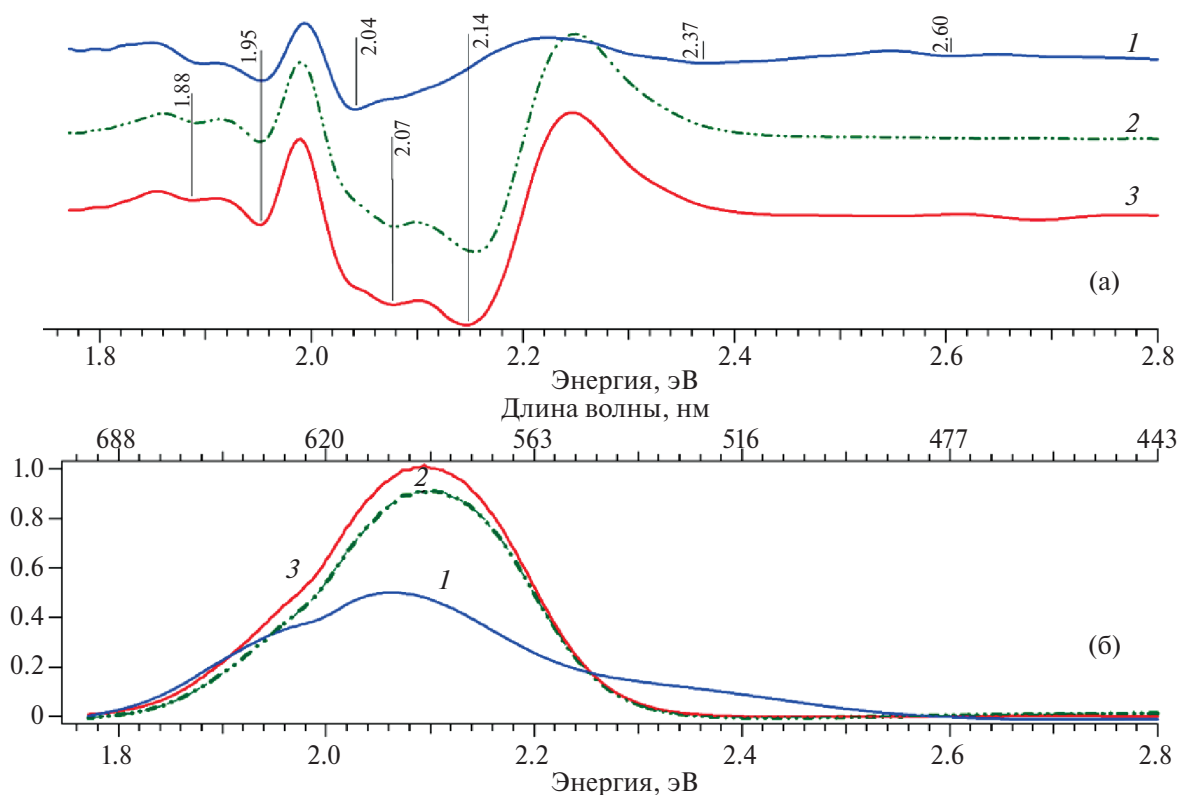
**Рис. 1.** Спектры поглощения КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ , растворенных в воде 1, пропиленкарбонате 2 и циклогексане 3. (а) Спектры в виде вторых производных, (б) спектры поглощения.

тонный полярный вода растворители. С другой стороны, образцы, растворенные в воде, имеют плечо поглощения при длинах волн более 420 нм (ниже 2.8 эВ). Это плечо, вероятно, связано с поглощением ловушечных состояний. Данное предположение подтверждают спектры поглощения в представлении вторых производных (рис. 1а). Вторая производная спектра поглощения в водных растворах выявляет слабые пики полос поглощения ловушек, которые отмечены стрелками на рис. 1а.

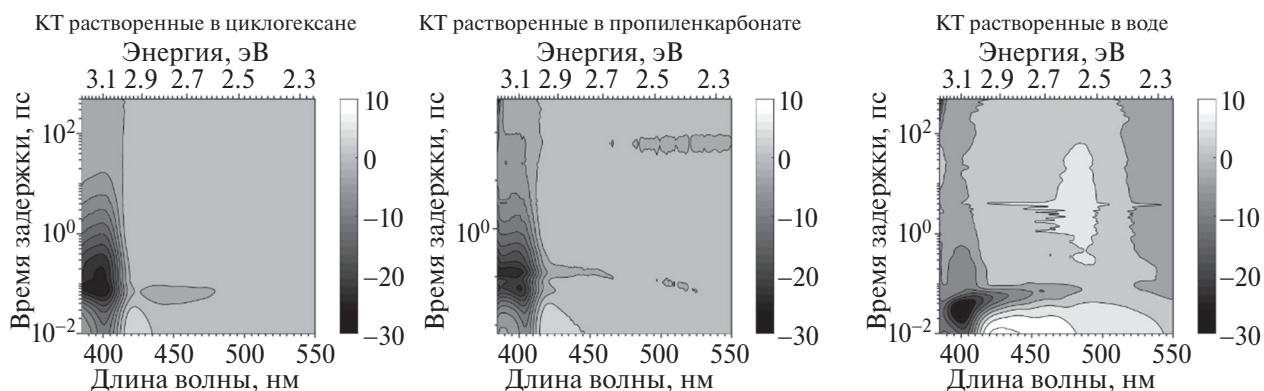
Рисунок 2 показывает спектры люминесценции КТ. КТ, растворенные в циклогексане и пропиленкарбонате, люминесцируют с проявлением нескольких полос в области около 580 нм (2.14 эВ), которые хорошо разделяются в представлении спектра в виде второй производной (рис. 2а). Эта люминесценция соответствует переходу  $\text{Mn}^{2+}$  ( ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ ) [8, 22]. Спектры люминесценции  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{Zn}$  в апротонных растворителях — циклогексане и пропиленкарбонате близки. В водных растворах спектры люминесценции несколько отличаются от спектров в апротонных растворителях, но и в воде также наблюдаются близкие к апротонным растворителям полосы люминесценции  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{Zn}$  1.88, 1.95, 2.04 и 2.07, 2.14 эВ. Различие в спектрах  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  переходов между апротонными и протонными растворителями состоит в распределении по интенсив-

ностям перечисленных полос. Изменения в кристаллической решетке могут приводить к смещению пика люминесценции марганца. В частности, в работе [23] было показано, что обработка КТ  $\text{ZnS}$ , допированных марганцем, тиолами при высокой температуре может привести к смещению эмиссии марганца в красную область. По аналогии с выводом работы [16] можно предположить, что взаимодействие КТ  $\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$  с водой является причиной изменения спектра люминесценции марганца. Также ранее в спектрах ЭПР для данных образцов КТ было показано, что с может распределяться между ядром и поверхностью [16]. Для исследуемого образца характерно положение марганца в ядре и оболочке. Взаимодействие марганца с водой может приводить к наблюдаемым изменениям в интенсивностях пиков  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ . Также в воде наблюдаются дополнительные полосы люминесценции, которые отсутствуют в спектрах апротонных растворителей. Например, полосы в более коротковолновом диапазоне около 517 нм (2.37 эВ) и 480 нм (2.65 эВ), которые лежат вне диапазона переходов марганца. Эти полосы, по-видимому, следует отнести к люминесценции ловушечных состояний  $\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ .

Эволюция дифференциальных спектров поглощения  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$  в циклогексане, пропиленкарбонате и воде показана на рис. 3, 4. Диффе-



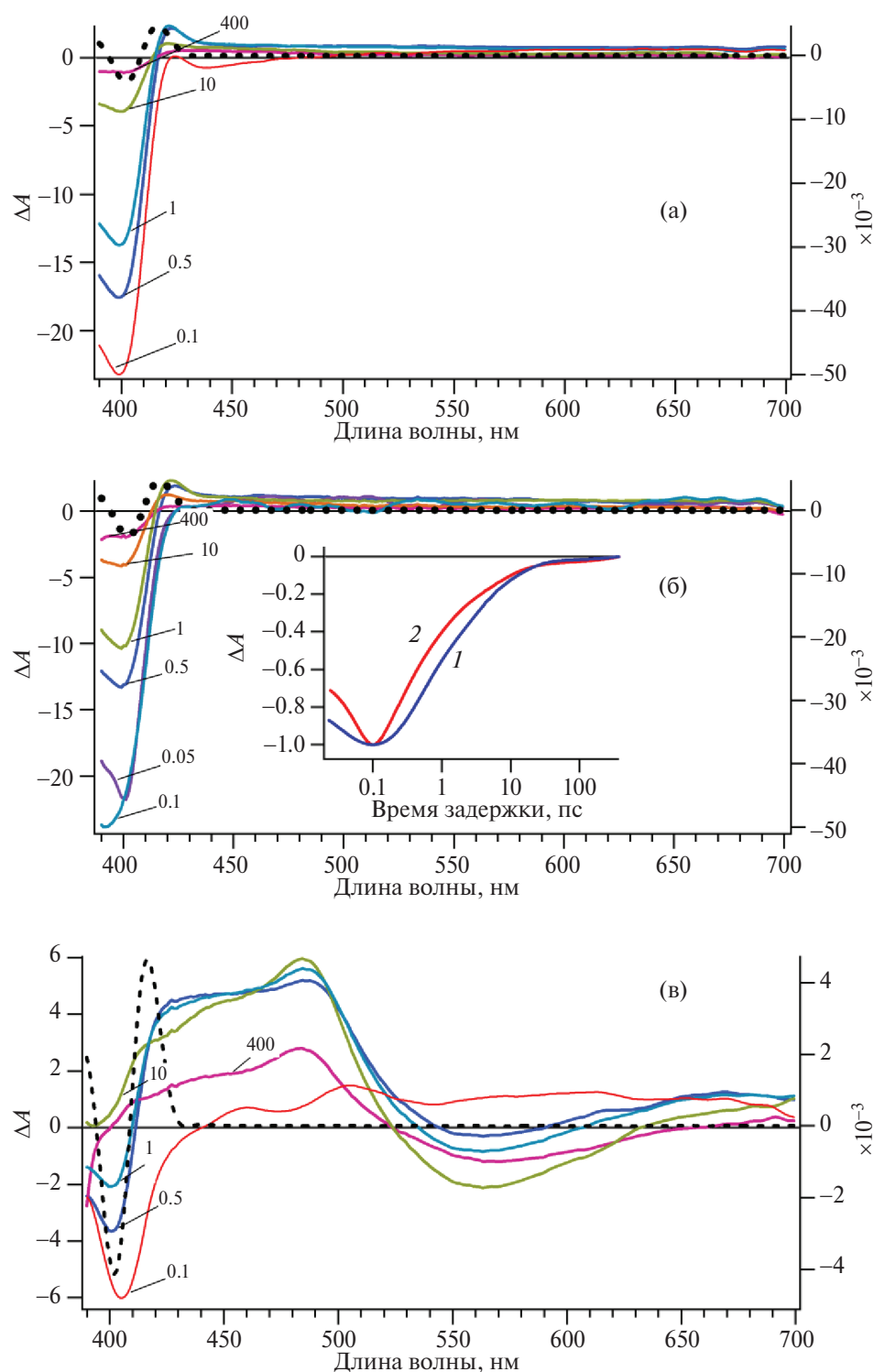
**Рис. 2.** Спектры люминесценции КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ , растворенных в воде 1, пропиленкарбонате 2 и циклогексане 3 при возбуждении 360 нм. (а) Спектры люминесценции в виде второй производной, (б) спектры люминесценции.



**Рис. 3.** Дифференциальные спектры  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$  после возбуждения импульсом 360 нм (3.44 эВ) для КТ, растворенных в циклогексане, пропиленкарбонате и в воде.

ренциальные спектры определяются как  $\Delta A(\lambda, t) = A(\lambda, t) - A(\lambda, t = -)$ , где  $A(\lambda, t)$  – поглощение образца в момент времени  $t$  после импульса возбуждения и  $A(\lambda, t = -)$  – поглощение образца до импульса возбуждения (без возбуждения). В дифференциальном спектре можно выделить полосы положительного знака  $\Delta A(\lambda, t) > 0$  и отрицательного знака  $\Delta A(\lambda, t) < 0$ . Полосы  $\Delta A(\lambda, t) > 0$  обусловлены поглощением из возбужденных состояний в вышележащие возбужденные состояния (ESA – excited state absorption). Полоса  $\Delta A(\lambda, t) < 0$  обусловлена выцветанием полосы

поглощения (BL – bleaching), т.к. происходит обеднение основного состояния после возбуждения, если рассматривать схему оптических переходов КТ в представлении экситонных уровней, или увеличение заселенности возбужденного электронного уровня, если рассматривать схему переходов в представлении электрон-дырочных состояний. Второй причиной возникновения полосы  $\Delta A(\lambda, t) < 0$  является стимулированное излучение из возбужденных состояний (SE – stimulated emission). В КТ также можно наблюдать S-образную полосу, в которой два плеча



**Рис. 4.** Спектры переходного поглощения КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ , растворенных в циклогексане (а), пропиленкарбонате (б) и воде (в). На рисунке (б) на вставке показаны кинетики затухания BL1 для КТ, растворенных в циклогексане (линия 1) и в пропиленкарбонате (линия 2). Время задержки спектра в пикосекундах. Штрих пунктиром показан спектр поглощения КТ в виде второй производной.

с противоположными знаками  $\Delta A(\lambda, t) < 0$  и  $\Delta A(\lambda, t) > 0$  вследствие сдвига Штарка, индуцируемого либо экситон-экситонным взаимодействием, либо полем локализованных зарядов.

Возбуждение импульсом 360 нм (3.44 эВ) соответствует возбуждению третьего и, возможно, за счет перекрывания с широким импульсом возбуждения четвертого экситона в  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ . На рис. 3

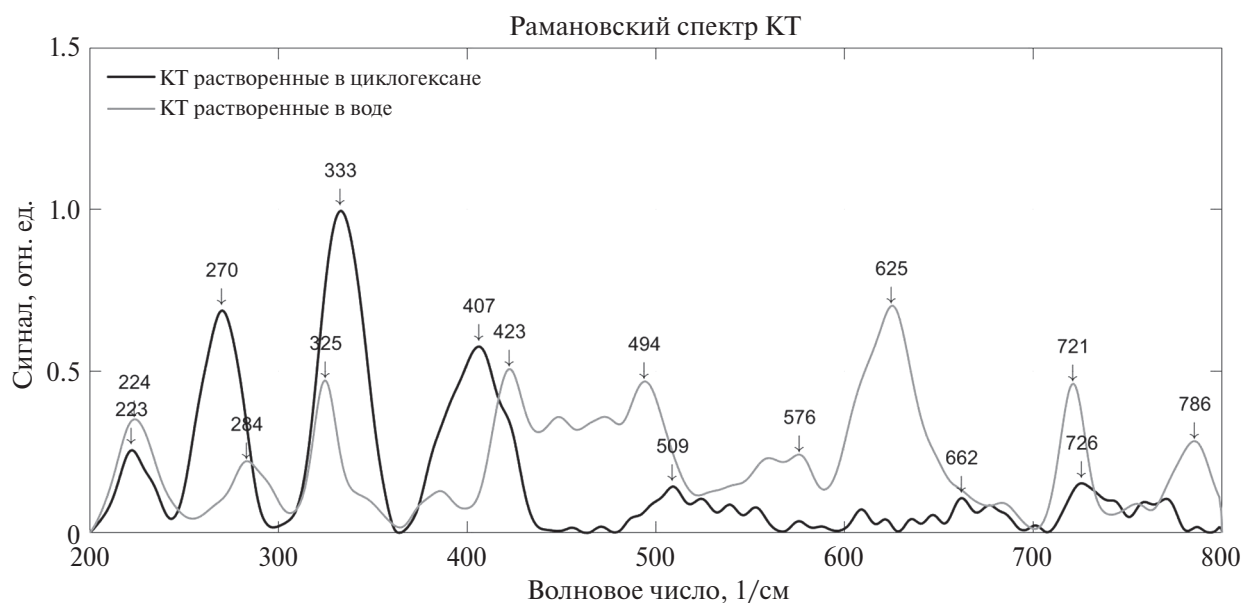
представлены контурные карты изменения во времени дифференциальных спектров КТ. Рисунок 3 дает общее представление об эволюции дифференциальных спектров. Из этого представления можно заключить, что в области пика поглощения краевого экситона  $\sim 400$  нм ( $2.14$  эВ) наблюдается пик выцветания BL1, который обусловлен заполнением  $1S_e$  электронного уровня КТ [24]. Положение BL1 полосы не зависит от растворителя и соответствует положению полосы поглощения первого экситона в спектрах поглощения. Как видно из этих рисунков, максимальная амплитуда пика BL1 достигается при времени задержки около  $100$  фс в апротонных растворителях, в воде это время близко к  $50$  фс. Рост амплитуды пика BL1 обусловлен заполнением  $1S_e$  электронного уровня за счет релаксации из вышележащих экситонных состояний третьего и второго экситонных уровней. По мере релаксации вышележащих экситонных состояний для КТ видно появление дополнительного отрицательного сигнала, выцветание  $\Delta A < 0$  в области длин волн более  $420$  до приблизительно  $475$  нм. Так как эта спектральная область предположительно относится к ловушкам, выцветание связано с заполнением ловушечных состояний и снижением их поглощения и/или люминесценции SE из ловушечных состояний. Особенно сильно выцветание  $420$ – $475$  нм проявляется в случае воды. Также на рис. 3 в дифференциальных спектрах поглощения можно выявить полосы поглощения, которые связаны с ESA поглощением ловушек и полосой штарковского сдвига. Эти особенности более отчетливо проявляются на рис. 4, где показаны дифференциальные спектры для выбранных времен задержки.

На рис. 4 показан спектр поглощения КТ в виде второй производной. Доминирующая полоса выцветания BL1 по положению соответствуют полосе краевого экситона. Вблизи BL1 с длинноволнового края наблюдается пик поглощения, обусловленный штарковским сдвигом краевого экситона на счет экситон-экситонных взаимодействий и взаимодействий с локализованными зарядами [5]. В апротонных растворителях наблюдается широкая  $\sim 450$ – $700$  нм и слабая полосы поглощения, которые обычно связывают с ESA поглощением ловушечных состояний. В области  $430$ – $450$  нм в апротонных растворителях при коротком времени задержки ( $0.1$  пс) можно наблюдать стимулированную эмиссию SE краевого экситона. Так как  $1S_e$ -состояние быстро тушится, плюс к этому полоса SE перекрывается с ESA поглощением, то SE-сигнал быстро исчезает в дифференциальных спектрах. Дифференциальные спектры КТ в воде существенно отлича-

ются от спектров в апротонных растворителях. В воде проявляются существенно более интенсивные полосы ESA поглощения в диапазоне длин волн более  $450$  нм и в диапазоне  $\sim 530$ – $600$  нм наблюдаются SE-полосы люминесценции, которые следует отнести к ловушечным состояниям, так как  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  спин-запрещенный переход фосфоресценции марганца, близкий по длине волны к данному диапазону, проявляться при данном уровне чувствительности регистрации  $\Delta A$  не должен. Следует отметить, что ESA поглощение ловушек проявляется на начальных временах задержки, что указывает на то, что ловушечные состояния могут заселяться параллельно с возбуждением экситонов при поглощении света импульса возбуждения.

Из рис. 3, 4 видно, что BL1-полоса тушится в пикосекундной шкале времени, что связано с обеднением заселенности  $1S_e$  электронного состояния за счет переноса электрона на марганец и в ловушечные состояния. В воде, когда в КТ появляются дополнительные ловушки, тушение происходит быстрее, чем в апротонных растворителях. Эффект диэлектрической проницаемости на скорость переноса заряда в КТ можно оценить, сравнивая динамику полос в КТ, растворенных в апротонных неполярном циклогексане и полярном пропиленкарбонате. Качественно, как видно из рис. 3, 4, затухание BL1-полосы мало различимо. Но это различие можно выявить из анализа кинетической кривой затухания BL1.

На вставке рис. 4в приведены кинетики затухания полосы BL1 в циклогексане и пропиленкарбонате. Отметим рост амплитуды BL1 на отрезке времени  $0.05$ – $0.1$  пс. Этот рост амплитуды BL1 обусловлен релаксацией вышележащих экситонных состояний с заполнением  $1S_e$ -уровня. Как видно из графика, изменение диэлектрической проницаемости среды проявляет небольшой эффект на скорость спада амплитуды BL1 для задержек более  $0.1$  пс. Кинетика затухания носит мультиэкспоненциальный характер, что типично для коллоидных растворов КТ [6]. Для количественной оценки времен затухания было произведено обратное преобразование Лапласа. Характерные времена затухания BL1 составили  $0.52$ ,  $7.2$  и  $51.8$  пс для КТ, растворенных в циклогексане, и  $0.37$ ,  $3.73$  и  $13.9$  пс для КТ, растворенных в пропиленкарбонате. Быстрое затухание полосы BL1, как было показано ранее, связано с быстрым переносом электрона с  $1S_e$  на  $Mn^{2+}$ , что, по-видимому, является причиной высокого квантового выхода люминесценции марганца в апротонных растворителях [5]. Можно отметить, что если наиболее быстрые времена отличаются в  $0.52/0.37 = 1.4$  раза, то самые



**Рис. 5.** Усредненные спектры комбинационного рассеяния КТ, растворенных в циклогексане (черные спектр), и КТ, растворенных в воде (серый спектр).

медленные  $51.8/13.9 = 3.7$  раза. То есть мы наблюдаем эффект полярности на скорость обеднения заселенности  $1\text{Se}$  электронного уровня. Этот эффект должен проявляться как для реакций переноса электрона в ловушки, концентрация которых относительно системы с водой невысока, так и для переноса электрона на  $\text{Mn}^{2+}$ . Точно разделить оба эти канала не удастся. Однако видно, что в воде (рис. 4), когда ловушек много, скорость затухания  $\text{BL1}$  существенно возрастает, по сравнению с апротонными системами. Этот факт позволяет предположить, что конкуренция ловушечных состояний с  $\text{Mn}^{2+}$  в реакциях переноса электрона обуславливает существенное снижение квантового выхода люминесценции в воде. Это предположение согласуется с предположением работы [25], в которой падение квантового выхода КТ, не допированных марганцем, связывали с ловушечными состояниями КТ в воде.

Были получены спектры рамановского рассеяния для образцов КТ структуры ядро–оболочка ( $\text{Mn}:\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{ZnS}$ ), растворенных в воде и циклогексане (рис. 5). Наиболее интенсивный пик в обоих образцах виден при сдвиге  $\sim 330\text{ см}^{-1}$ . Данный пик относится к продольному оптическому фонону ( $1\text{LO}$ )  $\text{ZnCdS}$  [26–28]. Первый обертоном ( $2\text{LO}$ ) оптического фонона наблюдался для обоих образцов в районе  $660\text{ см}^{-1}$ . Заметно, что соотношения интенсивностей  $1\text{LO}$  и  $2\text{LO}$  в образцах отличаются. Соотношение интенсивностей  $2\text{LO}$  и  $\text{LO}$  сильно связано с силой электрон-фононного взаимодействия в КТ. В циклогексане хорошо видно плечо в районе  $340\text{ см}^{-1}$ , вероятно, относящееся к оптическому фо-

нону  $\text{ZnS}$  оболочки. Полоса  $224\text{ см}^{-1}$  принадлежит продольному оптическому фонону поверхности. Полосы  $270$  и  $284\text{ см}^{-1}$  относятся к продольным оптическим фононам ( $\text{TO}$ ). Интенсивные полосы  $407$  и  $423\text{ см}^{-1}$  предположительно могут принадлежать рассеиванию второго порядка, которое состоит из поперечных акустических ( $\text{TA}$ ) и продольных оптических ( $\text{LO}$ ):  $\text{LO} + \text{TA}$  фонон [28].

Одним из предполагаемых механизмов влияния воды на КТ может быть гидратирование поверхности КТ ионами  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$ . Данный эффект наблюдался в работе [29] на объемном материале  $\text{ZnS}$ . Было показано, что в зависимости от стехиометрического соотношения ионов  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  на поверхности будут адсорбироваться ионы  $\text{OH}^-$  и/или  $\text{H}^+$ . Несмотря на наличие стабилизатора, в КТ возможен схожий механизм модификации поверхности. Маркером такого процесса может выступать слабая полоса рассеивания в районе  $385\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует симметричному колебанию  $\text{Zn}-\text{O}$  [30]. Кроме того, в воде может происходить процесс окисления сульфида. Результатом этого процесса может быть вымывание  $\text{SO}_4^{2-}$  с кристалла и образование вакантных  $\text{Zn}^{2+}$ , на которых дополнительно могут адсорбироваться гидроксиды  $\text{OH}^-$ . Подтверждением такого процесса является интенсивный пик  $625\text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебанию  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## ВЫВОДЫ

Положение первых трех экситонных полос в спектрах поглощения  $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S}/\text{ZnS}$  очень слабо зависит от растворителя в ряду циклогексан,

пропиленкарбонат, вода. Однако в полярном протонном растворителе в воде в спектрах поглощения наблюдаются полосы ловушечных состояний, присутствующие только в водном растворе.

Спектры люминесценции ионов марганца в  $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S}/\text{ZnS}$  в апротонных растворителях неполярном циклогексане и полярном пропиленкарбонате близки по форме. В протонном растворителе в воде наблюдаются те же спектральные полосы перехода марганца, что и в апротонных растворителях, но отношение интенсивностей полос в протонном и в протонных растворителях существенно отличается. Также в водном растворе проявляются полосы люминесценции ловушечных состояний.

Наблюдается существенное различие дифференциальных спектров  $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S}/\text{ZnS}$  в апротонных и протонном растворителях после возбуждения фемтосекундным импульсом 360 нм в области поглощения ловушек. В водных растворах наблюдаются интенсивные полосы ESA поглощения и SE люминесценции ловушек.

В водных растворах затухание полосы выплывания BL1 происходит существенно быстрее, чем в протонных растворителях. По-видимому, это ускорение затухания BL1 связано с переходами с электронных уровней на уровни ловушек. Конкуренция переходов на ловушки и  $\text{Mn}^{2+}$ , по-видимому, является причиной снижения квантового выхода люминесценции марганца в воде по сравнению с апротонными растворителями.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке госзадания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 17.01.2024 № 075-03-2024-117.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamat P.V. // J. Phys. Chem. C. Am. Chem. Soc. 2008. V. 112. № 48. P. 18737–18753.
2. Sun P. et al. // Chem. Eng. J. 2023. V. 458. P. 141399.
3. Rtimi S., Kiwi J., Nadtochenko V. // Curr. Opin. Chem. Eng. 2021. V. 34. P. 100731.
4. Martynenko I.V. et al. // J. Mater. Chem. B. Royal Soc. Chem. 2017. V. 5. № 33. P. 6701–6727.
5. Cherepanov D. et al. // Nanomaterials. MDPI. 2021. V. 11. № 11. P. 3007.
6. Nadtochenko V. et al. // Chem. Phys. Lett. North-Holland. 2020. V. 743. P. 137160.
7. Pandey A., Sarma D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2016. V. 642. № 23. P. 1331–1339.
8. Wang C.W., Orrison C., Son D.H. // Bull. Korean Chem. Soc. 2022. V. 43. № 4. P. 492–500.
9. Yu W.W. et al. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2006. V. 348. № 3. P. 781–786.
10. Spirin M.G., Brichkin S.B., Razumov V.F. // High Energy Chem. 2015. V. 49. № 6. P. 426–432.
11. Cui S.C. et al. // J. Phys. Chem. C. Am. Chem. Soc. 2010. V. 114. № 2. P. 1217–1225.
12. Gostev F.E. et al. // High Energy Chem. 2018. V. 52. № 6. P. 508–509.
13. Gostev F.E. et al. // High Energy Chem. 2018. V. 52. № 6. P. 492–497.
14. du Fossé I. et al. // J. Phys. Chem. C. Am. Chem. Soc. 2021. V. 125. № 43. P. 23968–23975.
15. Moon H. et al. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 34. P. 1804294.
16. Nadtochenko V. et al. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2022. V. 429. P. 113946.
17. Archer D.G., Wang P. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. № 2. P. 371–411.
18. Simeral L., Amey R.L. // J. Phys. Chem. Am. Chem. Soc. 1970. V. 74. № 7. P. 1443–1446.
19. Barthel J., Feuerlein F. // J. Sol. Chem. 1984. V. 13. № 6. P. 393–417.
20. Hassan G.E. et al. // Opt. Mater. (Amst). North-Holland. 1996. V. 5. № 4. P. 327–332.
21. Kabachii Y.A. et al. // Mendelev Commun. 2021. V. 31. № 3. P. 315–318.
22. Pradeep K.R., Viswanatha R. // APL Mater. 2020. V. 8. № 2. P. 20901.
23. Pradhan N., Peng X. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 11. P. 3339–3347.
24. Klimov V.I. et al. // Phys. Rev. B. Am. Phys. Soc. 1999. V. 60. № 19. P. 13740.
25. Pechstedt K. et al. // J. Phys. Chem. C. Am. Chem. Soc. 2010. V. 114. № 28. P. 12069–12077.
26. Sethi R. et al. // Chem. Phys. Lett. North-Holland. 2010. V. 495. № 1–3. P. 63–68.
27. de Jesus J.P.A., Jimenez M.Z., La Porta F. de A. // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 188. P. 110147.
28. Osman M.A., Abd-Elrahim A.G., Othman A.A. // J. Alloys Comp. 2017. V. 722. P. 344–357.
29. Wang M. et al. // Chem. Cent. J. Bio. Med Central. 2011. V. 5. № 1. P. 1–10.
30. Wang M. et al. // RSC Adv. Royal Soc. Chem. 2015. V. 5. № 106. P. 87496–87503.

**EFFECT OF SOLVENTS ON OPTICAL PROPERTIES AND DYNAMICS OF EXCITON STATES IN QUANTUM DOTS CdZnS/ZnS DOPED WITH Mn<sup>2+</sup>**

**A. A. Vasin<sup>a, b, \*</sup>, A. L. Dobryakov<sup>a, b</sup>, A. N. Kostrov<sup>a, b</sup>, E. E. Koroznikova<sup>a</sup>, F. E. Gostev<sup>a, b</sup>,  
I. V. Shelaev<sup>a, b</sup>, O. Yu. Antonova<sup>b</sup>, S. Yu. Kochev<sup>c</sup>, V. A. Nadtochenko<sup>a, b</sup>**

<sup>a</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

<sup>b</sup>*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the RAS, Moscow, Russia*

<sup>c</sup>*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russia*

*\*E-mail: a2vasin@yandex.ru*

The dynamics of differential absorption spectra of Mn<sup>2+</sup>:Zn<sub>0.48</sub>Cd<sub>0.52</sub>S/ZnS quantum dots (QDs) after excitation with a femtosecond (fs) pulse of 360 nm in aprotic nonpolar cyclohexane and polar propylene carbonate solvents in comparison with the protic polar solvent water has been studied by femtosecond laser spectroscopy method. The absorption and luminescence spectra of QDs in water revealed bands related to trapped states. The fading band related to the edge exciton of QD attenuates significantly faster in water than in aprotic solvents, which suggests rapid electron transfer from the 1Se level to trap states in competition with electron transfer to manganese. Apparently, the competition of these processes is the reason for the decrease in the quantum yield of manganese luminescence in Mn<sup>2+</sup>:Zn<sub>0.48</sub>Cd<sub>0.52</sub>S/ZnS when passing from aprotic solvents to water.

**Keywords:** femtosecond laser spectroscopy, quantum dots, multi-exciton relaxation, hot excitons, stochastic kinetics