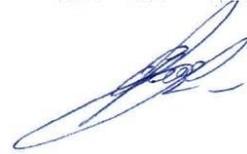


На правах рукописи



**Евстропьев Кирилл Сергеевич**

**ОПТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ И  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА**

Специальность 01.04.05 – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2019

Работа выполнена в Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор, **Никоноров Н.В.**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор, Антропова Т.В.

кандидат технических наук,  
Михайлов А.В.

**Ведущая организация:** Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича

Защита состоится 18 декабря 2019 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 999.022.02 при АО «ГОИ им. С.И. Вавилова», АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова» по адресу: 199053, Санкт-Петербург, Кадетская линия В.О., дом 5, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного оптического института им. С.И. Вавилова по адресу: Кадетская линия В.О., дом 5, корпус 2, С.-Петербург, Россия, 199053. и на сайте АО «ГОИ им. С.И. Вавилова»:

<http://www.npkgoi.ru/?module=articles&c=Personal&b=7&a=23>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 года.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 999.022.02,  
кандидат физико-математических наук



Журенков А.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последние десятилетия органо-неорганические композиты широко используются в качестве покрытий и объемных оптических сред для различных применений в фотонике: люминофоров, офтальмологических линз, носителей для записи информации, нелинейно-оптических ограничителей лазерного излучения и т.д. Существенным толчком к развитию оптических композитов послужило развитие нанотехнологий, что обусловило значительное увеличение оптической прозрачности этих гетерогенных материалов и, соответственно, возможностей их использования в различных практических оптических приложениях.

Традиционно в оптике использовались органические полимеры, обладающие максимально возможной прозрачностью, твердостью, фотостойкостью и химической устойчивостью. К числу таких полимеров, используемых как для изготовления монолитных оптических деталей, так и различных оптических покрытий, относятся полиметилметакрилат, поликарбонат, другие. Однако в последние годы существенно возросло применение водорастворимых органических полимеров в качестве вспомогательных материалов - технологических добавок для повышения однородности неорганических оптических покрытий.

Одним из широко используемых водорастворимых органических полимеров является поливинилпирролидон (ПВП). Этот промышленно выпускаемый полимер используется для стабилизации различных квантовых точек при создании оптических композитов. Молекулы этого полимера способны образовывать комплексы с ионами металлов, вступать во взаимодействие с поверхностью наночастиц и формировать высокооднородные оптические композиты [1,2]. Другой важной особенностью этого полимера является высокая адгезия его растворов к поверхности стекол и кристаллических материалов. Это позволяет использовать ПВП в качестве компонента растворов для получения покрытий [3]. Поэтому разработка композитов на основе ПВП и создание на их основе оптических элементов и устройств нового поколения является актуальной задачей фотоники.

Следует отметить, что литературные данные и патентные сведения, описывающие использование ПВП для создания оптических материалов, носят разрозненный и несистематический характер. Кроме того, данные по технологии синтеза композиционных материалов на основе ПВП и исследованию их физико-химических свойств практически отсутствуют. Это существенно ограничивает как понимание механизмов формирования оптических свойств материалов на основе ПВП, так и не позволяет расширить

возможности практического применения этого полимера в оптике. Поэтому настоящая работа ориентирована на разработку новых функциональных композиционных и оксидных оптических материалов и покрытий на основе ПВП, разработку физико-химических основ их синтеза, исследованию механизмов формирования их оптических свойств и их практическому применению для задач фотоники.

**Целью диссертационной работы** являлось комплексное исследование структуры, морфологии и оптических свойств оптических наноматериалов, сформированных с использованием поливинилпирролидона, а также разработка методик их синтеза и демонстрация практического использования этих материалов в фотонике.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

- Изучение структуры и оптических свойств композиционных материалов (золей, композиционных покрытий), содержащих халькогенидные наночастицы (ZnS, CdS/ZnS, PbS), стабилизированные ПВП;
- Исследование механизмов влияния ПВП на оптические свойства и процессы стабилизации халькогенидных наночастиц, включая определение влияния молекулярного веса полимера и его содержания в растворе, концентрацию наночастиц и условий проведения синтеза материалов;
- Разработка пленкообразующих композиций и методов формирования оксидных покрытий ZnO; ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO-MgO. Изучение структуры, механизмов формирования и оптических свойств оксидных покрытий, полученных жидкостными методами с использованием ПВП. Исследование особенностей ZnO покрытий, полученных жидкостным методом из квантовых точек ZnS, стабилизированных ПВП;
- Разработка пленкообразующих композиций и методов формирования прозрачных бактерицидных оксидных (TiO<sub>2</sub>-ZnO; TiO<sub>2</sub>-MgO; ZnO-CeO<sub>2</sub>; ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) покрытий на стеклах. Изучение влияния структуры и химического состава материалов на спектральные, люминесцентные и бактерицидные свойства оптических оксидных покрытий;
- Разработка и исследование оптических свойств пленкообразующих иммерсионных полимерных композиций для контроля однородности и оптического качества различных оптических материалов и элементов, используемых в оптике и информационных системах.

**Научная новизна.** В работе впервые:

1. Разработан физико-химический подход к формированию композиционных органо-неорганических материалов (золей и покрытий), содержащих сульфидные квантовые точки, стабилизированные поливинилпирролидоном.
2. Проведены комплексные исследования структуры и оптических свойств органо-неорганических композиционных и оксидных покрытий, полученных коллоидно-химическим методом на основе растворов поливинилпирролидона.
3. Разработаны полимерно-солевой и золь-гель жидкостные методы формирования на стеклах прозрачных оксидных покрытий, способных к генерации синглетного кислорода под действием УФ излучения.
4. Разработаны полимерно-солевой и золь-гель жидкостные методы формирования на стеклах прозрачных оксидных покрытий, характеризующихся высокими бактерицидными свойствами.
5. Экспериментально показано, что прозрачные в видимой части спектра оксидные ( $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ ;  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ;  $\text{ZnO}$  и смешанные оксидные покрытия на его основе) могут демонстрировать антибактериальное действие как против грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий. При этом антибактериальный эффект может проявляться как в условиях естественного освещения, так и в темноте.

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в следующем:

1. Разработан новый тип оптических иммерсионных композиций – композиционные полимерные и органо-неорганические пленкообразующие иммерсионные покрытия с показателем преломления 1.53 – 1.6 для контроля качества (однородности, наличие включений) оптических материалов.
2. Разработанные прозрачные  $\text{MgO-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-}\text{CeO}_2$  покрытия могут использоваться в качестве бактерицидных покрытий для оптических элементов, дисплеев, смотровых окон и т.д., которые могут работать как при освещении УФ излучением, так и в темноте.
3. Разработанные прозрачные  $\text{MgO-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-}\text{CeO}_2$  покрытия обладают способностью генерации синглетного кислорода под действием УФ излучения и могут использоваться в качестве фотоактивных компонентов в наконечниках волоконно-оптических жгутов медицинского назначения.
4. Разработанные прозрачные композиционные покрытия на поливинилпирролидона, содержащие органический диазокраситель Chicago Sky Blue, обладают нелинейно-оптическими свойствами и могут использоваться в качестве одноразовых покрытий-лимитеров для защиты органов зрения от

поражающего действия лазерного излучения, и которые могут быть нанесены на смотровые окна в полевых условиях.

**Методология и методы исследования.** Синтез композиционных материалов (золи, композиты, композиционные покрытия) осуществлялся при комнатной температуре. Нанесение покрытий на подложки осуществлялось путем погружения подложек в пленкообразующие растворы с последующим извлечением и сушкой (dipping method). Для получения оксидных покрытий подложки с нанесенными композиционными покрытиями помещались в электрическую лабораторную печь и подвергались термообработке. Свойства полученных материалов были исследованы с помощью оптической и люминесцентной спектроскопии, а также методами рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследования бактерицидных свойств покрытий осуществлялось методом диффузии в агар [1], описанным в методических указаниях Федерального Центра Госсанэпиднадзора, и проводилось в Санкт-Петербургской Химико-Фармацевтической Академии.

**Достоверность** полученных результатов и **обоснованность** выводов обеспечивается использованием современных методов исследования и воспроизводимостью результатов при исследовании однотипных объектов, а также сопоставлением с результатами, приведенными в научно-технической и патентной литературе.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Использование поливинилпирролидона обеспечивает возможность получения коллоидно-химическим методом однородных и стабильных зольей нанокристаллов ZnS и CdS/ZnS, имеющих размер 1,5-3,0 нм. и композиционных покрытий на их основе. Структура и спектральные свойства этих композиционных материалов зависят от химического состава, молекулярного веса поливинилпирролидона, концентрации нанокристаллов и определяются проявлением квантоворазмерного эффекта.

2. Поливинилпирролидон позволяет получать органо-неорганические композиционные иммерсионные покрытия, содержащие наночастицы нитратов металлов и халькогенидные квантовые точки и имеющие показатель преломления 1.53 – 1.60 и высокую прозрачность (до 90%) в ближнем УФ и видимом спектральном диапазоне.

3. Разработанный полимерно-солевой метод на основе поливинилпирролидона позволяет получать прозрачные в УФ и видимом диапазоне спектра оксидные покрытия (ZnO; ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO-MgO) толщиной до 200 нм, состоящие из плотноупакованных наночастиц размером 15-25 нм,

полностью и однородно покрывающих поверхность стеклянных и кристаллических подложек.

4. Разработанные прозрачные покрытия ( $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ ;  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ;  $\text{ZnO}$ ;  $\text{ZnO-Y}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZnO-CeO}_2$ ) обладают бактерицидными свойствами и способностью генерировать синглетный кислород под действием УФ облучения.

**Апробация результатов работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: XXII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем 2015» (республика Марий Эл); XII международная конференция «Прикладная оптика 2016 (г. Санкт-Петербург); международная конференция «Оптика лазеров» 2016 (г. Санкт-Петербург); всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем 2017» (республика Марий Эл); VI международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы инфотелекоммуникации в науке и образовании» 2017 (г. Санкт-Петербург); всероссийская конференция по волоконной оптике (ВКВО-2017, г. Пермь); международная конференция 2017 ICG Annual Meeting & 32nd Sisecam Glass Symposium 2017 (Турция, г. Стамбул); международная конференция Proceedings of the 1st International Conference on Optics, Photonics and Lasers (Испания, г. Барселона); International Conference Laser Optics 2018 (ICLO 2018), г. Санкт-Петербург; "Saint-Petersburg OPEN 2018" 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, г. Санкт-Петербург; XX Всероссийская молодежная конференция, г. Санкт-Петербург, 2018.

**Личный вклад автора.** Цель исследований была сформулирована совместно с научным руководителем. Разработка и исследование методов получения новых оптических материалов выполнены лично автором, либо при его участии. Также автором выполнена разработка составов и определение оптических и спектральных свойств иммерсионных покрытий различного химического состава. Экспериментальные исследования спектров поглощения и люминесценции, а также анализ и интерпретация результатов получены и выполнены лично автором, либо при его участии.

**Публикации.** Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 30 научных работах, в том числе 10 статей в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 4 патента РФ, 10 сборников трудов международных и всероссийских конференций. Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 172 страниц машинописного текста и содержит введение, шесть глав, заключение, библиографический список из 187 наименований, 81 рисунок и 17 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы его цель, задачи и защищаемые положения, представлены научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В первом параграфе **Первой главы** представлен краткий обзор механизмов формирования оптических свойств композиционных материалов. Сделан вывод о важности использования наноразмерных модифицирующих компонентов при создании прозрачных оптических материалов.

Во втором параграфе **Первой главы** приведен краткий обзор современных методов получения оптических композиционных органико-неорганических наноматериалов. Показано, что развитие технологичных и экономически эффективных методов формирования оптических композиционных наноматериалов представляет актуальную проблему.

В третьем параграфе **Первой главы** рассмотрены особенности формирования оптических органико-неорганических материалов, содержащих полупроводниковые квантовые точки. Кратко рассмотрены механизмы формирования спектральных свойств материалов. Сделан вывод о важной роли квантоворазмерных эффектов в формировании оптических нанокомпозитов.

В четвертом параграфе **Первой главы** приведен анализ использования композитов в качестве иммерсионных сред. Сделан вывод об актуальности и перспективности разработки новых иммерсионных пленкообразующих нанокомпозиций для контроля качества оптических материалов.

В пятом параграфе **Первой главы** кратко описаны водорастворимые органические полимеры и традиционные направления их применения в оптике. Сделан вывод о целесообразности расширения областей применения этих полимеров и создания на их основе новых оптических композитов.

В шестом параграфе **Первой главы** описаны структура и свойства поливинилпирролидона (ПВП). Описаны литературные данные о применении ПВП при создании различных оптических материалов. Обсуждены механизмы взаимодействия ПВП с различными модифицирующими компонентами. Сделан вывод об актуальности проведения комплексных исследований по разработке новых оптических сред на основе ПВП и изучению механизмов формирования оптических свойств материалов.

В седьмом параграфе **Первой главы** рассмотрены сведения о применении растворов на основе ПВП для формирования оксидных покрытий на поверхности стекла. Сделан вывод о перспективности полимерно-солевого метода для получения оптических оксидных покрытий и необходимости

дополнительных исследований по влиянию химического состава растворов и условий формирования покрытий на их структуру и оптические свойства.

Во **Второй главе** приведено описание объектов исследования и использованных в работе экспериментальных методов. В работе использовались образцы ПВП, имеющие различный молекулярный вес – низкомолекулярный полимер ( $M_w = 10000$ ; K15; BioChemica) и высокомолекулярный аналог ( $M_w = 1300000$ ; SigmaAldrich). Описаны методики синтеза растворов, жидких иммерсионных композиций, содержащих ПВП. Приведены методы синтеза золь халькогенидных наночастиц (ZnS, PbS, CdS/ZnS), стабилизированных ПВП. Разработанная методика синтеза халькогенидных наночастиц была основана на взаимодействии в растворах солей (нитратов и сульфидов металлов) в присутствии ПВП.

В качестве подложек для формирования композиционных покрытий на основе ПВП и оксидных покрытий были использованы образцы щелочносиликатных стекол («Menzel-Glazer», №02 1102) и полированные пластины монокристаллического кремния.

Для нанесения композиционных материалов использовались методы окунания подложек в пленкообразующий раствор с последующим извлечением и сушкой (dipping method) и пульверизацией пленкообразующего раствора (spraying method).

Изучение спектральных характеристик жидких растворов, композиционных и оксидных покрытий осуществлялось в ближнем УФ и видимом спектральных диапазонах при комнатной температуре. Изучение свойств материалов было выполнено спомощью спектрофотометров Lambda 650 (PerkinElmer) и Shimadzu UV 3600.

Измерение показателей преломления материалов осуществлялось на рефрактометре ИРФ 454-Б 2М (ЛОМО, Россия).

Изучение эволюции материалов и покрытий при термообработке осуществлялось методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на приборе Jupiter STA 449F1 Jupiter (Nietzsche).

Морфология композиционных и оксидных покрытий исследовалась методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. При проведении экспериментов использовался оптический микроскоп Микмед-6 (ЛОМО, Россия). Для детальных исследований морфологии и химического состава покрытий применялись сканирующие электронные микроскопы Hitachi S3400N (измерения выполнялись в ресурсном центре «Геомодель» СПбГУ) или C.Zeiss SUPRA 25 (измерения выполнялись в СПб Государственном Академическом Университете РАН).

Для изучения кристаллической структуры материалов в диссертационной работе использовался рентгенофазовый анализ. Измерения выполнялись на дифрактометре Rigaku (модель Ultima-IV). При проведении измерений в качестве источника излучения применялась трубка  $\text{CuK}_\alpha$ , дающая излучение на длине волны 0,154 нм. Данные анализа использовались для расчета размеров кристаллов в исследованных материалах и покрытиях.

Для определения бактерицидных свойств покрытий использовалась методика, основанная на диффузии в агар и описанная в методических указаниях Федерального центра Госсанэпиднадзора [1] (измерения выполнялись в Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии). В качестве тест-микроорганизмов использовались представители грам-положительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P (золотистый стафилококк) и грам-отрицательных бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922 (кишечная палочка). Данные тест-микроорганизмы рекомендуются международной организацией стандартов ISO 22196:2011. Антибактериальная эффективность оценивалась путем определения формирования зон ингибирования в агаре, которые формируются на засеянной бактериями поверхности.

В **Третьей главе** приведены результаты синтеза и исследований композиционных материалов (золей и покрытий), содержащих халькогенидные квантовые точки, стабилизированные ПВП.

В первом параграфе **Третьей главы** описаны результаты исследований по синтезу и изучению оптических свойств композиционных материалов, содержащих наночастицы ZnS, стабилизированные высокомолекулярным ПВП. Представлены экспериментальные результаты влияния содержания наночастиц ZnS (концентрация ZnS в золях  $2,8 \cdot 10^{-3} \div 1,1 \cdot 10^{-2}$  М) и соотношения концентраций ZnS и ПВП (мольное отношение  $[\text{ZnS}]/[\text{ПВП}] 5,6 \cdot 10^2 \div 2,3 \cdot 10^3$ ) на спектральные свойства золей и композиционных покрытий (Рис.1).

Для расчета ширины запрещенной зоны в синтезированных полупроводниковых наночастицах было использовано уравнение Таука [2], которое для прямозонных полупроводников имеет вид:

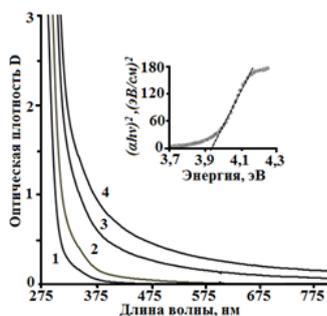
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

,где  $h\nu$  – энергия фотона,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника,  $A$  – постоянная,  $\alpha$  – коэффициент поглощения. Построение графиков в координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  позволяло определить  $E_g$  в исследованных материалах (вставка на Рис.1).

Было установлено, что значения  $E_g^n$  составляют  $3,8 \div 4,1$  эВ, что заметно превышает значение  $E_g^{bulk}$  макроскопических кристаллов ZnS (3,6 эВ). Это объясняется проявлением кванторазмерного эффекта в нанокристаллах ZnS.

Для наночастиц ZnS на основании значения ширины запрещенной зоны  $E_g^n$  их радиус  $R$  рассчитывался по уравнению [3]:

$$R = (0,32 - 2,9\sqrt{E_g^n - 3,49}) / 2 \cdot (3,50 - E_g^n) \quad (2)$$



*Рис.1 Спектры поглощения золей с различным содержанием ( $2,8 \cdot 10^{-3} M$  (1);  $5,5 \cdot 10^{-3} M$  (2);  $8,1 \cdot 10^{-3} M$  (3);  $1,1 \cdot 10^{-2} M$  (4)) наночастиц ZnS, стабилизированных высокомолекулярным ПВП*

Показано, что использование высокомолекулярного ПВП позволяет получать стабильные золи наночастиц ZnS, имеющих размер 3-4 нм. При этом увеличение содержания ZnS в золях и уменьшение мольного отношения  $[ZnS]/[PVP]$  приводит к увеличению размера частиц с 3 до 4 нм.

Анализ спектров поглощения золей в видимой области спектра показал, что, несмотря на малый размер нанокристаллов ZnS и небольшую их концентрацию в синтезированных золях, рассеяние света в них не может быть описано уравнением Рэлея, а носит сложный характер. Увеличение содержания в золе ZnS приводит к более сильному возрастанию рассеяния света, чем это следует из уравнения Рэлея, и может объясняться формированием в золях крупных неоднородностей, состоящих из агрегатов наночастиц и молекул ПВП.

Исследования временной стабильности синтезированных золей показали, что при их выдержке в течении  $1 \div 3$  суток наблюдается незначительное увеличение поглощения в УФ области спектра, связанное с некоторым ростом нанокристаллов ZnS.

Во втором параграфе **Третьей главы** приведены данные о влиянии молекулярного веса ПВП на стабильность и спектральные свойства золей ZnS и композиционных ZnS/ПВП покрытий. Было установлено, что характер влияния молекулярного веса ПВП на спектральные свойства и морфологию материалов существенно зависит от содержания наночастиц ZnS и соотношения концентраций этих частиц и ПВП. При малых концентрациях ZnS и относительно высоком содержании ПВП, золи, стабилизированные низкомолекулярным полимером, демонстрируют большую прозрачность в УФ

и видимой части спектра. Однако при увеличении концентрации ZnS и уменьшении содержания ПВП наблюдается обратная картина – материалы (золи, покрытия), содержащие высокомолекулярный полимер, характеризуются большей прозрачностью. Это объясняется тем, что низкомолекулярный ПВП обладает более слабыми стабилизирующими свойствами, и в присутствии этого полимера процесс агрегации полупроводниковых наночастиц и формирование крупных неоднородностей протекает быстрее.

В третьем параграфе **Третьей главы** описаны результаты по синтезу и исследованию спектральных свойств золь CdS/ZnS и полученных из них композиционных покрытий. Описан выбор методики синтеза композиционных CdS/ZnS наночастиц, стабилизированных ПВП, и приведены данные сопоставления свойств материалов, полученных по различным методикам. Спектры поглощения CdS/ZnS золь, стабилизированных ПВП, демонстрировали поглощение света в синей и ближней УФ области и имели форму, характерную для спектров наночастиц CdS/ZnS и несколько изменяющуюся при временной выдержке золь (рис.2).

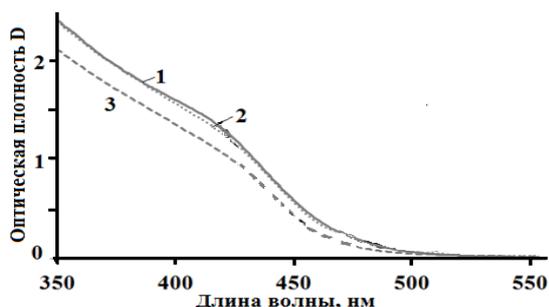


Рис.2 Спектры поглощения золя CdS/ZnS, стабилизированного высокомолекулярным ПВП при временной выдержке 2 ч (1), 26 ч (2), 74 ч (3)

Ширина запрещенной зоны нанокристаллов  $E_g^n$ , определенная на основании спектров поглощения, составляла  $3,6 \div 3,9$  эВ и заметно отличалась от значения  $E_g^{bulk}$  для макроскопических кристаллов CdS ( $\sim 2,4$  эВ). По экспериментально определенной величине изменения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g = E_g - E_g^{bulk}$  в рамках модели, предложенной в [6], производился расчет диаметра  $D$  частицы CdS по формуле [7]:

$$D = 3,062 / \sqrt{\Delta E_g} \quad (3)$$

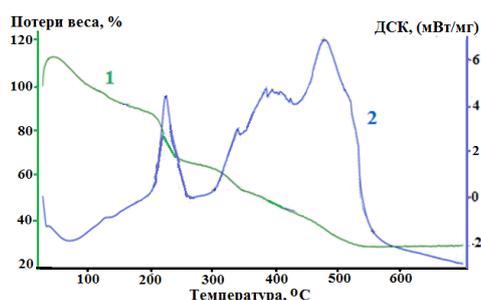
где диаметр частицы  $D$  и величина  $\Delta E_g$  выражены в нанометрах и электрон-вольтах, соответственно. Расчеты показали, что диаметр кристаллов в золях составлял  $2,4 \div 2,5$  нм. На основании полученных данных сделан вывод о том, что спектральные свойства водно-спиртовых золь CdS/ZnS коротковолновой части спектра определяются малым размером полупроводниковых частиц и отчетливым проявлением квантоворазмерного эффекта.

В четвертом параграфе **Третьей главы** описаны результаты изучения влияния молекулярного веса ПВП на спектральные свойства и стабильность золей CdS/ZnS, а также на структуру сформированных композиционных CdS/ZnS/ПВП покрытий. Исследования показали, что при использовании низкомолекулярного ПВП прозрачность золей в коротковолновой части спектра выше, а размер формирующихся наночастиц CdS/ZnS меньше, чем при использовании высокомолекулярного ПВП. В длинноволновой части спектра рассеяние света золями, стабилизированными низкомолекулярным ПВП существенно больше, что связано с высокой степенью агрегации халькогенидных наночастиц, подтверждаемой также экспериментально наблюдаемой их низкой временной стабильностью.

В пятом параграфе **Третьей главы** приведены результаты изучения влияния молекулярного веса ПВП на спектральные свойства и стабильность золей PbS. Было установлено, что спектральные свойства золей PbS, стабилизированных низкомолекулярным ПВП, и полученных из них покрытий, определяются формированием в этих материалах крупных агрегатов частиц и, соответственно, высоким уровнем рассеяния света. Высокомолекулярный ПВП обеспечивает высокую устойчивость золей. Этот полимер целесообразно использовать для получения стабильных золей и однородных покрытий.

В **Четвертой главе** приведены результаты разработки полимерно-солевого метода формирования оптических покрытий на основе оксида цинка (ZnO; ZnO-MgO; ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и исследования их спектральных свойств.

В первом параграфе **Четвертой главы** изложены результаты разработки метода синтеза ZnO и ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытий с использованием ПВП и исследования их структуры и оптических свойств. Приведены результаты изучения методом ДТА-ТГ термической эволюции материала в процессе термообработки и формирования оксидных покрытий (Рис.3). Показано, что в процессе термообработки происходит полное разложение ПВП (в температурном интервале 200÷450°C) и нитратов металлов (при температурах 400÷500°C) и формируются оксидные покрытия.



*Рис.3 Термическая эволюция композиционного Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ПВП покрытия по данным термогравиметрии (TG) (кривая 1) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) (кривая 2)*

Исследования методом рентгенофазового анализа показали, что ZnO покрытия состоят нанокристаллов вюрцита, имеющих размер 15-25 нм. Эти данные были подтверждены результатами электронно-микроскопических исследований морфологии покрытий. Покрытия состояли из однородных по размеру (10-15 нм) и плотноупакованных наночастиц, полностью покрывающих поверхность подложки. Толщина сформированных покрытий составляла 100-250 нм. Такая структура покрытий обеспечила их высокую прозрачность в видимой части спектра. Пропускание стекол с полученными покрытиями составляло не менее 90% в видимой части спектра. Было установлено, что значение ширины запрещенной зоны материала покрытий превосходило величину ширины запрещенной зоны объемных кристаллов ZnO (3,37 эВ) и составляло  $3,9 \div 4,0$  эВ. Наблюдаемые различия связаны с незавершенностью релаксационных процессов в материалах покрытий.

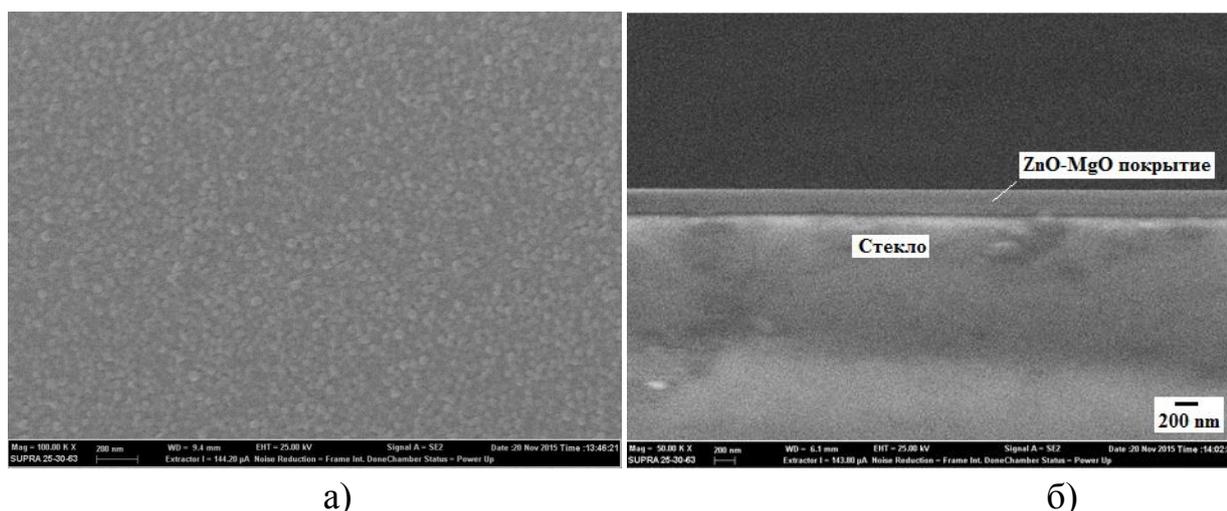
Во втором параграфе **Четвертой главы** приведены данные о влиянии pH растворов, содержащих нитрат цинка и ПВП, на спектральные свойства ZnO покрытий на стеклах. Показано, что увеличение pH раствора приводит к снижению прозрачности покрытия в УФ области спектра и увеличению интенсивности экситонной полосы поглощения ZnO ( $\lambda_{\max} = 370$  нм) [8].

В третьем параграфе **Четвертой главы** приведено описание результатов синтеза и изучения структуры и оптических свойств смешанных оксидных ZnO-MgO покрытий. Было установлено, что прозрачность материалов покрытий в УФ области спектра и значения ширины запрещенной зоны возрастают при увеличении содержания MgO в покрытиях. Показано, что концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны от содержания MgO является практически линейной, что соответствует закону Вегарда [9], который описывает зависимость ширины запрещенной зоны полупроводника от мольного соотношения между его компонентами и параметра  $b$ , где  $b$ -параметр нелинейности. Для MgO/ZnO материала, в котором мольная доля MgO равна  $x$ , эта зависимость по закону Вегарда выражается уравнением:

$$E_g^{MgxZn1-xO} = xE_g^{MgO} + (1-x) E_g^{ZnO} - bx(1-x) \quad (4)$$

, где  $E_g^{MgxZn1-xO}$  – ширина запрещенной зоны материала пленки;  $E_g^{MgO}$  и  $E_g^{ZnO}$  значения ширины запрещенной зоны MgO и ZnO, соответственно.

Электронно-микроскопический анализ показал, что покрытия состоят из плотноупакованных (диаметр 15-25 нм) наночастиц, полностью покрывающих поверхность подложки (Рис.4а). Покрытия характеризуются однородностью по толщине, составляющей  $200 \div 250$  нм (Рис.4б).



а)

б)

Рис.4 Электронно-микроскопический снимок поверхности (а) и среза (б) ZnO-MgO покрытия на поверхности стекла

В четвертом параграфе **Четвертой главы** представлены результаты применения предварительно синтезированных наночастиц ZnS в качестве исходных компонентов для получения ZnO покрытий. Показано, что применение квантовых точек ZnS в качестве исходного компонента позволяет сформировать на поверхности стекла однородные ZnO покрытия, прозрачные в ближнем УФ и видимом спектральных диапазонах. Ширина запрещенной зоны материала покрытий в УФ области спектра превышает значения, характерные для макроскопических кристаллов ZnO.

**Пятая глава** описывает результаты синтеза и изучения структуры и оптических свойств различных оксидных покрытий, сформированных при использовании ПВП и обладающих бактерицидными свойствами.

В первом параграфе **Пятой главы** приведены результаты исследования оптических свойств TiO<sub>2</sub>-ZnO и TiO<sub>2</sub>-MgO покрытий, полученных на поверхности стекла золь-гель методом. Исследования показали, что стекла с покрытиями обладают высоким пропусканием в видимой части спектра (88-90%). В спектрах фотолюминесценции покрытий при возбуждении УФ светом ( $\lambda_{ex} = 370$  нм) наблюдается полоса люминесценции ( $\lambda_{em} = 1270$  нм), являющаяся характеристической для синглетного кислорода и соответствующая электронному переходу  $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g$  [10]. Показано, что покрытия обладают антибактериальным действием к бактериям *Staphylococcus aureus ATCC 209P*.

Во втором параграфе **Пятой главы** приведены результаты изучения структуры и свойств ZnO-CeO<sub>2</sub> покрытий, синтезированных из растворов, содержащих ПВП. Исследования показали, что покрытия состоят из нанокристаллов ZnO и CeO<sub>2</sub> (Рис.5). Размер нанокристаллов уменьшается при переходе от однокомпонентных покрытий к двухкомпонентным, что объясняется взаимным ингибирующим влиянием кристаллов ZnO и CeO<sub>2</sub>.

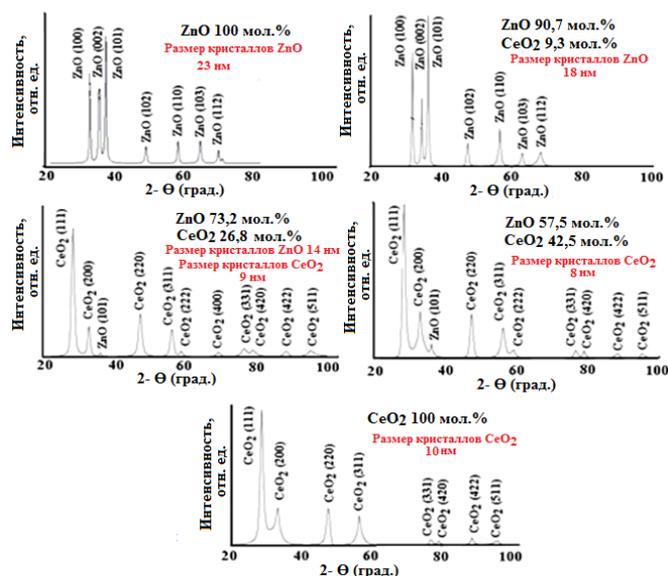


Рис.5 Дифрактограммы ZnO-CeO<sub>2</sub> покрытий различного химического состава

Прозрачность покрытий в УФ области спектра увеличивается при введении CeO<sub>2</sub> в состав ZnO покрытий (Рис.6). В спектрах поглощения наблюдается значительное уменьшение интенсивности экситонной полосы поглощения ZnO.

При возбуждении УФ излучением ( $\lambda_{ex} = 370$  нм) в спектрах фотолюминесценции ZnO-CeO<sub>2</sub> покрытий в ближней ИК области спектра наблюдалась полоса люминесценции синглетного кислорода. В спектре однокомпонентного CeO<sub>2</sub> покрытия этой полосы не наблюдалось. Был сделан вывод о том, генерация синглетного кислорода ZnO-CeO<sub>2</sub> покрытиями под действием УФ излучения, связана с наличием в их составе кристаллов ZnO, что определяет полосу экситонного поглощения при  $\lambda = 365-370$  нм (рис.6).

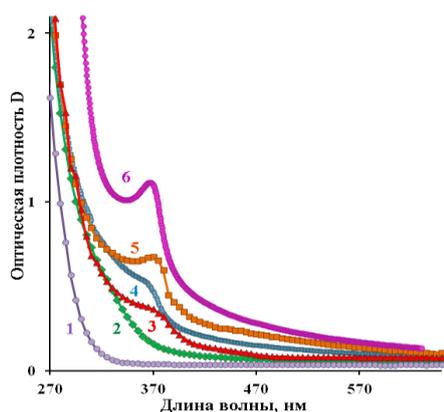


Рис.6 Спектры поглощения стекла без покрытия (1) и стекла с ZnO-CeO<sub>2</sub> покрытиями.

Содержание ZnO в покрытиях, вес. %: 2 – 0; 3 – 57; 4 – 82; 5 – 91; 6 – 100

Синтезированные ZnO-CeO<sub>2</sub> покрытия демонстрировали высокие бактерицидные свойства. При погружении образца стекла с ZnO-CeO<sub>2</sub> покрытием в агар, содержащий бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 209P, вокруг образца образуется зона, свободная от бактерий (рис.7).



Рис.7 Фотография, иллюстрирующая высокую прозрачность и бактерицидные свойства смешанного  $ZnO-CeO_2$  покрытия, нанесенного на поверхность стекла полимерно-солевым методом с использованием ПВП. Темная линия, обрамляющая образец, отражает границу зоны, в которой бактерицидным покрытием подавляется развитие бактерий

В третьем параграфе **Пятой главы** приведены результаты исследования структуры, оптических и бактерицидных свойств  $ZnO-Y_2O_3$  покрытий, полученных полимерно-солевым методом с использованием ПВП.

Исследование спектров поглощения образцов стекла с  $ZnO-Y_2O_3$  покрытиями показало, что наибольшей прозрачностью в УФ области спектра характеризуются покрытия из оксида иттрия (рис.8).

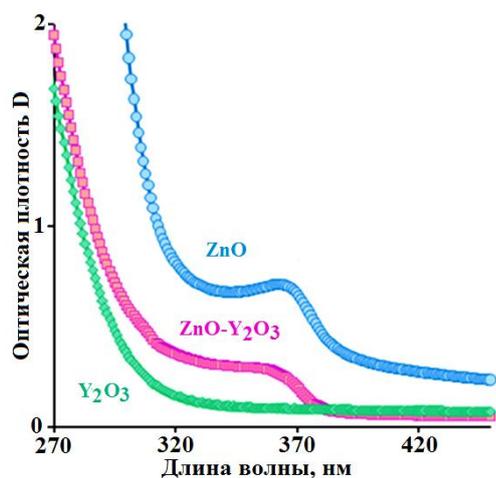


Рис.8 Спектры поглощения стекол с  $ZnO$ ,  $ZnO-Y_2O_3$  ( $ZnO$  94 мол.%;  $Y_2O_3$  6 мол.%) и  $Y_2O_3$  покрытиями

Край поглощения покрытия из оксида цинка и двухкомпонентных  $ZnO-Y_2O_3$  покрытий в УФ диапазоне сдвинут в длинноволновую область спектра, что объясняется уменьшением ширины запрещенной зоны материала покрытий. В спектрах покрытий наблюдалась экситонная полоса поглощения  $ZnO$ , интенсивность которой уменьшается при переходе от однокомпонентного  $ZnO$  покрытия к двухкомпонентным  $ZnO-Y_2O_3$  покрытиям.

При УФ облучении ( $\lambda = 370$  нм)  $ZnO$  и  $ZnO-Y_2O_3$  покрытий в ближней ИК области спектра наблюдалась полоса люминесценции синглетного кислорода ( $\lambda_{em} = 1270$  нм) (Рис.9). При аналогичном УФ облучении покрытий из оксида иттрия этой полосы люминесценции не наблюдалось.

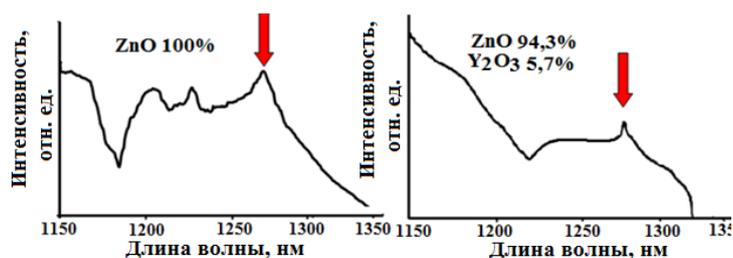


Рис.9 Спектры фотолуминесценции ( $\lambda_{ex} = 370\text{нм}$ ) ZnO и ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытий, сформированных на поверхности стекол

Исследования показали, что обладают антибактериальной активностью против как грам-положительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P (золотистый стафилококк), так и грам-отрицательных бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922 (кишечная палочка) (Рис.10).

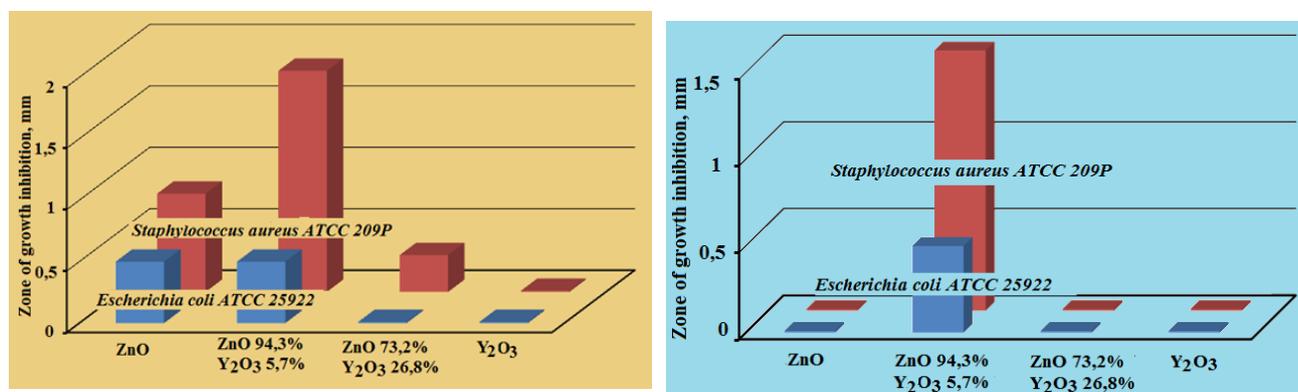


Рис. 10 Диаграммы, иллюстрирующие влияние химического состава ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытий на их антибактериальную активность в условиях естественного освещения (а) и в темноте (б)

При этом наиболее сильно бактерицидные свойства проявляли ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытия с небольшим содержанием оксида иттрия. Эксперименты показали, что эти покрытия обладают высокими бактерицидными свойствами как в условиях естественного освещения, так и в темноте (Рис.10). Высокая прозрачность этих покрытий в сочетании с бактерицидными свойствами и технологичностью процесса их формирования определяют привлекательность их практического применения в различных приложениях, таких как остекление зданий, нанесение на поверхность дисплеев компьютеров и телефонов и т.д.

**Шестая глава** посвящена описанию некоторых практических приложений композитов, содержащих ПВП и другие компоненты.

В первом параграфе **Шестой главы** описаны разработка и исследования свойств нескольких иммерсионных композиций. Главное отличие новых иммерсионных композиций состоит в том, что при нанесении на поверхность

испытуемого объекта они образуют прозрачное и стабильное покрытие, обеспечивающее контроль качества оптических материалов.

Для формирования иммерсионных сред были разработаны и исследованы полимерные пленкообразующие иммерсионные ( $n_D = 1,51-1,55$ ) композиции на основе тетрагидрофурана и сополимера винилхлорида и винилацетата.

На основании исследований оптических свойств композиций на основе ПВП, модифицированных солями некоторых металлов ( $Zn(NO_3)_2$ ;  $Al(NO_3)_3$  и др.) и/или халькогенидными наночастицами ( $ZnS$ ,  $CdS/ZnS$ ) были разработаны пленкообразующие иммерсионные композиции. Композиции прозрачны в видимой части спектра (рис.11), их показатель преломления может варьироваться в широком диапазоне (1,51-1,60).



Рис.11 Фотография заготовки оптического стекла К8 после шлифовки, на левую часть поверхности которой нанесено композиционное  $Zn(NO_3)_2$ /ПВП иммерсионное просветляющее покрытие

Во втором параграфе **Шестой главы** приведены результаты разработки и исследования фотокаталитического наконечника медицинских волоконно-оптических эндоскопов. Данные эндоскопы прозрачны в видимой и ближней УФ области спектра и используются в медицине при введении в организм больного для исследования состояния его внутренних органов [10]. Для создания наконечника на прозрачную стеклянную пластину, имеющую диаметр, соответствующий диаметру стеклянного волоконного жгута, было нанесено фотокаталитическое покрытие.

Исследования показали, что покрытие не изменило пропускания эндоскопа в видимой части спектра. Разработанный наконечник генерировал синглетный кислород при введении УФ излучения с противоположного конца волоконно-оптического жгута, о чем свидетельствовала наблюдаемая люминесценция с  $\lambda_{max} = 1270$  нм (Рис.12).

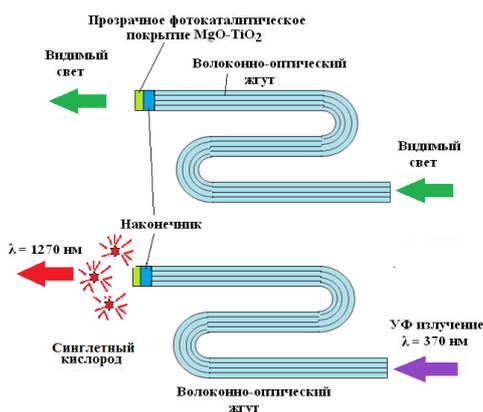
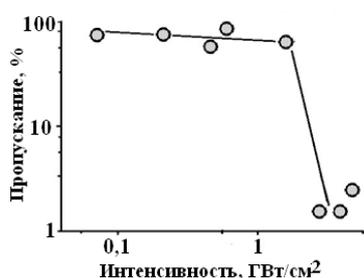


Рис.12 Схема, иллюстрирующая действие фотокаталитического наконечника волоконно-оптического эндоскопа

В третьем параграфе **Шестой главы** приведены результаты совместного с к. ф.-м. н. Кулагиной А.С. исследования прозрачных (пропускание более 90%) композиционных покрытий, имеющих толщину  $\sim 10$  мкм и состоящих из высокомолекулярного ПВП с добавками диазокрасителя Chicago Blue Sky (Sigma Aldrich) и нитрата цинка. Такие покрытия обладают нелинейно-оптическими свойствами. На рис.13 приведена кривая лимитинга этими покрытиями излучения второй гармоники Nd:YAG лазера ( $\lambda=532$  нм). Покрытия могут наноситься поливом или пульверизацией в полевых условиях, и быть использованы в качестве лимитеров наносекундных лазерных импульсов интенсивностью 2-5 ГВт/см<sup>2</sup>.



*Рис. 13 - Нелинейно-оптическое ограничение импульсного лазерного излучения композиционным покрытием, состоящим из высокомолекулярного ПВП с добавкой диазокрасителя Chicago Blue Sky ( $10^{-5}$  масс.%).*

В **Заключении** сформулированы основные результаты работы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Впервые проведено комплексное исследование оптических свойств и механизмов их формирования в растворах, покрытиях и композиционных материалах состава на основе поливинилпирролидона различного молекулярного веса, содержащих наночастицы сульфидов свинца, цинка и кадмия.
2. Использование поливинилпирролидона обеспечивает возможность получения коллоидно-химическим методом однородных и стабильных золь нанокристаллов ZnS и CdS/ZnS, имеющих размер 1,5-3,0 нм, и композиционных покрытий на их основе. Структура и спектральные свойства этих композиционных материалов зависят от химического состава, молекулярного веса поливинилпирролидона, концентрации нанокристаллов и определяются проявлением квантоворазмерного эффекта, что обусловлено малым размером формирующихся халькогенидных нанокристаллов.
3. Высокая прозрачность поливинилпирролидона в видимой части спектра, его способность к комплексообразованию и стабилизации наночастиц различного химического состава, высокая адгезия к поверхности стекол, кристаллов и керамики определяют перспективность его использования в качестве основного компонента оптических иммерсионных композиций. На основании

исследований стабильности, оптических и спектральных свойств композиционных материалов впервые разработан и исследован новый тип оптических материалов – полимерные и органо-неорганические композиционные иммерсионные покрытия.

4. Разработан полимерно-солевой метод получения прозрачных оксидных (ZnO; ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO-MgO) покрытий при использовании пленкообразующих растворов на основе поливинилпирролидона. Показано, что спектральные свойства покрытий в УФ области спектра зависят от их химического состава и степени протекания процессов структурообразования, а их высокая прозрачность в видимой части спектра определяется малыми размерами кристаллов (диаметр 15-25 нм) и высокой однородностью материала.

5. Разработаны прозрачные (TiO<sub>2</sub>-MgO; TiO<sub>2</sub>-ZnO; ZnO; ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO-CeO<sub>2</sub>) покрытия, состоящие из однородных по размеру оксидных наночастиц, характеризующиеся высокими бактерицидными свойствами и обладающие способностью генерировать синглетный кислород под действием УФ облучения. Созданы прозрачные ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытия, обеспечивающие высокие бактерицидные свойства в отсутствие внешнего светового возбуждения.

6. Впервые показана возможность получения оптических ZnO покрытий при использовании жидких пленкообразующих композиций, содержащих квантовые точки ZnS, стабилизированных поливинилпирролидоном.

7. При использовании поливинилпирролидона впервые разработаны иммерсионные композиции для контроля качества оптических заготовок, органо-неорганические лимитеры лазерного излучения, фотоактивные наконечники волоконно-оптических жгутов медицинского назначения, прозрачные бактерицидные покрытия.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suyver J.F., Wuister S.F., Meijerink Kelly J.J. Synthesis and Photoluminescence of Nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>// Nano Letters.- 2001.- V. 1.- P. 429-433.
2. Vempati, S., Ertas, Y., Uyar, T., Sensitive Surface States and their Passivation Mechanism in CdS Quantum Dots// The Journal of Physical Chemistry C. 2013. - V.117. - P. 21609-21618.
3. Kozuka H., Kajimura M., Hirano T., Katayama K., Crack-free, thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2000. - V.19. - №1–3. - P.205–209.
4. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: Методические указания. -М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.-91 с.

5. Таус, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si // Materials Research Bulletin // 1968. - V. 3. - №. 1.- P. 37-46.
6. Эфрос Ал. Л., Эфрос А.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // Физика и техника полупроводников // 1982.-Т. 16.- №7.-С. 1209-1214.
7. Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Урицкая А.А. Наночастицы сульфида кадмия, полученные методом химического осаждения из растворов // Успехи химии. - 2015.- Т. 84.- №3.- С.225-250.
8. Denton, A.R., Ashcroft, N.W. Vegard's law // Physical Review A. - 1991. - V.43.- №6. - P. 3161.
9. Krasnovsky A.A., Ambartzumian R.V., Tetracene oxygenation caused by infrared excitation of molecular oxygen in air-saturated solutions. The photoreaction action spectrum and spectroscopic parameters of the  $^1\Delta_g \leftarrow ^3\Sigma_g^-$  transition in oxygen molecules // Chemical Physics Letters. – 2004. - V. 400 – P. 531–535.
10. Гельфонд М.А. Фотодинамическая терапия в онкологии // Практическая онкология // 2007. - Т.8. - №4. - С. 204-210.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

Из перечня ВАК:

1. Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V. Transparent ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings: bactericidal effect in the lighting and in the darkness // Ceramics International. - 2018. - V.44. - №8.- P. 9091-9096.
2. Evstropiev S.K., Soshnikov I.P., Kolobkova E.V., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Khrebtov A.I., Dukelskii K.V., Kotlyar K.P., Oreshkina K.V., Nashekin A.V. Polymer-salt synthesis and characterization of MgO-ZnO ceramic coatings with the high transparency in UV spectral range // Optical Materials. - 2018. - V.82.- P. 81-87.
3. Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Kiselev V.M., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V. Transparent bactericidal coatings based on zinc and cerium oxides // Ceramics International. - 2017. - V.43.- P.14504-14510.
4. Kolobkova E.V., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Vasilyev V.N., Evstropiev K.S. Transparent nanocrystalline ZnO and ZnO:Al coatings obtained through ZnS sols // Optical Materials.- 2017. - V.73. - P. 712-717.
5. Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Karavaeva A.V., Vasilyev V.N., Kolobkova E.V., Nikonorov N.V., Evstropiev K.S. Transparent bactericidal ZnO nanocoatings // Journal of Materials Science: Materials in Medicine.- 2017. - V. 28. - №7. - Article 102.
6. Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Kislyakov I.M., Evstropiev K.S., Gatchin Yu.A. Immersion film-forming compositions based on high-molecular polyvinylpyrrolidone // Polymers for Advanced Technologies. - 2016. - V.27. - P.1258-1260.
7. Evstropiev S.K., Gatchin Yu.A., Evstropiev K.S., Romanova E.B. Spectral properties of ZnO and ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings prepared by polymer-salt method // Optical Engineering. - 2016. - V. 55(4). - 04710108.

8. Евстропьев С.К., Волинкин В.М., Киселев В.М., Дукельский К.В., Евстропьев К.С., Демидов В.В., Гатчин Ю.А. Фотокаталитические прозрачные покрытия на поверхности наконечников волоконно-оптических жгутов медицинского назначения // Квантовая электроника. - 2017. - Т.47. - №12. - С.1125-1127.
9. Евстропьев С.К., Гатчин Ю.А., Евстропьев К.С., Дукельский К.В., Кисляков И.М. Спектральные свойства золь сульфида цинка, стабилизированных высокомолекулярным поливинилпирролидоном // Оптика и спектроскопия. - 2015. - Т.119. - № 6. - с. 71-76.
10. Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Кисляков И.М., Пегасова Н.А., Багров И.В. Спектральные и люминесцентные свойства золь и покрытий, содержащих квантовые точки CdS/ZnS и поливинилпирролидон // Оптика и спектроскопия. - 2016. - Т.120. - №3. - С.434-441.
11. Евстропьев К.С., Дукельский К.В., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Бондаренко И.Б. Влияние молекулярного веса полимерного стабилизатора на спектрально-люминесцентные свойства композиционных золь и покрытий, содержащих квантовые точки PbS // Оптика и спектроскопия. - 2016. - Т.121 = №6. - С. 942-946.
12. Евстропьев К.С., Масленников С.Ю., Дукельский К.В., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Болтенков И.С., Евстропьев С.К. Особенности фоторазложения диазокрасителя в водных растворах, содержащих слои цинка, алюминия и эрбия // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. - 2019. - Т.15. - №1. - С.67-73.
13. Евстропьев С.К., Кулагина А.С., Евстропьев К.С., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сошников И.П., Орешкина К.В., Хребтов А.И. Влияние молекулярного веса поливинилпирролидона на структуру, спектральные и нелинейно-оптические свойства композиционных материалов, содержащих наночастицы CdS/ZnS // Оптика и спектроскопия. – 2018. - Т.125. - Вып.5. - С. 608-614.
14. Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Бондаренко И.Б., Масленников Н.А. Влияние молекулярного веса поливинилпирролидона на спектральные свойства композиционных золь и покрытий, содержащих квантовые точки ZnS // Оптический журнал. - 2017. - Т.84. - №2. - С.59-63.
15. Волинкин В.М., Евстропьев С.К., Караваева А.В., Дукельский К.В., Киселев В.М., Быков М.В., Евстропьев К.С. Прозрачные бактерицидные двухкомпонентные оксидные покрытия на основе TiO<sub>2</sub>-ZnO и TiO<sub>2</sub>-MgO на стеклах // Оптический журнал. - 2017. - Т. 84. - №7. -С. 59-63.
16. Евстропьев С.К., Волинкин В.М., Дукельский К.В., Гатчин Ю.А., Евстропьев К.С. Полимерные иммерсионные композиции // Оптический журнал. - 2016. - Т.83. - №1. - С. 21-24.
17. Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Евстропьев К.С. Особенности взаимодействия в водных растворах молекул поливинилпирролидона с ионами цинка и серебра по данным ИК спектроскопии // Оптика и спектроскопия. - 2019. - Т. 127. - Вып. 4. - С. 687-690.

**Патенты:**

1. Волынкин В.М., Гатчин Ю.А., Дукельский К.В., Евстропьев К.С., Евстропьев С.К., Кисляков И.М. Иммерсионная композиция.- Патент РФ 2574762 С1; Приоритет от 10.04.2015; Опул. 10.02.2016 Бюлл. №4; С03С 17/32 (2006.01); С09К 3/00 (2006.01); С09D 127/06 (2006/01); G02В 1/04 (2006/01).
2. Волынкин В.М., Евстропьев С.К., Евстропьев К.С., Дукельский К.В., Быков М.В., Караваева А.В. Композиция для изготовления прозрачного бактерицидного покрытия.- Патент РФ 2633536, Опул. 13.10.2017, Бюл. №29, заявка 2016136269 (08.09.2016); С09D 5/00 (2006.01); С09D 5/14 (2006.01).
3. Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Кисляков И.М., Евстропьев К.С., Дукельский К.В., Волынкин В.М. Иммерсионная композиция. – Патент РФ 2660054; Приоритет от 05.09.2016; Опул. 04.07.2018, Бюл. №19, заявка 2016123266 (05.09.2016) С09D 139/06 (2018.02); С09D 7/61 (2018.02); С08L 39/06 (2018.02); С08К 3/10 (2018.02); С08К 3/24(2018.02).
4. Волынкин В.М., Евстропьев С.К., Безбородкин П.В., Безбородкин А.П., Васильева В.И., Дукельский К.В., Быков М.В., Караваева А.В., Евстропьев К.С., Киселев В.М. Прозрачное бактерицидное оксидное покрытие и волоконно-оптический элемент с прозрачным бактерицидным покрытием.-Патент РФ 2661124,Приоритет от 20.04.2017,заявка 2017113798, зарегистр. 11 июля 2018 г.

**Публикации в других изданиях:**

1. Evstropiev S., Dukelskii K., Nikonorov N., Karavaeva A., Evstropiev K. Transparent bactericidal ZnO coatings on glass surface.- Book of Abstracts “2017 ICS Annual Meeting & 32<sup>nd</sup> Şişecam Glass Symposium, 22-25 October 2017, International Commission on Glass, Istanbul, Turkey, P.173.
2. Ryzhov A.A., Belousova I.M., Videnichev D.A., Panfutova A.C., Evstropiev S.K., Evstropiev K.S., Kislyakov I.M. Spectral and optical limiting properties of ZnS nano- and bulk crystals- Proceedings of 17<sup>th</sup> International Conference “Laser Optics”, Saint-Petersburg, 27 June-01 July 2016, P. R4-31, DOI: 10.1109/LO.2016.7549786.
3. Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Evstropiev K.S., Kolobkova E.V. Transparent Bactericidal ZnO-CeO<sub>2</sub> Coatings.- Proceedings of the 1st International Conference on Optics, Photonics and Lasers (OPAL’ 2018), 9-11 May 2018, Castelldefels, Barcelona, Spain. Ed. By S. Y. Yurich, ISBN: 978-84-09-017758; BN-20180507-XX; BIC: ТТВ, P.111-112.
4. Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Evstropiev K.S., Kolobkova E.V., Belousova I.M., Kiselev V.M., Nikonorov N.V. Thin photocatalytic and bactericidal coatings based on carbon or metal oxide nanoparticles.- 18<sup>th</sup> International Conference on Laser Optics (ICLO 2018), St. Petersburg, 4-8 June, 2018, Fund for Laser Physics, DOI:10.1109/LO.2018.8435200.

5. Kulagina A.S., Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Volkova N.A., Evstropyev K.S., Nikonorov N.V., Photodecomposition of organic/inorganic composite materials based on polyvinylpyrrolidone.- Journal of Physics: Conference Series, 2018, V.1124, №5, Article number 051060.
6. Волынкин В.М., Евстропьев С.К., Караваева А.В., Дукельский К.В., Киселев В.М., Быков М.В., Евстропьев К.С. Прозрачные бактерицидные и фотокаталитические  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  и  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  покрытия на стекле.- Сборник трудов XII Международной конференции «Прикладная оптика 2016», Т.1, С. 160, 14-18 ноября 2016 г., Санкт-Петербург, Оптическое общество им. Д.С. Рождественского, 2016.
7. Гридчин В.О., Сошников И.П., Цырлин Г.Э., Семенов А.А., Белявский П.Ю., Евстропьев С.К., Евстропьев К.С., Котляр К.П. Исследование синтеза  $\text{ZnO}$  покрытий методами ВЧ магнетронного распыления и полимерно-солевого осаждения.- «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектроники». Тезисы XX Всероссийской молодежной конференции, Санкт-Петербург, 26-30 ноября 2018, Политех-пресс, Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 2018, С. 35.
8. Евстропьев С.К., Волынкин В.М., Киселев В.М., Дукельский К.В., Безбородкин П.В., Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А. Фотокаталитические и бактерицидные прозрачные покрытия на поверхности наконечников волоконно-оптических жгутов медицинского назначения. - Всероссийская конференция по волоконной оптике (ВКВО-2017), 3-6 октября 2017, г. Пермь, НЦВО РАН, Фотон-Экспресс, 2017, № 6 (142), С. 307.
9. Гатчин Ю.А., Дукельский К.В., Евстропьев С.К., Кисляков И.М., Коробейников А.Г., Евстропьев К.С. Стабилизация полупроводниковых квантовых точек высокомолекулярным поливинилпирролидоном.- Тезисы XXII Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик 2015”, Республика Марий Эл, Яльчик, 2015, Изд. Казанского Национального Исследовательского Технологического Университета, С.131-132.
10. Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Дукельский К.В., Коробейников А.Г. Влияние молекулярного веса поливинилпирролидона на свойства золь и покрытий, содержащих квантовые точки сульфида свинца.- Сборник тезисов докладов XXIV Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем”, Республика Марий Эл, 26-30 июня 2017, г. Йошкар-Ола, 2017, Йошкар-Ола, Изд. Поволжского государственного технологического университета (г. Йошкар-Ола), С. 49.
11. Быков М.В., Дукельский К.В., Евстропьев К.С., Евстропьев С.К., Гатчин Ю.А. Разработка бактерицидных прозрачных покрытий на основе наноразмерных оксидов.- VI Международная научно-техническая и научно-методическая конференция «Актуальные проблемы инфотелекоммуникаций в науке и образовании», 1-2 марта 2017, Санкт-Петербург, 2017, Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича.