

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Воронежский государственный университет»**

На правах рукописи

**Асланов Сергей Владимирович**

**Люминесценция наноструктур на основе квантовых точек сульфида серебра**

**Специальность**

**1.3.6 – оптика**

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук**

**Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Овчинников О.В.**

**Воронеж – 2021**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ КВАНТОВЫМ ВЫХОДОМ ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ.....	13
1.1 Размерный эффект в оптических свойствах квантовых точек .....	13
1.2 Размерный эффект в оптических свойствах квантовых точек сульфида серебра.....	25
1.3 Люминесценция квантовых точек типа ядро/оболочка.....	34
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОБРАЗЦОВ. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА.....	45
2.1 Методики синтеза квантовых точек $Ag_2S$ и гибридных наноструктур на их основе.....	45
2.1.1 Методики синтеза образцов квантовых точек $Ag_2S$ , пассивированных тиокарбоновыми кислотами.....	45
2.1.2 Методика синтеза core/shell квантовых точек $Ag_2S/SiO_2$ и $Ag_2S/ZnS$ .....	50
2.1.3 Сборка гибридных ассоциатов на основе квантовых точек для генерации активных форм кислорода.....	55
2.2 Структурные свойства квантовых точек $Ag_2S$ , core/shell систем и гибридных наноструктур на их основе.....	56
2.3 Методика измерения спектров оптического поглощения и диффузного отражения.....	68
2.4 Методика измерения спектров, кинетики и квантового выхода люминесценции исследуемых образцов и кривых термостимулированной люминесценции.....	70
ГЛАВА 3 РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $Ag_2S$ , ПАССИВИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ ТИОЛОВОГО РЯДА.....	76

3.1 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции квантовых точек $Ag_2S$ , пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты.....	77
3.1.1 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения коллоидных квантовых точек $Ag_2S$ , пассивированных тиогликолевой кислотой.....	77
3.1.2 Размерный эффект в спектрах люминесценции коллоидных квантовых точек $Ag_2S$ , пассивированных тиогликолевой кислотой.....	80
3.2 Спектральные проявления размерного эффекта в квантовых точках $Ag_2S/2MPA$ , синтезированных в воде.....	90
3.3 Спектральные проявления размерного эффекта в оптическом поглощении и люминесценции квантовых точек $Ag_2S/L-cys$ .....	93
3.4 Фотоиндуцированное управление квантовым выходом люминесценции квантовых точек $Ag_2S/2MPA$ , синтезированных в этиленгликоле.....	97
ГЛАВА 4. УПРАВЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $Ag_2S$ ЗА СЧЕТ ФОРМИРОВАНИЯ ОБОЛОЧЕК ИЗ $ZnS$ И $SiO_2$ .....	112
4.1 Люминесценция core/shell квантовых точек $Ag_2S/ZnS$ , пассивированных меркаптокислотами.....	113
4.2 Люминесценция core/shell квантовых точек $Ag_2S/SiO_2$ .....	117
4.2.1 Люминесценция коллоидных квантовых точек $Ag_2S/SiO_2$ , пассивированных меркаптокислотами и синтезированных в воде.....	117
4.2.2 Люминесценция core/shell квантовых точек $Ag_2S/SiO_2$ , синтезированных в этиленгликоле.....	125
ГЛАВА 5 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ $TiO_2$ , ДЕКОРИРОВАННЫХ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ $Ag_2S$ .....	137
5.1 Спектральные свойства наноструктур $Ag_2S/TiO_2$ .....	138
5.2 Фотокаталитические свойства наноструктур $Ag_2S/TiO_2$ .....	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	150
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	156

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко исследуются люминесцентные свойства полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) [1-10]. Люминесценция КТ и массивных (моно- и поли-) кристаллов того же состава различаются по механизму возникновения, интенсивности, положению максимума, полуширине полосы, времени жизни и др. В случае КТ большинство из перечисленных параметров зависит от их размеров. Интерес к таким объектам вызван перспективой решения с их помощью разнообразных прикладных и фундаментальных проблем в биологии, химии, медицине и технике в биомедицине (маркирование, сенсорика, тераностика) [10-15], фотокатализе и фотовольтаике [16,17], квантовой криптографии [18], лазерной технике [19-23] и т.п.

Для развития указанных приложений важную роль играют приемы формирования наноструктур на основе КТ с заданными размерно-зависимыми оптическими свойствами. Высокий квантовый выход люминесценции КТ – один из параметров, характеризующих, как сами люминесцентные свойства, так и предшествующие им фотопроцессы. В ряде исследований обнаружены проявления фотостимулированной деградации интенсивности люминесценции КТ [24-28]. Известно также свойство случайного мерцания люминесценции одиночных коллоидных квантовых точек [29, 30]. Однако приемы управления квантовым выходом люминесценции КТ и ее фотостабильностью до сих пор не разработаны в достаточной степени.

Ключевое значение для понимания механизмов формирования люминесценции в коллоидных КТ и управления ее параметрами играет их взаимосвязь с условиями синтеза, строением используемых лигандов, механизмами их адсорбции на интерфейсах, степенью пассивации ими оборванных связей интерфейсов нанокристаллов, стабильностью пассиваторов во времени и в условиях действия возбуждающего излучения.

К настоящему времени установлено, что избранный подход к синтезу КТ в большой степени определяет их фотофизические и фотохимические свойства, в том числе люминесцентные, которые зависят, прежде всего, от размера, природы поверхностного окружения, лигандов, стабилизирующей матрицы, состояния интерфейсов КТ, наличия оболочек [31-50]. Подобные закономерности установлены преимущественно для экситонной люминесценции КТ.

В последние годы интерес к механизмам возникновения люминесценции на уровнях структурно-примесных дефектов в КТ (так называемая, “trap state luminescence” [51-55]) заметно возрастает, ввиду возможности достижения ее заметного квантового выхода [34, 41, 49]. К тому же, имеется возможность использования отдельных переходов с участием уровней дефектов КТ в фотопроцессах, играющих большую роль в каталитических реакциях [56-59] и т.п. Однако проблема установления механизмов возникновения рекомбинационной люминесценции, а также способы управления параметрами люминесценции, возникающей благодаря излучательной рекомбинации на уровнях структурных дефектов в КТ, остается малоизученной. Например, при формировании на КТ CdSe оболочки из более широкозонного ZnS (структура core/shell) отмечено разгорание экситонной и тушение рекомбинационной полос люминесценции [60]. В случае создания core/shell структур на основе КТ CdS, наоборот, отмечают разгорание полосы рекомбинационной люминесценции [61]. По-видимому, концентрация и тип структурных дефектов КТ определяется не только оптимальными параметрами их синтеза, но и степенью стехиометрии самого соединения.

Коллоидные КТ сульфида серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) являются типичным представителем нестехиометрических КТ, обладающих размерно-зависимой люминесценцией в ближней ИК области (от 600 до 1300 нм [62-88]). Сульфид серебра нетоксичен и почти не растворим в воде, что важно для многих указанных выше приложений. Однако к настоящему времени ИК люминесценция КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  практически не исследована. Остается нерешенной проблема управления положением максимума и интенсивностью полосы люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , в том числе за счет размерного эффекта. Заметная фотохимическая активность

сульфида серебра сказывается на стабильности оптических свойств коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ввиду изменения их под действием возбуждающего излучения [79, 80].

Одним из наиболее перспективных приёмов повышения квантового выхода люминесценции КТ является создание core/shell коллоидных КТ. В литературе известны отдельные работы, посвященные формированию core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  [89-92],  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  [93],  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  [65],  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  [94],  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SnS}_2$  [95]. Формирование оболочек в перечисленных случаях реализовано за счет внесения прекурсора материала оболочки в коллоидный раствор [89-92]. При этом поведение люминесцентных параметров рассмотрено только в отдельных случаях [89,91]. В частности, для core/shell коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  этот вопрос до сих пор не рассмотрен. В настоящее время также отсутствуют исследования, посвященные активации фотопроцессов, таких как фоторастворение или “залечивание” интерфейсных дефектов, влияющих на концентрацию каналов безызлучательной рекомбинации и росту квантового выхода люминесценции КТ. Таким образом, разработка методик управления люминесценцией коллоидных квантовых точек сульфида серебра и установление механизмов фотопроцессов, определяющих ее основные параметры, представляется **актуальной** задачей.

**Целью** данной работы является установление закономерностей люминесценции наноструктур, построенных на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных органическими лигандами тиолового ряда, покрытых оболочками  $\text{ZnS}$  и  $\text{SiO}_2$ , а также адсорбированных на поверхности нанокристаллов  $\text{TiO}_2$ .

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих основных **задач**:

1. Разработку приемов формирования коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиолового ряда (тиогликолевой кислотой, 2-меркаптопропионовой кислотой, L-цистеином), а также создание на их основе core/shell систем  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , обладающих размерно-зависимой ИК люминесценцией с различным квантовым выходом.

2. ИК спектроскопическое обоснование пассивации синтезированных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  тиолсодержащими молекулами и формирования  $\text{SiO}_2$  оболочек.

3. Исследование размерной зависимости в спектрах люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и анализ механизма ИК излучательной рекомбинации.

4. Разработку приемов управления спектральными и кинетическими параметрами люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  за счет формирования структур core/shell ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ ).

5. Установление влияния структуры интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на параметры размерно-зависимой ИК люминесценции.

6. Анализ фотопроцессов в наноструктурах на основе ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с нанокристаллами диоксида титана, определяющих фотосенсибилизацию продуцирования активных форм кислорода.

**Объектами исследований** служили коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  размером 1.7-3.7 нм, приготовленные методами водного синтеза с применением поверхностных лигандов тиолового ряда (тиогликолевой кислоты (TGA), 2-меркаптопропионовой кислоты (2-MPA), L-цистеина (L-cys)), КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , полученные методом фотоиндуцированного синтеза в этиленгликоле. Кроме того исследованы наноструктуры на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , представляющие собой core/shell системы  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , а также гетеросистемы с наночастицами диоксида титана. Выбранные КТ являются типичными представителями нестехиометрических соединений с развитой системой дефектов, а также обладающих люминесценцией в ближней ИК области, что важно для различного рода технических приложений.

#### **Научная новизна работы:**

1. Экспериментально установлен размерный эффект в спектрах рекомбинационной ИК люминесценции для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных с использованием поверхностных лигандов тиолового ряда и показано, что:

а) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  наблюдается сдвиг максимума полосы люминесценции от 1000 нм к 660 нм при уменьшении размера нанокристаллов от 3.1 нм до 1.7 нм.

б) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (в воде) максимумы люминесценции расположены при 850 нм и 1050 нм для ансамблей КТ средними размерами 2.0 и 2.5 нм соответственно;

в) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (в этиленгликоле) максимумы люминесценции расположены при 690 нм и 800 нм для ансамблей КТ средними размерами 1.5 нм и 3.0 нм;

д) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$  максимумы люминесценции расположены при 750 нм и 940 нм для ансамблей КТ средними размерами 2.5 нм, 3.7 нм, соответственно.

2. Впервые реализовано фотоиндуцированное управление квантовым выходом люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (в этиленгликоле).

3. Разработаны новые оригинальные методики синтеза core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  с управляемой толщиной оболочки  $\text{SiO}_2$  в пределах 0.7 - 4.5 нм.

4. Впервые обнаружена возможность контроля толщины оболочки  $\text{SiO}_2$  методом ИК спектров поглощения по соотношению интенсивностей в полосах валентных колебаний силановых групп (между  $1103\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ ) и  $1023\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ )), изменение которого указывает на удлинение Si-O-Si цепей.

5. Показано, что формирование core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  различной толщины (0.7-4.5 нм) обеспечивает управление квантовым выходом люминесценции для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  (вода) в диапазоне от 0.1-3.5 %, для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$  (этиленгликоль) – от 1.6 до 8.0 %, для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$  (вода)-от 0.2 до 0.5 %.

6. С помощью ИК спектров поглощения показано, что использование молекулы (3-меркаптопропил)триметоксисилана (MPTMS) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$  обеспечивает процедуру замены лиганда, поскольку MPTMS также имеет тиоловую функциональную группу. При этом формируется исключительно монослойная оболочка из  $\text{SiO}_2$ .

7. Увеличение квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$  в этиленгликоле (805-860 нм) до 8.0 % достигается в условиях процедуры замены лиганда молекул пассиваторов для  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  на MPTMS с последующим увеличением толщины оболочки до 2.0 нм в присутствии тетраэтоксисилана.

### **Практическая ценность работы:**

Результаты фундаментальных исследований в области механизмов и параметров люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  открывают новые возможности для создания на их основе ИК люминофоров для различных технических приложений, в том числе для биомедицинских применений (люминесцентные сенсоры,



маркеры, агенты фотодинамической терапии и т.п.). Установление фундаментальных механизмов фотопроцессов в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обеспечит новые возможности в области разработки низкотоксичных, фотостабильных и высоколюминесцентных материалов с управляемыми люминесцентными свойствами. Установленные закономерности фотопроцессов в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и наноструктурах на их основе важны также в задачах фотокатализа, включая фотосенсибилизацию диоксида титана к видимой и ближней ИК области.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Положение максимумов полос ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиолового ряда, возникающей в результате излучательной рекомбинации дырок с локализованными на центрах свечения электронами, зависит от размера нанокристаллов и типа используемого пассиватора, а центры локализованы вблизи интерфейсов нанокристаллов.

2. Рост квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (этиленгликоль) до 7.9% при воздействии на коллоидный раствор излучения с длиной волны 405 нм, сопровождающийся увеличением среднего времени жизни люминесценции от 60 нс до 190 нс, обусловлен фотоиндуцированной докристаллизацией и снижением концентрации интерфейсных дефектов.

3. Увеличение среднего времени жизни люминесценции в 3 – 4 раза, наблюдаемое при формировании core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{-MPA}$ , сопровождающееся одновременным ростом квантового выхода ИК рекомбинационной люминесценции в 1.3 -2.6 раз, обусловлено снижением концентрации интерфейсных дефектов.

4. Формирование core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$  приводит к увеличению константы излучательной рекомбинации в 3.3 - 6.5 раз и уменьшению константы безызлучательной рекомбинации в 1.6 - 5.4 раза, что вызвано пассивацией поверхностных дефектов.

5. Фотосенсибилизация активных форм кислорода при декорировании наночастиц  $\text{TiO}_2$  квантовыми точками  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  происходит вследствие переноса заряда.

### **Степень надежности и достоверности результатов диссертации:**

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается: а) применением стандартных подходов к синтезу исследуемых образцов; б) использованием современных аналитических методов для их аттестации; в) применением современных методик спектрально-абсорбционного и люминесцентного анализа для исследований фотопроцессов в образцах коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и наноструктур на их основе; г) систематической воспроизводимостью результатов и многократной экспериментальной проверкой результатов измерений.

Достоверность научных положений, выносимых на защиту, подтверждается независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы.

### **Личный вклад автора:**

Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора методов исследования и проведены экспериментальные исследования, анализ и интерпретация полученных результатов, сформулированы основные выводы, и научные положения, выносимые на защиту.

Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета в соответствии с планом её НИР, а также поддержана грантами РФФИ №19-12-00266, РФФИ №19-42-363007 р\_мол\_а, РФФИ №18-32-00497 мол\_а, РФФИ № 20-32-90167.асп, а так же грантом Президента РФ для Ведущих научных школ РФ (проект №НШ-2613.2020.2). Определение задач исследования и постановка экспериментов осуществлялась под руководством заведующего кафедрой оптики и спектроскопии, доктора физико-математических наук, профессора Овчинникова Олега Владимировича, которому автор выражает глубокую благодарность. Автор выражает огромную признательность доценту кафедры оптики и спектроскопии ВГУ Смирнову Михаилу Сергеевичу и ассистенту кафедры оптики и спектроскопии Перепелице Алексею Сергеевичу за помощь в постановке экспериментов, внимание к работе и

обсуждение большинства полученных результатов. Автор также выражает благодарность к.ф.м.н. Кондратенко Тамаре Сергеевне, к.ф.м.н. Гревцевой Ирине Геннадьевне, аспирантке Чевычеловой Тамаре Сергеевне, совместно с которыми были синтезированы некоторые образцы для исследований.

#### **Апробация работы:**

Основные результаты докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях различного уровня: XXIV международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2018), Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики» (Минск, Беларусь, 2018), XXV международная научная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2019), Всероссийская конференция «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах» (Уфа, Россия, 2019), 13-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 2019), XXVI международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2020), XI международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Россия, 2019), XII международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Россия, 2020), XXI всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-21 (Екатеринбург, Россия, 2021), XVIII молодежная конференция с международным участием по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, Россия, 2021).

#### **Публикации:**

Основные результаты по теме диссертации изложены в 21 научной работе, в том числе в 7 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

#### **Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка трудов по теме диссертации, списка литературы. Работа изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 59 рисунков, 14 таблиц. Список литературы содержит 225 наименований.

# ГЛАВА 1 ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ КВАНТОВЫМ ВЫХОДОМ ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В настоящее время выполнено значительное количество исследований, посвященных анализу размерного эффекта в экситонной люминесценции КТ различного состава (CdS, CdTe, CdSe, InP, PbS), а также управлению ее параметрами [24,25,96-107]. Разработаны методики, позволяющие создавать КТ с заданными значениями положений максимумов люминесценции, её квантовым выходом [33,65,108-115]. Синтезированы образцы КТ с высоким квантовым выходом люминесценции [32,34,42,65,116]. Однако для рекомбинационной люминесценции проблема установления механизма люминесценции и разработки методик управления её параметрами остается малоизученной. В данной главе рассмотрены основные результаты исследований, касающихся размерного эффекта в оптическом поглощении и люминесценции КТ, а также механизмов управления люминесценцией КТ различного состава, в том числе и КТ сульфида серебра.

## 1.1 Размерный эффект в оптических свойствах квантовых точек

Важнейшим свойством полупроводниковых нанокристаллов, определяющим большой практический интерес к ним, является проявление эффекта размерного квантования в оптических свойствах КТ [19,20,22,24,100,102-116]. Он проявляется в коротковолновом смещении края собственного поглощения и максимума люминесценции при уменьшении размеров КТ и возникает в результате ограничения свободного пробега носителей заряда границами кристалла. При приближении размера нанокристалла к значению боровского радиуса электрона Ванье-Мотта в данном материале, ограничение носителей заряда в квантовой точке приводит к образованию набора дискретных стационарных уровней для электронов и дырок, положение каждого из которых определяется собственной энергией и зависит от размера квантовой точки, её

формы, материала [96-99]. Значения энергии уровней размерного квантования в полупроводниковых КТ получают, в простейшем случае, из решения стационарного уравнения Шредингера для электрона в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (приближение сильного конфайнмента) [99]:

$$E_{n,0}^{e^-(h^+)} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m_{e^-(h^+)}^* R^2}, \quad (1.1)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m_{e^-(h^+)}^*$  – эффективная масса электрона или дырки,  $R$  – радиус потенциальной ямы (сферической квантовой точки).

Энергии самых нижних состояний электрона и дырки  $E_{1,0}^{e^-}(R)$ ,  $E_{1,0}^{h^+}(R)$ , полученные в приближении эффективной массы, представляют собой, по сути, поправку к величине запрещенной зоны массивного кристалла. Таким образом, эффективная ширина запрещенной зоны для КТ с уменьшением радиуса  $R$  увеличивается, что проявляется в спектрах оптического поглощения и люминесценции в виде коротковолнового сдвига относительно соответствующих спектров массивных кристаллов. Однако аналитически найти энергетический спектр реальной КТ невозможно. В приближенной модели квантовой точки в виде бесконечной трехмерной потенциальной ямы, в которой задачу о движении электрона или дырки решают в приближении эффективной массы, получены правила отбора для оптических переходов между уровнями квантования электрона и дырки:

$$\alpha \propto \int \psi_{c,n,l,m}^* \psi_{c',n',l',m'} d\vec{r} = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,-m'} \quad (1.2)$$

Эффект размерного квантования в спектрах поглощения будет проявляться в виде коротковолнового сдвига края собственного поглощения и появлению серии дискретных полос поглощения (рис. 1.1.) [96-99,113]. Наиболее интенсивным при этом будет максимум поглощения, соответствующий наиболее вероятному основному экситонному переходу ( $1S_{3/2} - 1S_e$ ) в поглощении [113]. Положение этого максимума соответствует эффективной ширине запрещенной зоны.

Таким образом, правила отбора для оптических переходов в случае КТ оказываются принципиально отличными от таковых для “массивных” кристаллов. Соответственно, обработка экспериментального спектра оптического поглощения

предполагает установление положения наиболее вероятного перехода в оптическом поглощении, а не аппроксимацию края спектра соответствующей степенной функцией. Точное положение основного экситонного перехода при обработке экспериментальных спектров удобно находить из второй производной спектра поглощения по энергии  $\frac{d^2D}{d(\hbar\omega)^2}$ .

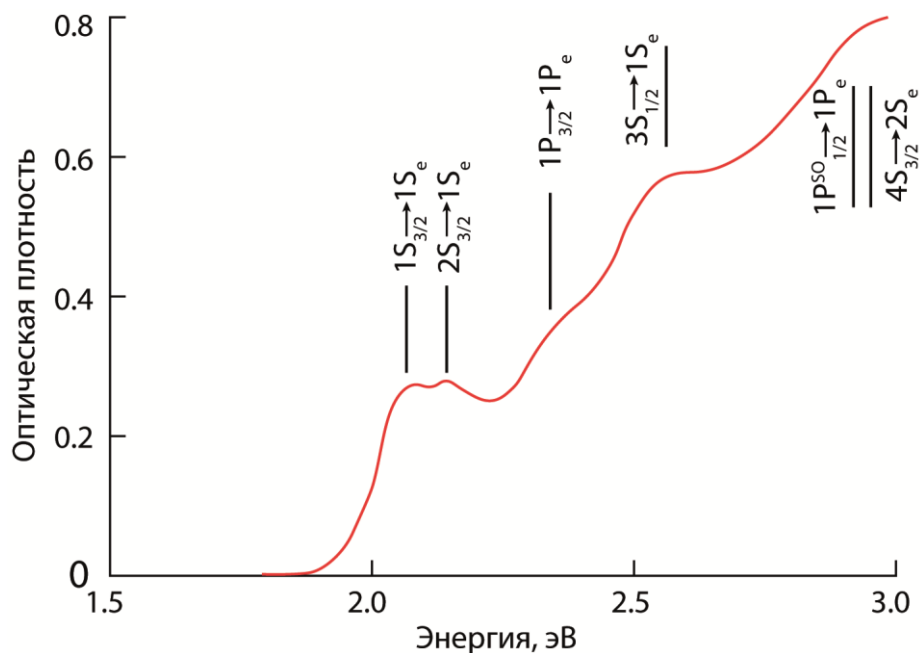


Рисунок 1.1 - Спектр оптического поглощения КТ CdSe и соответствующие оптические переходы, по данным работы [113]

Однако сложность в расшифровке реальных спектров поглощения определяется целым рядом обстоятельств, требующих учета. Во-первых, реальная ситуация усложнена тем, что ни одно сочетание материалов не способно воспроизвести идеальный случай ямы с бесконечно высокими потенциальными стенками. Использование такой модели оправдано лишь для приближенной оценки эффекта размерного квантования ближайших к эффективному запрещенному участку в энергетическом спектре квантовых состояний [115,117]. Учет конечной высоты потенциального барьера для носителей на границе КТ приводит к уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны и красному смещению спектров оптического поглощения [118-121].

Теоретический расчёт размерной зависимости эффективной ширины запрещенной зоны в рамках приближения эффективной массы, с учетом

кулоновского взаимодействия и пространственной корреляции носителей заряда был проведен в работе Кауанима [96]:

$$E_g^{eff} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} + \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^* \quad (1.3)$$

где  $E_g^{eff}$  - эффективная ширина запрещенной зоны КТ,  $E_g^{bulk}$  - ширина запрещенной зоны массивного кристалла того же вещества,  $\mu = \frac{m_{e-}^* m_{h+}^*}{m_{e-}^* + m_{h+}^*}$  - приведенная эффективная масса электрона и дырки,  $e$  - заряд электрона,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость материала КТ,  $E_{Ry}^* = \frac{e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 (\frac{1}{m_{e-}^*} + \frac{1}{m_{h+}^*})}$  - эффективная энергия Ридберга.

Формула (1.3) может быть применена лишь для приблизительной оценки эффективной ширины запрещенной зоны КТ. Приближение эффективной массы не учитывает непараболичность зон в соответствующем полупроводнике. Поэтому при уменьшении размера КТ до нескольких нанометров получаемые значения эффективной ширины запрещенной зоны будут завышены, тем сильнее, чем меньше приведенная эффективная масса экситона в данном материале (рис 1.2).

Другой подход к описанию размерного эффекта в спектрах поглощения КТ является эмпирическим. В работах [105,106,121] путем фитирования большого количества экспериментальных данных о положении основного экситонного перехода в поглощении были получены следующие формулы:

$$\text{CdTe:}D = (9.8127 \cdot 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \cdot 10^{-3})\lambda^2 + (1.6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + 41.57 \text{ - для КТ размерами 3.0-9 нм;} \quad (1.4)$$

$$\text{CdSe:}D = (1.6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + 41.57 \text{ - для КТ размерами 1.0-9.0 нм;} \quad (1.5)$$

$$\text{CdS: } D = (-6.6521 \cdot 10^{-8})\lambda^3 - (1.9557 \cdot 10^{-4})\lambda^2 - (9.2352 \cdot 10^{-2})\lambda + 13.29 \text{ - для КТ размерами 1.0-5.5 нм;} \quad (1.6)$$

$$\text{PbS: } E_g^{eff} = \frac{1}{0.0252D^2 + 0.283D} \text{ для КТ размерами 1.5-15 нм} \quad (1.7)$$

$$\text{InP: } E_g^{eff} = 1.45 + 37.295/D^{1.16}, \text{ для КТ размерами 1-8 нм} \quad (1.8)$$



где  $D$  – диаметр КТ в нанометрах (в выражении 1.8 в ангстремах),  $\lambda$  – длина волны основного экситонного перехода в оптическом поглощении.

Размерные зависимости, полученные в этих работах, приведены сплошными линиями на рис. 1.2. Можно видеть сильное отклонение экспериментально полученных значений эффективной ширины запрещенной зоны от полученных согласно формуле (1.3) в области малых размеров КТ. Вместе с тем, неоспоримым достоинством эмпирического подхода является его простота и меньшая погрешность в оценке размерного эффекта.

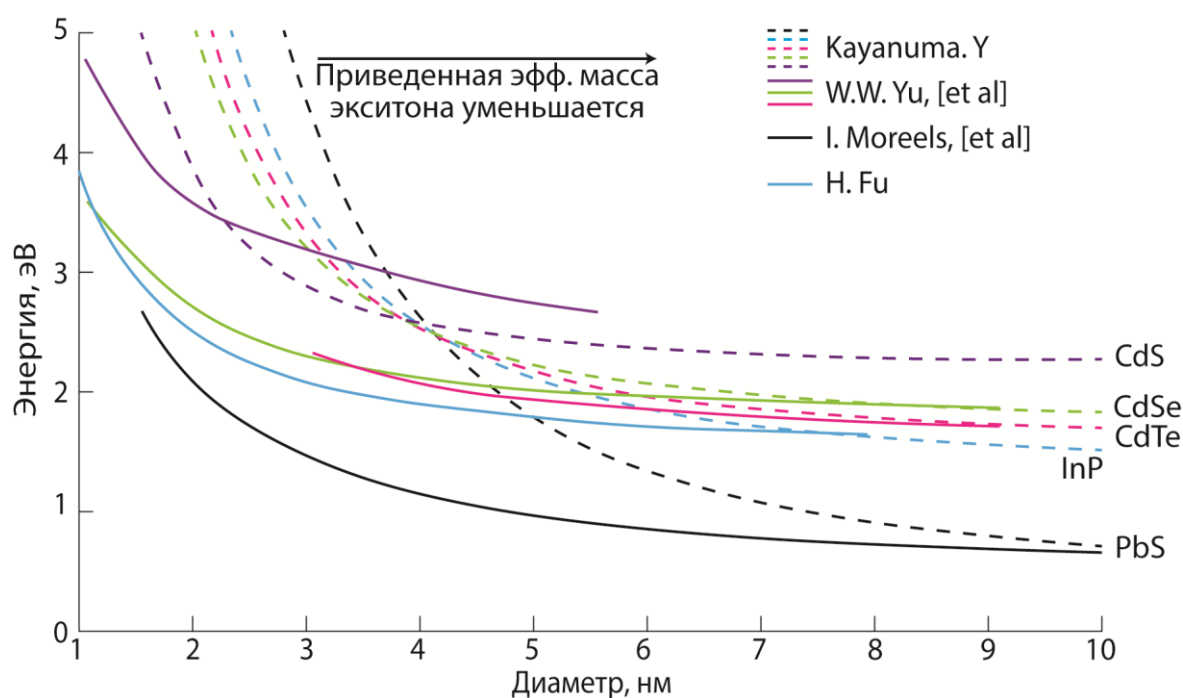


Рисунок 1.2 - Размерные зависимости в спектрах оптического поглощения в полупроводниковых КТ различного состава (по данным работ [96,105,106,121])

Изменяя параметры коллоидного синтеза, удается получать КТ различного диаметра и формы, а также управлять их дисперсностью. При этом отмечена возможность достижения высокого квантового выхода ( $\sim 70-80\%$ ), стабильной во времени люминесценции с размерно-зависимыми параметрами (положение максимума, квантовый выход люминесценции, время жизни) [34,47,65,105,106,122].

Для значительной доли составов КТ разработанные на сегодняшний день приемы обеспечивают возникновение высокоселективных пиков экситонной

люминесценции [1,31,32,33,105,108-110,116.123,124]. Экситонная люминесценция возникает при прямой излучательной аннигиляции экситона (рис.1.3, слева). Она характерна для кристаллов, обладающих большим совершенством структуры и малым количеством локализованных состояний [40-42,45,125]. Для экситонной люминесценции [100-110] характерна размерная зависимость максимума спектра, повторяющая аналогичную зависимость для экситонного перехода в оптическом поглощении, смещенная на незначительную величину стоковского сдвига, не превышающий энергии связи экситона в данном материале (0.1-0.2 эВ). Экситонным пикам люминесценции характерна небольшая полуширина. Характерные времена жизни люминесценции составляют нескольких наносекунд и меньше, а также относительно высокие квантовые выходы [47,65,122].

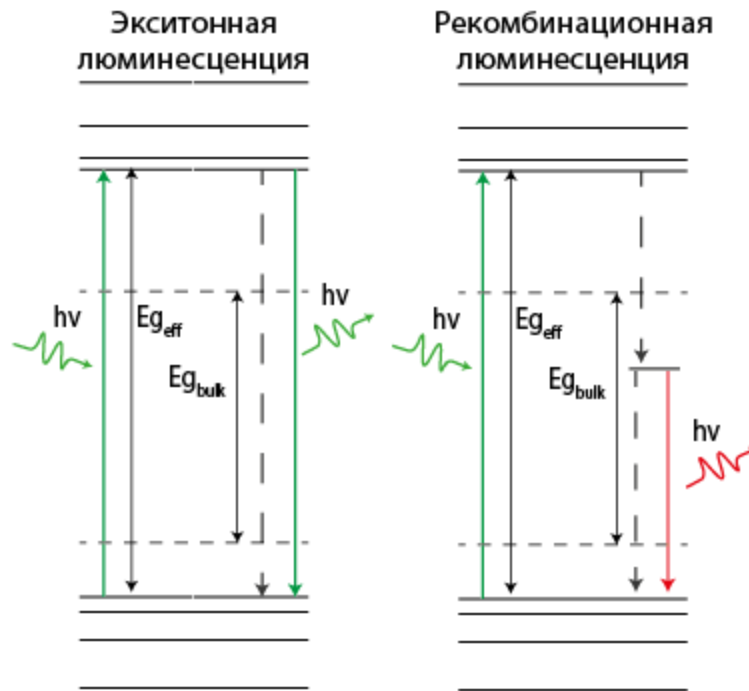


Рисунок 1.3 - Механизмы люминесценции в КТ

Для коллоидных КТ одними из первых, обладающими сильной экситонной люминесценцией, были нанокристаллы CdSe размерами 2-5 нм. Необходимость объяснения величины стоковского сдвига для экситонной люминесценции и температурной зависимости времен жизни люминесценции [25,35,36] способствовали теоретическим исследованиям в данном направлении.

Малый стоксов сдвиг для экситонной люминесценции получил объяснение впервые, по-видимому, в работах [126, 127.]. В них стоксов сдвиг связывали с расщеплением основного (ground state exciton) состояния экситона на «светлое» («bright») и «темное» («dark») состояния, благодаря обменному электрон-дырочному взаимодействию в КТ, усиленному по сравнению с массивными кристаллами за счет квантового конфайнмента.

На рисунке 1.4 представлены размерные зависимости энергий, соответствующих пикам оптического поглощения и люминесценции КТ CdS и CdTe, полученные на основе литературных данных. Видна общая закономерность. Размерные зависимости в поглощении и в люминесценции указанных образцов КТ отличаются по энергии не более, чем на 0.15 эВ, что соответствует величине стоксова сдвига для экситонной люминесценции.

Следует обратить внимание на то, что для существенной доли соединений характерны значительные квантовые выходы экситонной люминесценции. Наибольшие их значения, приведенные в литературе: 85% для PbSe [128], 92% для CdTe [122], 65% для PbS [39], 77% для CdSe [50] 90% для InP [37].

Кроме узких экситонных пиков, характерных для КТ, многими авторами отмечены широкие полосы люминесценции со значительным стоксовым сдвигом [32,125,43,66-87]. Рекомбинационная люминесценция (в иностранной литературе чаще встречается термин “trap-state luminescence”, ловушечная люминесценция) возникает в результате излучательной рекомбинации локализованного экситона на локальных уровнях структурно-примесных дефектов (рис.1.3, справа).

Появление локализованных состояний может быть обусловлено целым рядом причин, таких как собственные и примесные дефекты, оборванные связи интерфейсов нанокристаллов [54,129-131]. Собственные дефекты определяются нестехиометрией соединения, условиями кристаллизации, типом лиганда и т.д. Уровни центров рекомбинационной люминесценции могут быть сформированы, как внутри КТ [51], так и на их интерфейсах.

Характерными признаками рекомбинационной люминесценции являются большой стоксов сдвиг, обусловленный участием уровней локализованных состояний в излучении люминесценции, большая полуширина полос

люминесценции, и большие средние времена жизни люминесценции, обусловленные процессами захвата носителей на локализованные состояния [132]. Для КТ, обладающих рекомбинационной люминесценцией, как правило, характерны невысокие квантовые выходы [2, 69-75,133]. Однако есть примеры работ, в которых достигаются квантовые выходы рекомбинационной люминесценции в десятки процентов [2,7,34,128]. Характерные средние времена жизни рекомбинационной люминесценции КТ, как правило, обладают большими значениями и, в некоторых случаях, могут достигать микросекундного диапазона [134, 135]. Максимальные полученные квантовые выходы для КТ с рекомбинационной люминесценцией составляют 90% для Si [34], 85% для PbSe [128], 65% для CdS [7], 70% для PbS [129].

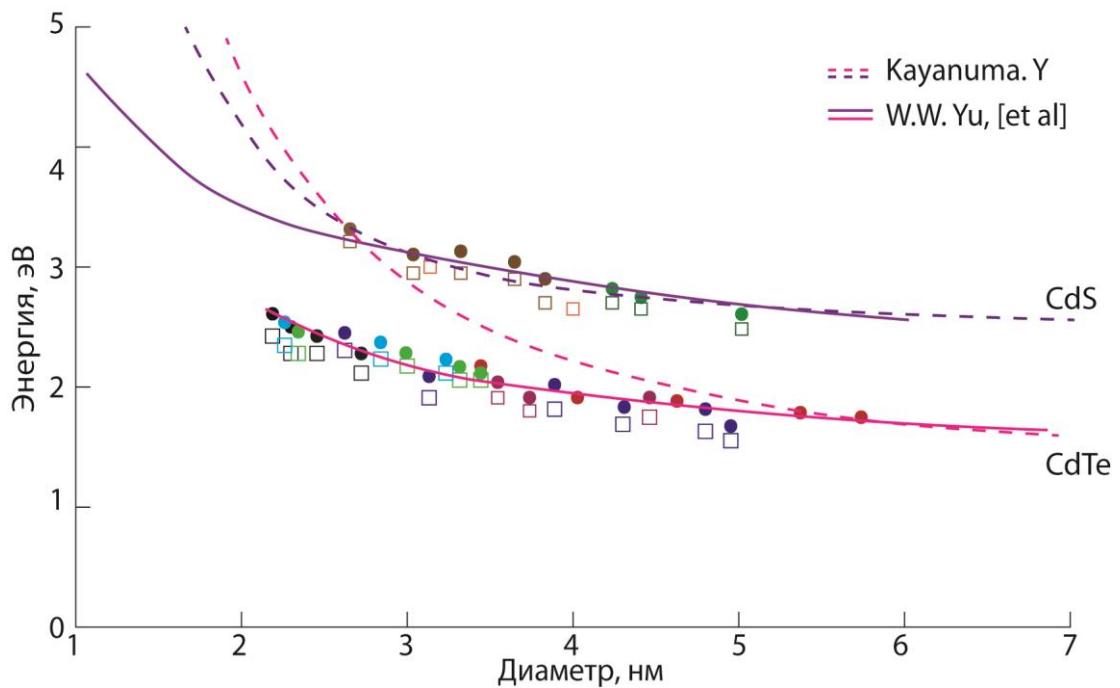


Рисунок 1.4 - Размерный эффект в спектрах оптического поглощения (кружки) и экситонной люминесценции (квадраты) КТ CdS и CdTe (использованы данные работ [96,108, 100-108]). Пунктирными линиями приведены размерные зависимости, полученные через выражение (1.3), сплошными – размерные зависимости, полученные через выражения (1.4) и (1.6)

Уменьшение концентрации локализованных состояний в КТ также может приводить к смене рекомбинационного механизма люминесценции на экситонный [60], либо к возникновению КТ с двумя полосами люминесценции

[124, 125]. Последнее может быть обусловлено, как проявлением у КТ двух механизмов излучательной рекомбинации одновременно, так и наличием в ансамбле смеси КТ с разными механизмами люминесценции.

Размерный эффект в рекомбинационной люминесценции КТ проявляется слабее, чем в экситонной. На рисунке 1.5 приведены данные о размерных зависимостях положений максимумов в поглощении и люминесценции для КТ CdS и PbS, обладающих рекомбинационной люминесценцией, взятые из работ [3,7,39,52,105,52,136,137]. Видно, что во всех случаях стоков сдвиг значителен и может превышать 1 эВ. При этом его величина может изменяться в пределах от 0.6 до 1.5 эВ в КТ CdS и от 0.4 до 0.85 эВ для PbS. При этом размерная зависимость может быть очень слабой.

Также стоит отметить, что часто для КТ, обладающих рекомбинационной люминесценцией, в меньшей степени выражена характерная структура в спектре экситонного поглощения. В этом случае примесные оптические переходы между уровнями локализованных состояний и состояний размерного квантования могут давать вклад в спектр поглощения КТ [76]. Однако из-за своей низкой концентрации эти переходы оказывают на поглощение гораздо менее заметное влияние, чем на люминесценцию. Тем не менее, однозначно установленной размерной зависимости в поглощении и люминесценции КТ с высокой концентрацией локализованных состояний нет.

В подавляющем большинстве случаев коллоидные КТ синтезируют методами «мокрой химии», такими как золь-гель синтез, методы термической деструкции органических прекурсоров (нагревание смеси прекурсоров до температуры их разложения), метод горячего впрыска (резкий впрыск прекурсора в горячий раствор другого в высокотемпературном растворителе) и водный коллоидный синтез.

Формирование коллоидных КТ подразумевает наличие пассивирующего поверхность КТ лиганда, предназначенного устранять оборванные связи, защищать поверхность КТ от воздействия окружающей среды. Лиганды могут также служить линковщиками при функционализации поверхности или дальнейшего применения КТ в составе гибридных ассоциатов с различными

органическими молекулами или другими наноструктурами [65,67,68,73]. Поскольку лиганд образует химические связи с поверхностью квантовой точки, он оказывает большое влияние на структуру поверхностных локализованных состояний, что открывает возможности для управления люминесцентными характеристиками КТ. В иностранной литературе методики управления оптическими свойствами КТ, связанные с манипуляциями лигандами, часто называют термином «инженерия лиганда» (ligand engineering).

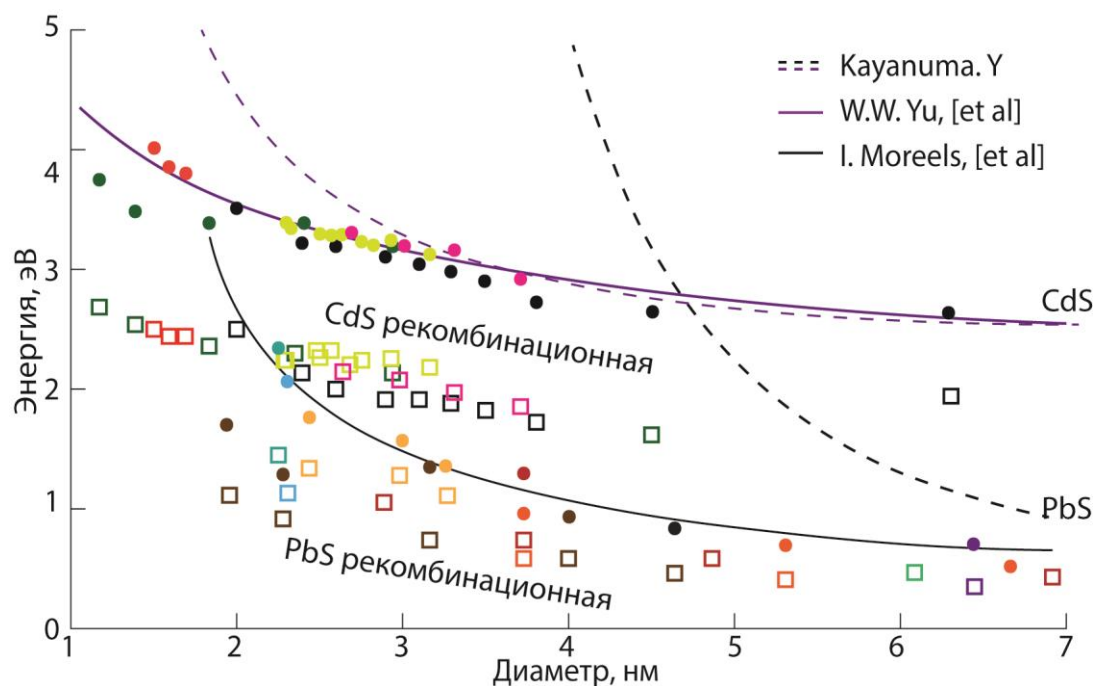


Рисунок 1.5 - Размерный эффект в спектрах оптического поглощения (кружки) и рекомбинационной люминесценции (квадраты) для КТ CdS и PbS (данные работ [3,7,39,52,105,52,136,137]). Пунктирными линиями приведены размерные зависимости, полученные через выражение (1.3), сплошными – размерные зависимости, полученные через выражения (1.6) и (1.7)

В роли лигандов КТ могут выступать органические молекулы, неорганические ионы, атомные кластеры и полимеры, которыми пассивируют оборванные связи интерфейсов КТ [41,42,122]. В работе [41] взаимодействие лигандов с поверхностью делят на три типа: L, X и Z. Лиганды L-типа (фосфины, амины и оксофосфины) – нейтральные двухэлектронные доноры, которые напрямую координируют ионы металлов. Лиганды X-типа обладают одной свободной связью (карбоксилаты, тиолы, фосфонаты, неорганические ионы)

соединяются с противоположно заряженными ионами на поверхности наночастиц. Лиганды Z-типа (к примеру, хлорид кадмия) являются двухэлектронными акцепторами. Компенсация оборванных химических связей лигандом может приводить к пассивации соответствующих им уровней, таким образом ослаблять или убирать рекомбинационную люминесценцию, как отмечалось выше [60], или блокировать центры безызлучательной рекомбинации [42,122], увеличивая квантовый выход люминесценции. Примером успешного применения подобного подхода является работа [122], в которой осуществлена замена поверхностного лиганда у КТ CdTe с исходным квантовым выходом люминесценции 3%. Оптимальный выбор условий замены лиганда позволил увеличить квантовый выход люминесценции с 3% до 20% (с применением смеси аминов), 50% (с применением смеси фосфинов) и 92% (с применением хлорида индия). Полученный результат интерпретирован, как заполнение лигандом некомпенсированных интерфейсных связей, играющих роль центров безызлучательной рекомбинации.

Механизм влияния лиганда и растворителя на квантовый выход люминесценции КТ далеко не однозначен и не ограничивается только изменением структуры и концентрации локализованных состояний. В обзоре В.Л. Ермолаева [132] выполнен анализ люминесцентных свойств, таких как положение максимумов полос люминесценции, стоксов сдвиг, квантовые выходы, длительность свечения для различных образцов коллоидных КТ. Наиболее подробно проанализированы параметры люминесценции КТ C, Si, GrC, InAs, HgTe, PbS, PbSe, CdSe. Важнейшим результатом представленного обзора является формулировка различных механизмов влияния свойств и строения органических лигандов на люминесценцию и релаксационные процессы в КТ. Большая роль отведена влиянию на квантовый выход люминесценции безызлучательных переходов, сопровождающихся переносом энергии электронного возбуждения на молекулы пассиваторов и соответствующие их химическим связям колебательные степени свободы, проявляющиеся в ИК поглощении. Резонансный безызлучательных перенос энергии электронных переходов на колебательные степени свободы возникает благодаря электрическим диполь-дипольным

взаимодействиям. Этот процесс приводит к снижению квантового выхода люминесценции. Данное заключение сделано на основании исследования влияния на параметры свечения КТ изменения частот колебаний окружающих лигандов путем дейтерирования растворителя или перехода от водородсодержащих растворителей к растворителям, не содержащим легких атомов. Безызлучательный перенос энергии возбуждения на колебательные степени свободы лиганда или растворителя приводит к снижению квантового выхода люминесценции КТ вследствие возникновения канала тушения. В частности, работе [138] рассмотрено влияние растворителя на среднее время жизни люминесценции КТ InAs/CdSe/ZnSe, синтезированных в среде трифтортрихлорэтана и толуола. Среднее время жизни люминесценции КТ, диспергированных в толуоле, достигало минимума при совпадении частот максимумов полос люминесценции КТ и ИК поглощения, связанной с обертонами колебаний связей молекул растворителя (толуола). В случае резонанса частот обертонов колебаний молекул растворителя и люминесценции КТ первые выступают в роли тушителя люминесценции за счет безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии от КТ. Однако в работе [132] предлагается еще один вариант механизма тушения, включающий в себя образование поляронов, вызванное сильным взаимодействием локализованных состояний с колебательными модами растворителя. Это заключение сделано также на основании результатов работы [48], в которой наблюдали четырехкратное увеличение квантового выхода и двукратное увеличение среднего времени жизни люминесценции КТ HgTe при замене растворителя с воды на дейтерированную воду. Однако эти рассуждения вполне укладываются в представления о тушении за счет безызлучательного переноса энергии. Вместе с тем в работе [34] для КТ кремния (Si), пассивированных различными видами акриламинов (карбазол, 1,2,3,4-тетрагидро-карбазол-4-он, 4-аминоацетофенон, N-фенил-1,4-фенилендиамин) установлено, что положение полосы люминесценции определяется поверхностными уровнями КТ, на которые сильное влияние оказывал тип лиганда. Компенсация оборванных связей кремния атомами азота позволила достичь квантового выхода люминесценции почти в 90%. Также



было показано, что квантовый выход и среднее время жизни люминесценции КТ Si сильно зависят от донорной силы растворителя и уменьшаются с её увеличением.

Для КТ сульфида свинца и селенида свинца с квантовыми выходами люминесценции 0.6 и 0.8, излучающими в ближнем ИК диапазоне представлены данные, демонстрирующие тушение люминесценции за счет резонансного безызлучательного переноса энергии [49]. При сдвиге спектра люминесценции в область частот, соответствующих обертонам колебаний лигандов наблюдали резкое снижение квантового выхода люминесценции КТ PbS в области 1050-1150 нм до 0.2. Потом его увеличение до 0.35 и дальнейший спад до 0.04 при сдвиге максимума люминесценции в область 1900 нм. В.Л. Ермолаев предполагает, что возможной причиной является использование в качестве лиганда олеиновой кислоты и дихлорэтана в качестве растворителя, у которых в этой области расположены высокочастотные колебания C-H полос и их обертоны. Тушение при этом происходит по индуктивно-резонансному принципу. Для аналогичных КТ PbSe в четыреххлористом углероде наблюдали на порядок более высокий квантовый выход люминесценции [139].

## 1.2 Размерный эффект в оптических свойствах КТ сульфида серебра

Сульфид серебра является типичным представителем халькогенидов s-металлов, относящихся к группе A<sup>I</sup>B<sup>VI</sup>. Низкотемпературная кристаллическая модификация Ag<sub>2</sub>S – акантит обладает моноклинной решеткой с параметрами a=4.231, b=6.930, c=9.526, β=125.48° [140, 141]. Для сульфида серебра характерна нестехиометричность по серебру, с образованием состава Ag<sub>2±δ</sub>S, где δ=0.002-0.012 [142-144]. Дефекты кристаллической решетки обладают малой энергией активации, порядка 0.06-0.14 эВ. Поэтому кристалл сульфида серебра формируется с большим количеством дефектов, основными типами которых являются межузельные ионы серебра - Ag<sub>i</sub>, нейтральные вакансии серы - V<sub>s</sub> и ионы серы, внедренные в узлы вместо атомов серебра - S<sub>Ag</sub> [144,145]. Температура фазового перехода α→β составляет 176.3 °С. При этой температуре

$\text{Ag}_2\text{S}$  переходит в кубическую структуру ( $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ ). В этом случае кристаллическая решетка имеет разупорядоченную структуру, где атомы серебра располагаются между промежутками решетки серы  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . При этом в литературе отмечается, что нестехиометрия свойственна для высокотемпературных фаз сульфида серебра (аргентита и маккинстриита). Акантит является преимущественно стехиометричной кристаллической модификацией. Однако в работах [143,144] продемонстрировано, что моноклинная кристаллическая фаза проявляет нестехиометричность в случае формирования кристаллов наноразмеров (меньше 50 нм), что является важной особенностью для КТ.

Зонная структура кристалла  $\text{Ag}_2\text{S}$  исследована достаточно слабо в силу сложной кристаллохимической структуры [140,141,144,145]. Кристаллы сульфида серебра принадлежат к соединениям класса халькогенидных фаз s-металлов со значительной (до 0.77) степенью ионности [141]. Для изолированного атома серы конфигурация валентных электронов имеет вид:  $s^2p^4$ , а изолированный для атома серебра -  $d^{10}s^1$ . При формировании  $\text{Ag}_2\text{S}$  два s-электрона металла переходят к атомам халькогена, что стабилизирует их оболочку:  $s^2p^6$ . Таким образом, возникает высокая статистическая масса двух стабильных конфигураций ( $d^{10}$  и  $s^2p^6$ ) с низкой концентрацией коллективизированных электронов, что приводит к ярко выраженным полупроводниковым свойствам сульфида серебра.

Моноклинная фаза сульфида серебра обладает прямыми зона-зонными переходами с энергией 1 эВ, и с непрямыми переходами энергией 0.92 эВ [140]. Ширина запрещенной зоны моноклинной фазы сульфида серебра имеет температурную зависимость. При температуре 300К её величина составляет 1 эВ, а коэффициент температурного увеличения запрещенной зоны равен  $1.5 \cdot 10^{-3}$  эВ/К [145].

Переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости  $\text{Ag}_2\text{S}$ , строго говоря, является непрямым [140]. Однако экстремумы зон расположены очень близко по волновому вектору. Поэтому экспериментально полученные данные об оптических свойствах сульфида серебра демонстрируют свойства, практически аналогичные таковым для прямозонных полупроводников.

Эффективная масса электрона и дырки является важным зонным параметром, используемым в оценках размерного эффекта в оптическом поглощении. В высокочистых совершенных монокристаллах эти параметры определяют по циклотронному резонансу. Для низкосоввершенных кристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$ , как правило, используются косвенные методики, основанные на анализе характеристик проводимости, эффекта анизотропии магнетосопротивления, эффектов Шубникова - Де Гааза, магнетооптических эффектов и т.п.[9, 19]. Вероятно, по этой причине данные по эффективной массе электрона имеют расхождение в зависимости от метода их получения и принимают значения от  $0.23 m_0$  до  $4.65m_0$  [141, 146, 147]. Для дырок информация в литературе также имеет большой разброс от  $0.23 m_0$  до  $1.096 m_0$  для легких дырок и  $1.096 m_0$ - $7.8 m_0$  для тяжелых дырок [141]. Наиболее актуальные данные составляют  $0.42 m_0$  для электрона,  $0.81 m_0$  для легкой дырки и  $1.096 m_0$  для тяжелой [140].

Оценка Боровского радиуса экситона для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  дала значение 2.2 нм [147]. Малый боровский радиус экситона обуславливает слабый размерный эффект в оптическом поглощении КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для нанокристаллов порядка 5-10 нм размерный эффект чаще всего отсутствует и слабо выражен для КТ, размерами 4-5 нм. Однако, в отдельных работах, размерный эффект отмечен даже на тонких (20-30 нм) плёнках  $\text{Ag}_2\text{S}$  [148], а также сравнительно крупных наночастицах размером 10 нм и выше [70,78]. Однако, указанные работы не дают четкую размерную зависимость ни для спектров оптического поглощения, ни для люминесценции. Для квантовых точек 2-3 нм размерный эффект в оптическом поглощении выражен более ярко [22, 63, 69, 73, 80, 142-145].

При этом лишь в ограниченном числе работ вообще анализируется структура спектра поглощения. В работах [74, 75, 77] спектры поглощения отсутствуют вовсе. В большом количестве исследований вместо выраженного края поглощения наблюдается размытая полоса поглощения с более или менее выраженной особенностью и длинноволновым «хвостом» [63,64,66-77,142, 145,147,149]. В некоторых случаях в спектрах поглощения КТ отсутствует ярко выраженная структура спектра экситонного поглощения [62,63,140, 142-145]. Большинство авторов связывают этот факт с дисперсией квантовых точек по

размеру в пределах исследуемого ансамбля, что вполне разумно. Однако известны точки зрения о негативном влиянии не прямых переходов в электронной структуре КТ [70,147]. Существенное влияние может оказывать нестехиометрия сульфида серебра [142-145]. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в желатине установлено их формирование со сложной морфологией при использовании золь-гель техники [86,87]. Найдено формирование наночастиц типа ядро/оболочка (core/shell) в виде кристаллических ядер размером 1.5-2.0 нм и оболочек из желатины и ее комплексов с компонентами синтеза. Лишь учет толщины формирующихся в таком синтезе аморфных оболочек устраняет разногласия между их размерами и оптическими свойствами, в том числе и наблюдаемыми в эксперименте и в работах других авторов [69, 73, 78, 146, 147,149,150]. При этом размерный эффект в спектре поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  полностью определяются размерами их кристаллических ядер размерами 1.5-2.0 нм и не подвержен влиянию сформированных на ядрах оболочек из желатины и ее комплексов с компонентами синтеза [86,87].

Общей наблюдаемой для всех работ, посвященных оптике КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  закономерностью, является существенный синий сдвиг длинноволнового края полосы поглощения к 3.0 эВ, особенно для частиц размером 1.8 -2.0 нм [63-77, 140, 142-145, 150]. Таким образом, на сегодняшний день слабо изучены многие особенности спектрально-абсорбционных свойств сульфида серебра. Данные, представленные для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в большинстве экспериментальных работ, значительно отличаются от результатов теоретических оценок размерного эффекта. Это хорошо демонстрирует рисунок 1.6, на котором приведены размерные зависимости положений максимумов в поглощении и люминесценции для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [63-77,140,142-145,147,147,150]. Пунктирной линией обозначена размерная зависимость ширины запрещенной зоны  $\text{Ag}_2\text{S}$ , полученная в [140]. Видно, что КТ сульфида серебра преимущественно обладают рекомбинационной люминесценцией, для которой характерен слабый размерный эффект и существенный до 1.5 эВ Стоксов сдвиг [63-64, 66-77, 140,142-145]. Следует отметить заметный разброс в зависимостях энергии наиболее вероятного перехода в оптическом поглощении от размера. Вероятно, нестехиометрия КТ сульфида серебра приводит к образованию большого количества дефектов,

участвующих в поглощении [76, 86]. Однако, несмотря на то, что в отдельных работах, [86,87] вопрос влияния локализованных состояний на поглощение КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  рассмотрен, однозначные закономерности влияния структуры локализованных состояний на спектр поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в литературе отсутствуют.

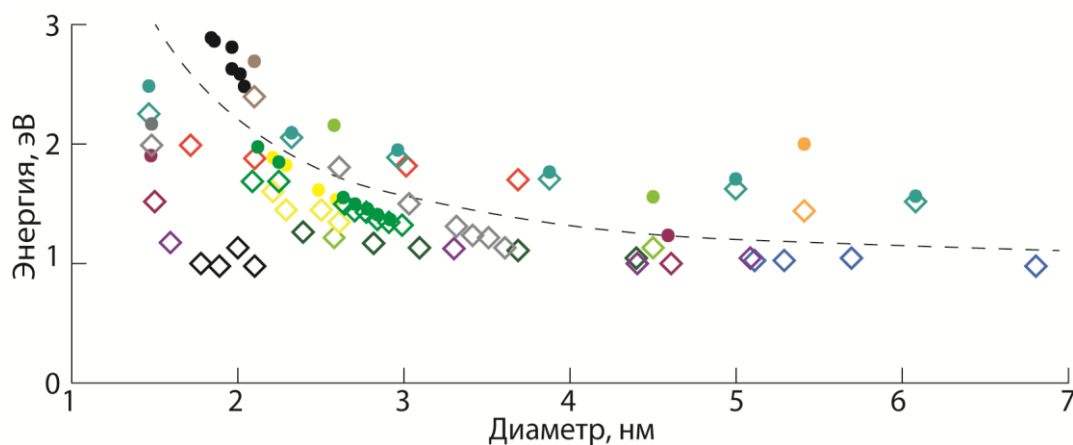


Рисунок 1.6 - Размерный эффект в спектрах оптического поглощения (круги) и люминесценции (ромбы) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [63-77,140,142-145,147,147,150]. Пунктирная линия – теоретическая оценка размерного эффекта в поглощении (по данным работы [140])

Люминесцентные свойства КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  оказались еще более разнообразны и сложны для интерпретации. Положение максимума люминесценции в большой степени зависит от подхода к синтезу и чаще всего заключены в пределах от 540 нм до 1300 нм [22, 63, 64, 66-77, 140, 142,145, 147]. Поэтому большинство работ, касающихся КТ сульфида серебра, посвящены разработке различных методов их получения для биомедицинских приложений и приложений люминесцентного маркирования [63-69, 73-75, 77,78].

Важной особенностью большинства люминесцентных исследований КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  является отсутствие в большинстве случаев строгой размерной зависимости, в которую укладывалась преимущественная доля результатов экспериментов. Необходимо предположить сильную зависимость люминесцентных свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  от используемых методик синтеза, которые отличает большое разнообразие [23,63-88,140,142-145,146,150].

В большинстве случаев в синтезе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  используют: нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) или ацетат серебра ( $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ), соединение-источник серы и поверхностный стабилизирующий лиганд [23,63-88,140,142-145,146,150,151]. В качестве источников ионов серы, как правило, используют различные тиолы: сульфид натрия [23,63,64,86,87,143,149], додекантиол [64,65,68-70,140], тиокарбоновые кислоты (тиогликолевая, 2 и 3 меркаптопропионовая) [65,67,68,70,74,75], аминокислоты (L-цистеин, глутатион) [70,78,151]. В качестве стабилизаторов, как правило, используют инертные полимеры [86-88] (коллаген, желатин, полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полистирол), амины (гексацедиламин, октиламин, диоксиламин, этилендиамин, олеиламин) [62,83], другие органические соединения (триоктилфосфиноксид, триоктилфосфин) [83]. Некоторые виды лигандов могут совмещать в себе функции лиганда и источника серы (меркапто-кислоты, тиомочевина, L-цистеин, глутатион, димеркаптосукциновая кислота, додекантиол) [64, 67-73, 78, 140].

В работе [82] обсуждаются люминесцентные свойства гидрофильных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , покрытых N-ацетил-цистеином (NAC). Полученные образцы обладали средним размером 2.3-2.6 нм. Полосы рекомбинационной люминесценции имели максимумы в области 748-840 нм, полуширину 150-200 нм и слабую размерную зависимость положения максимума люминесценции. При этом отмечена сильная зависимость положения максимума люминесценции от соотношения  $\text{Ag}/\text{NAC}/\text{S}$ . К сожалению, авторами приводится значение квантового выхода люминесценции только для одного образца, составляющее 33%. Отсутствие данных о квантовых выходах люминесценции других образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  не позволяет оценить влияние на него условий синтеза.

Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , покрытых альбумином (BSA, Bovine Serum Albumin) путем получения хелатного комплекса  $\text{Ag}$ -BSA и его последующей сульфидизации, управления спектром люминесценции от 1050 нм до 1294 нм достигали вариацией соотношения концентраций  $[\text{Ag}]:[\text{S}]$  за счет размерного эффекта [63]. При этом наблюдаемый авторами размерный эффект очень незначителен. При изменении размера КТ от 1.6 до 7 нм наблюдали смещение максимума всего на 300 нм.

Приведено значение квантового выхода люминесценции только одного, равное 1.8%.

Для серии образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных 3-меркаптопропионовой кислотой и синтезированных в этиленгликоле методом пиролиза 3-МРА, наблюдали размерно-зависимую экситонную люминесценцию с максимумом в области 548 нм для КТ размером 1.5 нм с квантовым выходом люминесценции 4.4% и стоксовым сдвигом порядка 30 нм относительно экситонного поглощения [65]. В то же время для КТ размером порядка 6 нм наблюдается максимум поглощения в обл. 800 нм и люминесценция в области 820 нм с квантовым выходом 14%, хотя для  $\text{Ag}_2\text{S}$  при таком размере спектральные свойства КТ уже должны приближаться к спектральным свойствам массивного кристалла. Анализа причин несоответствия размеров КТ и их спектральных свойств не производится.

В работе [69] приводятся данные, прямо противоречащие результатам работы [65]. С применением той же методики синтеза путем пиролиза 3-меркаптопропионовой кислоты в этиленгликоле, синтезированы КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  размером 1.5-6.3 нм, обладающие люминесценцией с максимумами соответственно от 510 до 1221 нм (в работе [65] наблюдали люминесценцию 548 для КТ размером 1.5 нм и 830 для КТ размером 6 нм). Результаты работы [69] более приближены к теоретическим, т.к. для нанокристаллов размером порядка 6 нм спектр люминесценции должен приближаться к таковому массивному кристаллу, что и наблюдается (максимум люминесценции для КТ 6 нм находится в области 1.01 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны массивного  $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

Слабая размерная зависимость в спектрах рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и сильная зависимость от состояния поверхностного лиганда обнаружена в работе [152]. В данной работе исследовались образцы  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированные путем частичного температурного разложения димеркаптосукциновой кислоты (DMSA), которая выступала и поверхностным лигандом. Достигнут квантовый выход люминесценции, равный 6.5%. Однако приведенных данных недостаточно для анализа влияния условий синтеза на квантовый выход люминесценции. Заметно лишь сильное влияние лиганда на

спектральные свойства КТ. Для образцов примерно одного размера, но с разным соотношением количества поверхностного лиганда в поглощении, наблюдается близость максимумов в спектрах поглощения (1.88 эВ и 1.83 эВ). При этом спектры люминесценции образцов имеют максимумы соответственно в области 782 и 730 нм. Но в этом случае спектр люминесценции образца большего размера находится в более коротковолновой области (имеет меньший стоксов сдвиг), что является прямым противоречием размерному эффекту.

В образцах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с высокой концентрацией ионов серы в процессе синтеза и в образцах, в которых в процессе синтеза высвобождение ионов серы происходило резко (синтез при повышенной температуре), наблюдали быстрое падение квантового выхода люминесценции [63, 65, 69, 152]. Сделано заключение о том, что скорость высвобождения серы и прекурсора играет важную роль в формировании нанокристаллов с большим квантовым выходом. Из приведенных данных можно предположить, что формирование большого количества безызлучательных центров в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  происходит на оборванных связях серы, аналогично КТ  $\text{CdS}$  [52]. Учитывая, что одним из типов дефектов типичных для  $\text{Ag}_2\text{S}$  является внедрение ионов серы в узлы атомов серебра, можно предположить, что высокая концентрация ионов серы в реакционной смеси будет увеличивать вероятность образования именно этого типа дефектов [142-145].

Десятикратное увеличение квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с 0.2% до 2.3% за счет изменения концентрации прекурсора серы (додекантиола DDT) в процессе синтеза достигнуто в работе [133]. Метод заключался в температурном разложении прекурсора серебра (диэтилдитиокарбамата серебра) в присутствии прекурсора серы (додекантиола). Отмечается тот факт, что для получения оптимального квантового выхода люминесценции требуется определенное соотношение DDT и олеиламина. Синтез, как в условиях дефицита DDT, так и в условиях его избытка приводил к потерям квантового выхода люминесценции. Отмечено также увеличение среднего времени жизни люминесценции со 184 до 1200 нс при возрастании квантового выхода люминесценции.



Данные, полученные в [133], частично подтверждаются работой [73], в которой показана сильная зависимость квантового выхода люминесценции от соотношения количества серебра, поверхностного лиганда и прекурсора серы. Наибольший квантовый выход (17%) продемонстрировали образцы с соотношением  $[Ag]:[S]:[2MPA]$ , равным 4:1:20. При увеличении соотношения концентраций до 4:1:40 наблюдали снижение квантового выхода люминесценции КТ до 7%. В свою очередь, при увеличении содержания серебра до соотношения 6:1:30 квантовый выход люминесценции снижался до 14%.

Для КТ  $Ag_2S$ , синтезированных в воде, пассивированных глутатином, с использованием в качестве источника серы сульфид-гидразин гидрата, квантовый выход люминесценции не превышал 1.2% [77]. При увеличении количества пассиватора происходило уменьшение среднего размера ансамбля до 1.7 нм и квантового выхода люминесценции до 0.5%. Уменьшение количества пассиватора до соотношения 10:10:1 приводило к ускорению роста КТ, увеличению ансамбля до 3 нм и падению квантового выхода до 0.3%.

Таким образом, в обсуждаемых выше работах, наблюдается снижение квантового выхода люминесценции, как в случае избытка серы, так и избытка серебра. Можно предположить, что в случае избытка серебра увеличивается вероятность образования второго типа дефектов - дополнительного количества межузельных ионов серебра [142-145]. Это предположение согласуется с данными работы [66], в которой указано на то, что сульфид серебра, в силу нестехиометрии, склонен к формированию малоатомных кластеров серебра, в том числе под действием возбуждающего излучения. Формирование большого количества дефектов серебряной природы приводит к снижению квантового выхода люминесценции. Уменьшение квантового выхода люминесценции при увеличении количества лиганда в приведенных выше работах обусловлено тем, что применяемые в них лиганды (глутатион, 3-MPA и додекантиол) являются серосодержащими лигандами.

Сильное влияние поверхностного окружения на люминесценцию КТ наблюдали в [152]. Для КТ  $Ag_2S$ , стабилизированных полиэтиленгликолем, оптимальное значение квантового выхода люминесценции (65%) достигали за

счет изменения количества пассиватора. При этом регулировкой соотношения полиэтиленгликоля и серы осуществляли управление положением спектра люминесценции.

Оригинальный подход к синтезу КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером 1.7 нм, обладающих рекомбинационной люминесценцией в области 820 нм, применен в работе [81]. В этой работе использовали методику сульфидизации заранее изготовленных наночастиц серебра при помощи фототравления в присутствии прекурсора серы 4-tert-бутилбензолтиола. Под действием света ТВВТ формирует радикалы, которые травят поверхность квантовых точек, формируя наночастицы комплекса  $\text{Ag-ТВВТ}$ , который далее распадается с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ , сульфидизирующего серебро, с образованием КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Таким образом, получены ансамбли КТ с крайне малым разбросом по размеру (меньше 10%). Однако данные о квантовом выходе люминесценции этих образцов отсутствуют.

Таким образом, в настоящее время разработан большой спектр методик синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Достигнуты квантовые выходы экситонной люминесценции до 14% [65] и до 65% - рекомбинационной [152]. Однако в большинстве случаев квантовый выход люминесценции КТ заключен в пределах 0.1-2%. Систематические исследования, посвященные систематизации люминесцентных закономерностей, приемам управления люминесценцией КТ и взаимосвязи их параметров со строением и подходами к синтезу, в научной литературе отсутствуют.

### **1.3 Люминесценция квантовых точек типа ядро/оболочка**

Одним из наиболее распространенных способов управления квантовым выходом люминесценции КТ является создание систем типа ядро/оболочка, имеющих принятое название в русском языке - core/shell системы или core/shell КТ [5,25,43,44,60,61,89-95,153]. Наличие оболочки влияет на пространственное распределение носителей заряда в системе за счет специально подобранных энергетических свойств материала ядра и оболочки, контроля её толщины.

Как уже отмечалось, квантовый выход люминесценции КТ ограничен, преимущественно, вследствие захвата экситонов на ловушки, связанные со структурно-примесными дефектами. Большинство этих дефектов возникают вблизи интерфейсов КТ. Наличие оборванных связей и обусловленных ими локализованных состояний выступают в роли центров безызлучательной рекомбинации. Именно эти центры составляют конкуренцию излучательному распаду экситонов. При использовании органических лигандов при синтезе КТ возникают сложности в одновременной пассивации анионных и катионных интерфейсных локализованных состояний.

Одним из способов эффективной пассивации интерфейсных состояний и является формирование оболочки из полупроводникового соединения, для которого характерна иная ширина запрещенной зоны. При этом влияние на квантовый выход люминесценции может быть неоднозначным. Прежде всего, формирование оболочки может препятствовать диффузии носителей из люминесцирующего ядра в окружающую КТ матрицу [153]. Так, создание на интерфейсах CdSe – нанокристаллов нескольких монослоев ZnS (core/shell КТ CdSe/ZnSe) приводило к значительному повышению квантового выхода экситонной люминесценции, наблюдаемой при комнатной температуре, до 70% и подавлению полосы связанной с излучательной рекомбинацией на уровнях структурно-примесных дефектов [154,155]. Разница в ширине запрещенной зоны ядра и оболочки обеспечивает потенциальный барьер для электронов и дырок, возникающих при фотовозбуждении люминесцирующих ядер.

С другой стороны, оболочка может выступать в роли поверхностного лиганда [43,93]. Кроме того, оболочка обеспечивает защиту от изменений окружающей среды, фотоокислительного разложения и т.п.

Подбор материала оболочки осуществляется исходя из нескольких требований. Первым является близость периодов решетки ядра и оболочки. В противном случае рассогласование периодов кристаллических решеток приведет к появлению дополнительных дефектов и негативно влиять на эффективность люминесценции КТ [156,157]. Вторым определяющим фактором при подборе материала является взаимное расположение энергетических состояний ядра и

оболочек КТ [5,153]. В зависимости от взаимного расположения энергетических состояний ядра и оболочки выделяют четыре основных типа [5,153]. К тому же, в литературе рассматриваются системы, состоящие из нескольких оболочек [158, 159], или имеющих градиентные оболочки, т.е. системы в которых между КТ и оболочкой нет резкой границы, и материал ядра постепенно переходит в материал оболочки [160].

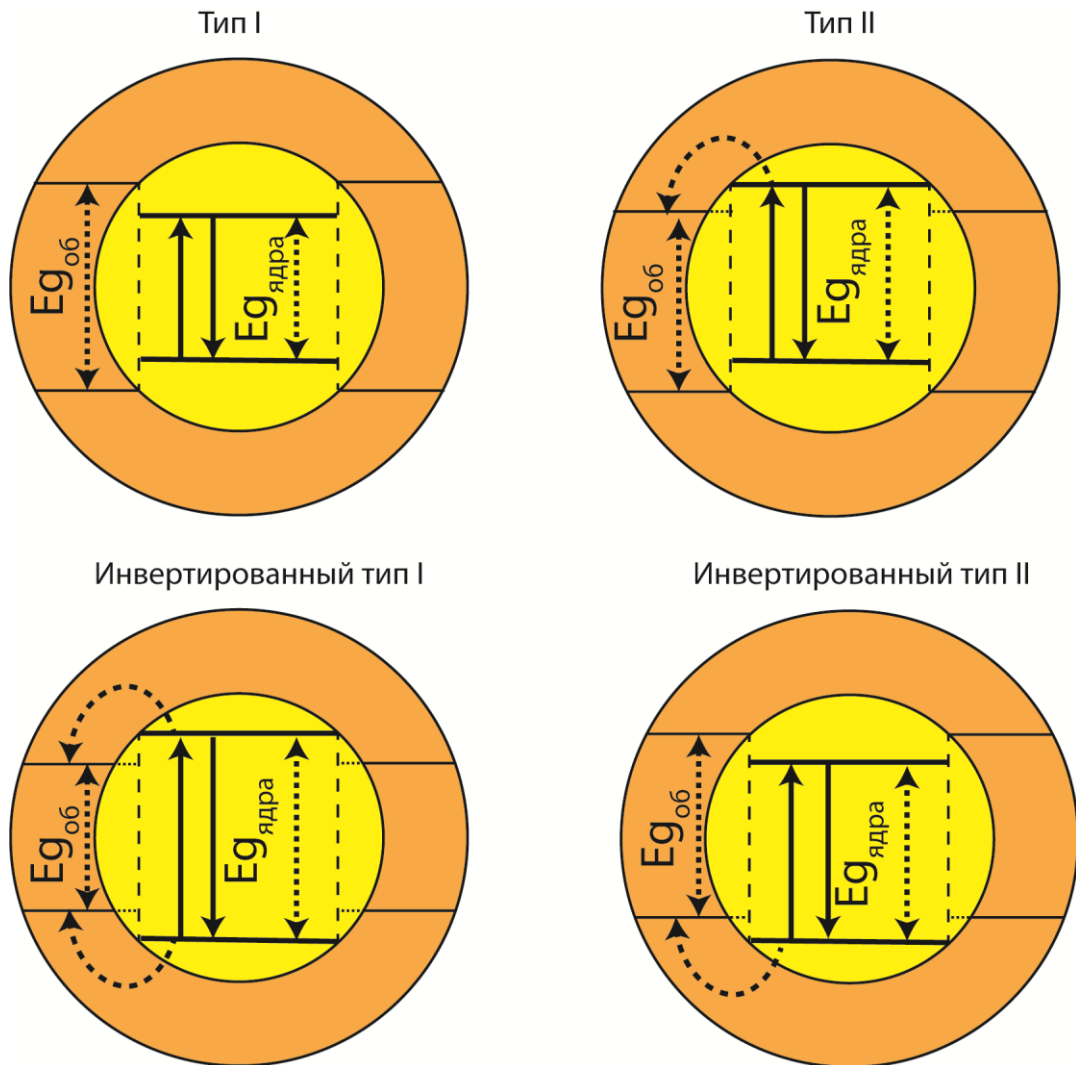


Рисунок 1.7 - Типы core/shell квантовых точек

К системам core/shell I типа относят квантовые точки, у которых эффективная запрещенная зона ядра меньше, чем у оболочки, а заполненные электронами состояния валентной зоны выше аналогичных состояний зоны оболочки, а энергии состояний проводимости ниже аналогичных состояний проводимости оболочки. Распространенными примерами таких систем являются

КТ ZnO/SiO<sub>2</sub>, CdS/ZnS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, CdTe/SiO<sub>2</sub>, CdS/SiO<sub>2</sub> [26,153,161]. Данный тип оболочки наиболее эффективно повышает квантовый выход люминесценции, и наиболее слабо влияет на положение спектра люминесценции [153]. Применением core/shell КТ I типа были получены КТ с квантовым выходом люминесценции близким к единице. Для КТ CdSe/CdS достигнут квантовый выход люминесценции, близкий к единице [162,163]. Причиной столь значительного повышения квантового выхода люминесценции является ограничение процесса туннелирования носителей заряда через поверхность КТ в окружающую матрицу [153]. Таким образом, увеличивается вероятность рекомбинации носителей, в том числе и излучательной, происходящей внутри люминесцирующего ядра. Среди всех типов core/shell КТ оболочки I типа оказывают наименьшее влияние на положение спектра люминесценции КТ [153]. Однако в литературе отмечают красное смещение спектра, возникающее при формировании толстой оболочки, увеличивающееся при увеличении её толщины, часто сопровождаемое уменьшением квантового выхода люминесценции, наблюдаемое в КТ CdSe/ZnS и CdSe/CdS [164,165]. Анализ данных, приведенных в этих работах, показывает, что существует корреляция между размером красного смещения и шириной запрещенной зоны материала оболочки. При применении оболочки CdS (2.5 эВ), размер смещения больше, чем для оболочки ZnS (3.7 эВ) той же толщины. Сделано заключение о том, что основной причиной является проникновение носителей заряда в оболочку [13]. Это проникновение сказывается на размерном эффекте в экситонной люминесценции КТ. При этом КТ, синтезированные с применением оболочки ZnS, демонстрируют куда более низкий квантовый выход люминесценции. Это связано с тем, что постоянные решетки гексагональной фазы CdSe ( $a=0.43$ ,  $c=0.701$ ) и гексагональной CdS ( $a=0,413$ ,  $c=0,675$ ) ближе друг другу, чем постоянные решетки CdSe и гексагональной фазы ZnS ( $a=0.382$ ,  $c=0.626$ ) [166]. Формирование оболочки ZnS в данном случае имеет больший шанс образования дефектов, что, по-видимому, и сказывается на квантовом выходе люминесценции. Использование еще более широкозонного диэлектрика SiO<sub>2</sub> при формировании оболочки не привело к смещениям спектра люминесценции [167]. При этом квантовый выход

люминесценции КТ вырос с 11% до 40%. Недостатком данных систем является то, что заряд локализован в ядре и его перенос через оболочку затруднен, что делает гетеросистемы данного типа нецелесообразными для приложений, где квантовая точка выступает в качестве донора электрона, к примеру, в фотокаталитических системах.

В случае систем инвертированного I типа (ZnS/CdS, CdS/CdSe, ZnS/CdSe, CsPbBr<sub>3</sub>/CdS) [58,155,168] происходит обратная ситуация. В core/shell КТ данного типа полностью заполненные электронами состояния валентной зоны ядра находятся ниже аналогичных состояний оболочки, а самые низшие состояния проводимости – выше по энергии относительно состояний проводимости оболочки. В данном типе систем носители заряда могут свободно перетекать в оболочку, локализуясь в оболочке частично или полностью, в зависимости от её толщины [153]. Это дает большие преимущества в управлении люминесцентными свойствами КТ. Логично ожидать, что в системах данного типа квантовый выход люминесценции должен снижаться за счет снижения эффективности рекомбинации. Однако на деле иногда наблюдают и увеличение квантового выхода люминесценции [58], что связывают с пассивацией поверхностных локализованных состояний материалом оболочки, приводящей к увеличению квантового выхода люминесценции. Кроме этого, узкая запрещенная зона оболочки позволяет эффективно инжектировать носители заряда в оболочку, поэтому данные системы отлично показывают себя при применении в электролюминесцентных светодиодах на квантовых точках (QLED). В работе [168], продемонстрирована возможность тонкой настройки положения спектра люминесценции и смещения максимума люминесценции по всей видимой области от 450 нм до 650 нм лишь путем изменения толщины оболочки. При этом наблюдается нарастание квантового выхода люминесценции при наращивании оболочки (с 11 до 60%). Но дальнейший рост её толщины приводит к снижению квантового выхода люминесценции до 28%. Отмечено, что среднее время жизни люминесценции при этом постоянно снижается. Таким образом, наблюдаемые изменения квантового выхода люминесценции являются следствием, как

пассивации поверхностных дефектов материалом оболочки, так и уменьшения эффективности рекомбинации вследствие оттока заряда.

В системах II типа и инвертированного II типа наивысшие заполненные электронами состояния размерного квантования ядра расположены в пределах эффективной запрещенной зоны оболочки, и низкоэнергетические состояния проводимости оболочки находятся в пределах эффективной запрещенной зоны ядра соответственно. В данном типе гетеросистем один из носителей заряда полностью локализуется в ядре, а другой – в оболочке [13, 153]. Для данного типа КТ характерно замедление рекомбинации носителей заряда, что увеличивает среднее время жизни люминесценции и приводит к появлению пространственно-непрямых переходов. Спектр люминесценции в core/shell КТ II типа смещается в области низких энергий, которые нельзя достичь в КТ, сделанных из каждого материала отдельно. Появление люминесценции в области низких энергий связано с пространственно-непрямыми переходами, которые появляются на энергиях ниже, чем ширина эффективной запрещенной зоны обоих полупроводников в гетеросистеме. Для КТ II типа характерны большие времена жизни люминесценции и низкие ее квантовые выходы [153]. Свойства КТ II типа подробно рассмотрены на примере КТ CdS/ZnSe [169]. В процессе наращивания оболочки из ZnSe происходит сильное смещение положения спектра люминесценции КТ CdS в область низких энергий. При этом максимум, соответствующий основному экситонному переходу в спектре поглощения уширяется, но значительного смещения положения пика в спектре поглощения не наблюдается.

Теперь обратимся к анализу люминесцентных свойств core/shell КТ Ag<sub>2</sub>S, являющихся объектами исследований настоящей диссертационной работы [65,89-95]. Большинство отмеченных работ посвящено физико-химическим аспектам формирования core/shell КТ Ag<sub>2</sub>S/ZnS, Ag<sub>2</sub>S/SiO<sub>2</sub> и Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub>, а также применения полученных люминесцентных свойств, не углубляясь в фотофизические процессы.

Наиболее подробно в литературе рассмотрены core/shell КТ Ag<sub>2</sub>S/ZnS [89-92]. Особенностью данного типа core/shell КТ является близость низших

состояний проводимости ZnS и Ag<sub>2</sub>S. Поэтому в зависимости от размера КТ может образовываться гетероструктуры I типа или инвертированного II типа. Методики синтеза, как правило, сводятся к обычным методам коллоидного синтеза и заключаются во внесении в раствор КТ сульфида серебра источника цинка и прекурсора серы.

Сборка монослойной оболочки ZnS на КТ Ag<sub>2</sub>S на границе раздела в рамках техники обратных мицелл обеспечивало синее смещение спектра люминесценции (от 680 нм к 650 нм) и двадцатикратное увеличение квантового выхода люминесценции КТ (с 0.15% до 2.91%) [89]. Однако с увеличением толщины оболочки наблюдали снижение квантового выхода люминесценции до ее полного исчезновения уже при толщине оболочки в 3 монослоя. По-видимому, отрицательную роль играет рассогласование периодов решеток ZnS и Ag<sub>2</sub>S, приводящее к накоплению напряжений и дефектов, и деформации оболочки в процессе ее наращивания. Полученные результаты свидетельствуют в пользу оптимальной пассивации интерфейса сульфидом цинка. В пользу этого предположения свидетельствуют также результаты, полученные в [90]. При использовании в качестве прекурсоров комплекса цинка с олеиламином и сульфида натрия, а также толуола в качестве растворителя наблюдали увеличение квантового выхода люминесценции КТ в 14 раз, слабый синий сдвиг спектра люминесценции на 2 нм и заметная деформация спектрального контура. Полученные результаты интерпретированы, как частичное замещение ионами цинка ионов серебра в КТ.

В случае синтеза оболочки ZnS на гидрофильных КТ Ag<sub>2</sub>S, пассивированных тиогликолевой кислотой, наблюдали увеличение оптической плотности в области 2.5-4 эВ, что было отнесено к вкладу от ZnS [95]. В спектрах люминесценции авторами наблюдалось синее смещение спектра на 30 нм и увеличение интенсивности люминесценции в 4.5 раза. Однако при дальнейшем наращивании оболочки возникало снижение интенсивности люминесценции. Это поведение было интерпретировано как накопление дефектов вследствие несовпадения периодов кристаллической решетки Ag<sub>2</sub>S и ZnS. При этом увеличение интенсивности люминесценции КТ приводило к увеличению среднего



времени жизни люминесценции с 3 до 14.3 нс, а её уменьшение при наращивании оболочки – к снижению до 13.7 нс. Аналогичные результаты установлены для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных 3-меркаптопропионовой кислотой [92].

В работе [91] применена оригинальная методика синтеза оболочек  $\text{ZnS}$  под действием микроволнового излучения, с применением TGA как пассиватора. Источниками цинка служили ацетат и нитрат цинка. Достигли повышения интенсивности люминесценции (в области 800 нм) в 5 раз (точные цифры квантовых выходов не указываются). Приводится ряд экспериментов с различными концентрациями лиганда, временем обработки излучением и различным количеством источников серы. При продолжительной обработке микроволновым излучением наблюдается тушение полосы люминесценции сульфида серебра и появление полосы люминесценции с максимумом в области 632 нм. Вероятно, данная люминесценция образуется на дефектах оболочки  $\text{ZnS}$  при наращивании её толщины. Подобная методика использована для синтеза core/shell КТ I типа  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  [93]. В процессе наращивания оболочки  $\text{CdS}$  наблюдают сначала увеличение квантового выхода люминесценции (точные цифры не приводятся) и красное смещение спектра люминесценции (с 790 до 895 нм) обусловленное частичным проникновением носителей заряда в оболочку вследствие небольшого расстояния между низшими состояниями проводимости  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ . По мере наращивания оболочки люминесценция КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  уменьшалась, а при продолжении увеличения толщины наблюдали появление красной люминесценции, и одновременно - восстановление люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в ИК области. Предполагается, что увеличение оболочки, с большим количеством дефектов в ней привело к формированию дефектов. Представлено достаточно сложное объяснение наблюдаемых люминесцентных свойств. Возбужденный в оболочке электрон при этом может излучательно рекомбинировать на уровнях дефектов оболочки, испуская люминесценцию с максимумом в области 657, либо переноситься внутрь ядра КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с последующей рекомбинацией в ядре с испусканием люминесценции с максимумом 895 нм.

Формирование core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SnS}_2$  I типа в рамках метода контролируемого высвобождения ионов серы микроволновым излучением, обеспечивает формирование люминесцирующих в области 875 нм ядер  $\text{Ag}_2\text{S}$  диаметром 4 нм, покрытых оболочкой  $\text{SnS}_2$  толщиной до 5 нм [170]. В процессе увеличения оболочки отмечено увеличение интенсивности люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и красное смещение максимума люминесценции на 20 нм. Данные о квантовом выходе люминесценции и механизмах соответствующих фотопроцессов остались не рассмотренными.

В существенно меньшей степени исследованы core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ . При их формировании в среде Dowtherm A достигнут квантовый выход экситонной люминесценции, наблюдаемой в области 900 нм, равный 22% [65]. Однако в данной работе отсутствуют данные о люминесценции образца сравнения (синтезированных тем же способом КТ сульфида серебра без оболочки), что затрудняет понимание, насколько эффективно оболочка повлияла на люминесценцию КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  размером 14-26 нм синтезировали для фотокаталитического применения [59]. В этой работе представлены достаточно противоречивые данные, не согласующиеся с данными других авторов. Край поглощения КТ находится в области 2.03 эВ, а люминесценция с максимумом на длине волны 450 нм. Однако корректное отнесение указанных оптических свойств к КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  выполнено не было. Исследована лишь фотокаталитическая активность этих систем. Стоит отметить, что работы [59,65] в данный момент являются единственными работами, в которых вообще реализован синтез core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , а эффект оболочки на фотофизические свойства КТ не рассмотрен.

Таким образом, несмотря на то, что создание core/shell систем является испытанным методом управления люминесценцией КТ, позволившим для некоторых материалов получить квантовый выход люминесценции близкий к единице [162,163], core/shell КТ на основе  $\text{Ag}_2\text{S}$  в литературе практически не рассмотрены. Значения квантовых выходов люминесценции приведены всего в нескольких работах для  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ , в которых удалось увеличивать квантовых

выход люминесценции с 0.02% до 3.8%. В работе [65] приводится значение квантового выхода экситонной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , равное 22%. Однако механизмы управления фотопроцессами, обеспечивающими такое поведение оптических свойств, не рассмотрены.

### **Выводы к первой главе:**

1. В настоящий момент подробно исследован размерный эффект в оптическом поглощении и в экситонной люминесценции КТ, изготовленных из стехиометрических полупроводниковых соединений ( $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{GaAs}$  и т.п.). Для КТ, синтезированных из полупроводниковых соединений, обладающих заметной степенью нестехиометрии, рассмотрение размерных зависимостей в оптическом поглощении и люминесценции однозначно и полно пока не выполнено. Размерный эффект в рекомбинационной люминесценции практически не исследован.

2. Для коллоидных КТ сульфида серебра, обладающих заметной степенью нестехиометрии, характерны сложные размерные зависимости в оптическом поглощении, обусловленные заметным вкладом от примесных переходов, с участием уровней структурных дефектов. Имеются данные, подтверждающие, что спектры поглощения имеют протяженные хвосты, вызванные переходами с участием локализованных состояний в поглощении КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

3. В литературных источниках применяется широкий спектр методик синтеза, демонстрирующих возможности для управления спектром и квантовым выходом люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . При этом большинство работ носят чисто экспериментальный характер. При этом не рассматривается проблема влияния избранных подходов на структуру и концентрацию локализованных состояний, а также свойства оптических переходов, в том числе, сопровождающих фотолюминесценцию.

4. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в основном характерна рекомбинационная люминесценция, проявляющая слабую размерную зависимость, не повторяющуюся при использовании различных пассиваторов.

5. Core/shell системы, построенные на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , в литературе малоисследованы. Поведение интенсивности фотolumинесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  не подчиняется закономерностям, признанным при формировании core/shell систем. Формирование core/shell систем на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  приводит, как правило, к усилению люминесценции, имеющей преимущественно характер излучательной рекомбинации на уровнях структурных дефектов. С ростом толщины оболочки квантовый выход рекомбинационной люминесценции снижается. Физические механизмы влияния оболочек на люминесцентные свойства люминесцирующих нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  не рассмотрены. Наиболее подробно рассмотрены только КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ . Работы, посвященные другим типам core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , носят единичный характер и практически не затрагивают рассмотрение физических механизмов влияния оболочки на фотофизические процессы КТ.

## **ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ ОБРАЗЦОВ. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА**

Для выполнения диссертационного исследования были разработаны оригинальные методики синтеза ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиокарбонowymi кислотами, демонстрирующие возможности для управления их люминесцентными свойствами. Кроме того, разработаны методики создания core/shell систем на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Синтезированные образцы КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обеспечивали возможности для сборки гибридных наноструктур, подходящих для генерации активных форм кислорода под действием оптического излучения. Все полученные образцы КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и наноструктур на их основе охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа.

В данной главе приведено также описание методик исследования спектрально-люминесцентных свойств, необходимых для установления механизмов фотопроцессов в образцах на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а также кратко описаны основные применявшиеся методы спектральных исследований и оборудование.

### **2.1 Методики синтеза квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ и гибридных наноструктур на их основе [171-177]**

#### **2.1.1 Методики синтеза образцов квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиокарбонowymi кислотами**

Синтез КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  осуществляли в рамках водного синтеза с применением тиокарбонowych кислот (тиогликолевая кислота (TGA), 2-меркаптопропионовая кислота (2MPA), L-цистеин (L-cys)). В случае однокомпонентной методики синтеза в качестве источника ионов серебра выступал водный раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), а в качестве источника ионов серы и одновременно пассиватора

интерфейсов КТ молекулы тиолсодержащих кислот: TGA, 2MPA, L-cys. Металл-хелатные свойства тиолсодержащих лигандов позволяют формировать кластеры «металл-лиганд», тем самым оказывая непосредственное влияние на зародышеобразование и рост частиц. Данный подход заключался в смешивании водных растворов  $\text{AgNO}_3$  и TGA (2-MPA, L-Cys,) в молярных соотношениях 1:1 (1:1 и 1:2, соответственно) с последующим доведением уровня pH до 10 при помощи 1 М раствора NaOH. Управление размером частиц, в рамках данного подхода к синтезу, достигали путем вариации температуры в области реакции от 25°C до 95°C и времени выдерживания от 30 минут до 24 часов.

Двухкомпонентный подход к синтезу КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  предполагал использование в качестве источника серы сульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), а в качестве пассивирующего агента молекулы тиолсодержащих кислот. Данный подход заключался в смешивании растворов двух прекурсоров. Первый раствор получали при смешивании водных растворов  $\text{AgNO}_3$  и TGA в молярных соотношениях 1:1 (1:2 и 1:2, соответственно для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$ ) с последующим доведением уровня pH до 10 при помощи 0.1 М раствора NaOH. Второй – водный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ . После смешивания прекурсоров коллоидный раствор при постоянном перемешивании выдерживали при температуре 25°C для достижения однородности. В данном случае стадию роста КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  останавливали путем обрывания химической реакции за счет прекращения поступления раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  в зону реакции. Использование в качестве пассивирующего лиганда молекул тиолсодержащих кислот (TGA, 2-MPA, L-Cys) обеспечивает долгосрочную стабильность коллоидного раствора КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Кроме водного синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиокарбонными кислотами, реализован синтез КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле в качестве растворителя. В этом случае реализовано фотоиндуцированное формирование КТ.

Синтез КТ осуществлен с использованием следующих реагентов: нитрата серебра ОСЧ ( $\text{AgNO}_3$ ), сульфида натрия ХЧ ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), тиогликолевой кислоты марки ЧДА (TGA), 2-меркаптопропионовой кислоты марки ЧДА (2MPA), L-цистеина марки ЧДА (L-cys), гидроксида натрия марки ХЧ (NaOH). Реагенты приобретены у Sigma-Aldrich и применялись без дальнейшей очистки.

Синтез всех образцов КТ выполняли при комнатной температуре. Общий принцип формирования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиокарбоновыми кислотами, представлен на рисунке 2.1.

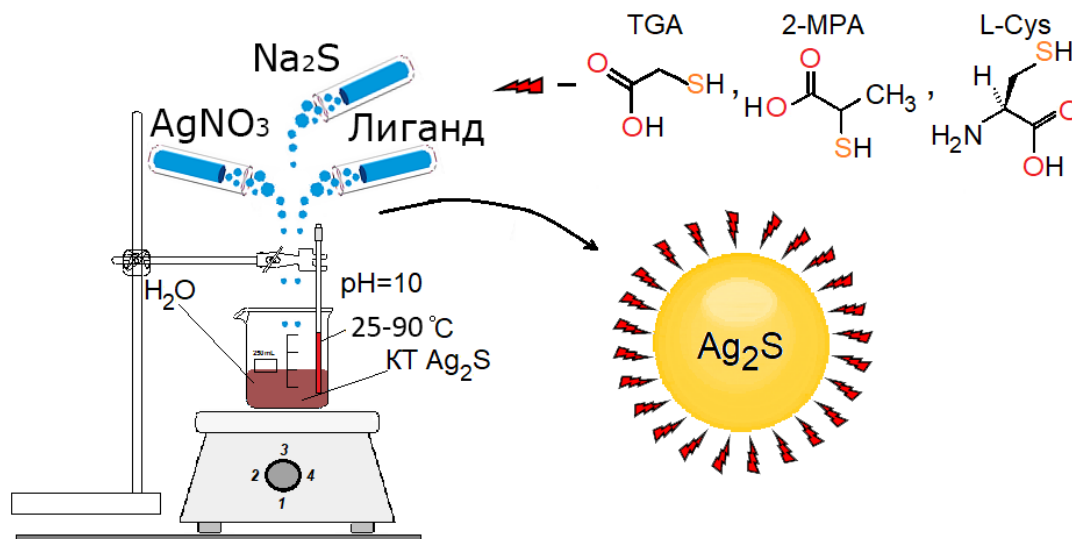
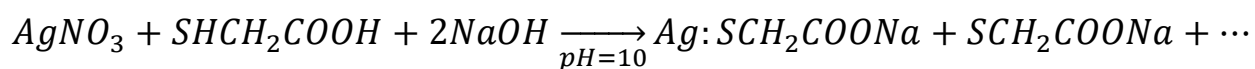


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема водного синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$

Детализируем методики синтеза. Синтез КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  осуществляли в рамках двух методик. В рамках первой методики (далее  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип I) и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип II)) использовали TGA в качестве прекурсора серы, а также в качестве пассиватора интерфейсов. Брли 0.35 г.  $\text{AgNO}_3$  и растворяли в 20 мл дистиллированной воды, в свою очередь, TGA (0.186 г для КТ тип I и 0.140 г для КТ тип II) растворяли в 80 мл дистиллированной воды (молярное соотношение  $[\text{Ag}^+]:[\text{S}^{2-}]$  составляло 1:1). Далее растворы смешивали с помощью магнитной мешалки в стеклянной колбе при комнатной температуре с образованием мутной жидкости прекурсора  $\text{Ag}^+/\text{TGA}$ . Далее раствор титровали 0.1 М раствором  $\text{NaOH}$  до получения  $\text{pH}$  10. Уровень  $\text{pH}$  контролировали при помощи  $\text{pH}$  метра  $\text{pH}-150\text{MI}$  (ООО «Измерительная техника», Россия).

При этом происходит следующая химическая реакция:



Реакция происходит с образованием прекурсора  $\text{AgSCH}_2\text{COONa}$ , который склонен к разложению с выделением сульфида серебра при комнатной

температуре и  $\text{pH} > 10$ . Ограничение скорости роста нанокристаллов, ввиду медленного разложения прекурсора, позволяет получить КТ, обладающие хорошим совершенством структуры.

Во втором подходе синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в ТГА (далее  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  тип III) в качестве пассиватора использовали ТГА. Источником серы служил  $\text{Na}_2\text{S}$ . В рамках данного подхода  $\text{Na}_2\text{S}$  растворяли в 50 мл воды, после чего вносили в раствор прекурсора при помощи перистальтического насоса, обеспечивающего равномерное добавление  $\text{Na}_2\text{S}$  в раствор. Управление размером КТ осуществляли варьированием соотношения  $[\text{Ag}^+]:[\text{S}^{2-}]$  от 1:1.13 до 1:1.43 при постоянной скорости сливания реактивов.

Синтез коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде проводили аналогичным образом. В рамках подхода смешивали водные растворы  $\text{AgNO}_3$  и 2MPA в соотношении 1:2 с последующим доведением уровня  $\text{pH}$  до 10 при помощи 0.1 молярного раствора  $\text{NaOH}$ . После этого вносили раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  в соотношении  $[\text{AgNO}_3]:[2\text{MPA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$ , равном 1:2:0.13 и 1:2:0.16.

Метод синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  аналогичен первому подходу к синтезу  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ . Соотношение концентраций  $[\text{AgNO}_3]:[\text{L-cys}]$  равнялось 1:2. Управление размером КТ в данном подходе осуществлялось путём термообработки коллоидного раствора при  $90^\circ\text{C}$  в течение 40 и 120 минут.

Для очистки образцов водных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  растворы разбавляли ацетоном в соотношении 1:1 и центрифугировали и снова растворяли в воде. Процесс повторяли 3 раза. Образец КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  тип I терял стабильность при центрифугировании.

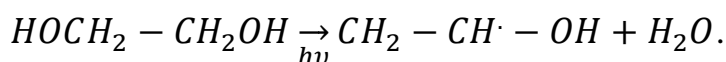
В данной работе автором также была разработана оригинальная методика фотоиндуцированного синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , покрытых 2-меркаптопропионовой кислотой, в этиленгликоле, основанная на фотовосстановлении ионов серебра в этиленгликоле. Принципиальная схема синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных 2MPA в этиленгликоле, приведена на рисунке 2.2.

В рамках данного подхода к синтезу 0.170 г  $\text{AgNO}_3$  растворяли в 30 мл этиленгликоля, а также 0.314 г 2MPA растворяли в 10 мл этиленгликоля

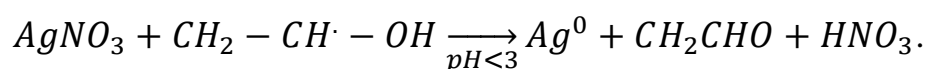


(молярное соотношение  $[Ag^+]:[S^{2-}]$ , равное 1:2). После этого раствор 2МРА по капельно вносили в раствор  $AgNO_3$  при быстром перемешивании. При этом образуется прозрачная желтоватая жидкость. После этого раствор сутки выдерживали в темноте и подвергали воздействию излучения с длиной волны 395 нм. Реакция базируется на реакции фотовосстановления серебра, которая широко используется для синтеза маленьких наночастиц серебра [178-181]. Так, например, в работе [81] были получены низкодисперсные квантовые точки сульфида серебра путем фоторастворения наночастиц серебра и их последующей сульфидизацией при помощи радикалов 4-(терт)-бутилбензолтиола.

При воздействии УФ излучения этиленгликоль формирует радикал [178]:



Данный радикал обладает высокой реакционной способностью и способен восстанавливать ионы металлов из  $AgNO_3$  [179]:



Молекулы 2МРА под действием света формируют радикалы с выделением сероводорода, служащего источником серы для формирования  $Ag_2S$ :

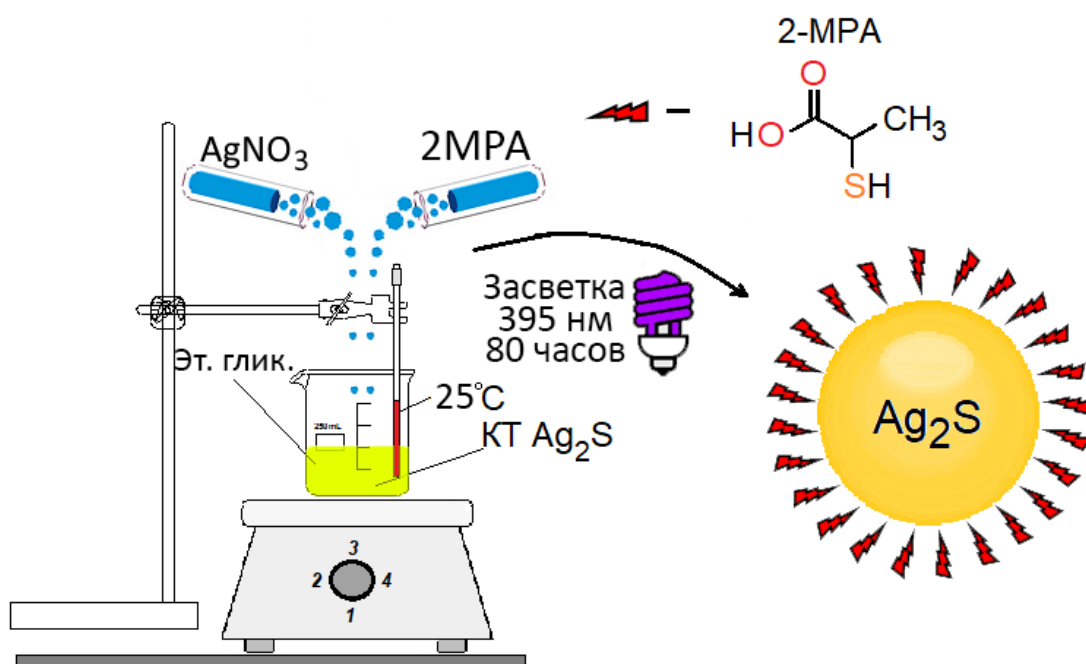
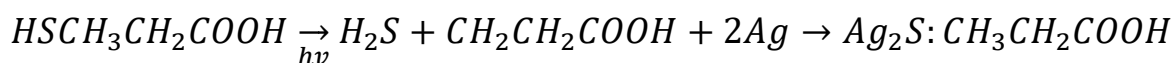


Рисунок 2.2 - Принципиальная схема синтеза КТ  $Ag_2S$ , пассивированных 2МРА в этиленгликоле

В процессе воздействия излучения раствор меняет цвет с желтого до красного, коричневого и тёмно-коричневого (почти черного), что обусловлено изменением размера образующихся КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Время экспозиции составило 80 часов. Осуществить подобный метод синтеза с применением других тиолов не удалось. Это связано с тем, что L-цистеин не растворяется в этиленгликоле. При использовании TGA наблюдали коагуляцию коллоида с образованием желтого нестабильного пастообразного осадка, не обладающего люминесцентными свойствами. В табл. 2.1 приведены наименования всех образцов, исследованных в данной работе.

Таблица 2.1 – Перечень синтезированных в ходе выполнения диссертации образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$

Образец	d, nm	$\text{AgNO}_3$ , г	Лиганд, г	$\text{Na}_2\text{S}$ , г	Растворитель	Примечание
$\text{Ag}_2\text{S}$ /TGA тип I	2.0	0.35	TGA, 0.186	Нет	Вода 100 мл	
$\text{Ag}_2\text{S}$ /TGA тип II	1.7	0.35	TGA, 0.140	Нет	Вода 100 мл	
$\text{Ag}_2\text{S}$ /TGA тип III 0.13-0.43 $\text{Na}_2\text{S}$	2.2-3.2	0.35	TGA, 0.186	0.02-0.06	Вода 100 мл	
$\text{Ag}_2\text{S}$ /2MPA W 0.13-0.16 $\text{Na}_2\text{S}$	2.2-2.6	0.34	2MPA, 0.428	0.02-0.025	Вода 100 мл	
$\text{Ag}_2\text{S}$ /2MPA EG	2.9	0.17	2MPA 0.428	Нет	Этиленгликоль 40 мл	$\lambda=395\text{nm}$ $t=80\text{ч}$
$\text{Ag}_2\text{S}$ /L-cys 40-120 минут ТО	2.5-3.7	0.34	L-cys 0.484	Нет	Вода 100 мл	$T=90^\circ\text{C}$ $t=40-120\text{мин}$

### 2.1.2 Методика синтеза core/shell квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ [174-177]

Кроме КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиокарбонными кислотами, в рамках данной диссертационной работы была разработана оригинальная методика

двухстадийного формирования core/shell  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , и одностадийного формирования  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ , основанная на использовании в качестве органических пассиваторов молекул TGA и 2MPA. В случае использования в качестве пассиватора молекул 2MPA реализовано формирование КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в этиленгликоле.

Принципиальная схема двухстадийного формирования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  представлена на рисунке 2.3.

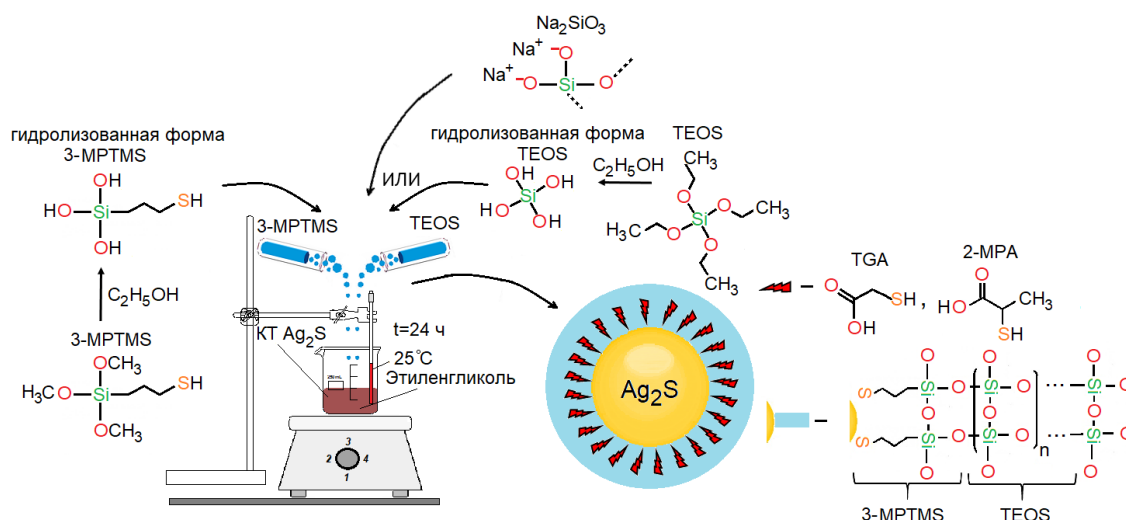


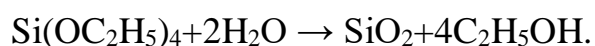
Рисунок 2.3 – Принципиальная схема формирования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$

На первой стадии производилась операция замены лиганда. Подобный подход необходим вследствие большой разницы в периодах решетки диоксида кремния и сульфида серебра. Прослойка из силан-содержащего лиганда позволяет эффективно закрепить оболочку  $\text{SiO}_2$  на поверхности КТ и при этом избежать проблем связанных с появлением дополнительных дефектов при дальнейшем утолщении оболочки. Содержащая тиольную функциональную группу молекула MPTMS легко закрепляется на поверхности  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для проведения замены лиганда использовался прекурсор полученный гидролизацией 3-меркаптопропил-триметоксисилана в этаноле в течение получаса, который при быстром помешивании покапельно вносился в раствор КТ в соотношении  $[\text{Ag}_2\text{S}]:[\text{SiO}_2]$ , равном 1:0.1. В качестве образца сравнения также был изготовлен образец, в котором применялось увеличенное количество MPTMS в соотношении  $[\text{Ag}_2\text{S}]:[\text{SiO}_2]$ , равном 1:1.

В ходе данной стадии молекулы МРТМС заменяют собой пассивирующие поверхность КТ молекулы 2МРА (ТГА), формируя монослой SiO<sub>2</sub>. В случае КТ Ag<sub>2</sub>S/ТГА тип II и Ag<sub>2</sub>S/L-cys при замене лиганда наблюдали полную потерю гидрофильности КТ и выпадение их в виде хлопьев с потерей люминесцентных свойств. Образцы Ag<sub>2</sub>S/ТГА тип I полностью теряли люминесцентные свойства при замене лиганда. Поэтому далее в работе образцы Ag<sub>2</sub>S/L-cys/SiO<sub>2</sub> и Ag<sub>2</sub>S/SiO<sub>2</sub>/ТГА I и II типа рассматриваться не будут. Кроме того, во всех образцах, синтез которых осуществляли в увеличенном количестве МРТМС, также наблюдалась потеря гидрофильности и выпадение КТ в осадок, кроме образцов, синтезированных в этиленгликоле. На второй стадии производилось увеличение полученного монослоя SiO<sub>2</sub> путем внесения прекурсора диоксида кремния - метасиликата натрия (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) и тетраэтоксисилана (ТЕОС).

Метасиликат натрия (жидкое стекло) диссоциирует в водном растворе с образованием остатка SiO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Его недостатком является то, что в водных растворах он дает сильно щелочную реакцию, быстро повышая рН раствора, что может приводить к образованию дефектной оболочки [214]. Поэтому, для синтеза оболочек КТ в этиленгликоле, также был применен подход с использованием раствора Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в этиленгликоле.

ТЕОС в присутствии воды переэтерифицируется, образуя SiO<sub>2</sub>:



Это делало ТЕОС трудно применимым для синтеза оболочек в водной среде, поскольку быстрое освобождение диоксида кремния приводило к формированию крупных образований SiO<sub>2</sub>, и потере гидрофильности КТ. Поэтому прекурсор ТЕОС применялся только для синтеза оболочек КТ в этиленгликоле.

В ходе второй стадии синтеза, в коллоид Ag<sub>2</sub>S/МРТМС покапельно вносили прекурсор SiO<sub>2</sub>. В качестве прекурсора, во всех случаях использовали водный раствор Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. В случае Ag<sub>2</sub>S/МРТМС ТГА в воде, прекурсор вносили в соотношении [Ag<sub>2</sub>S]:[SiO<sub>2</sub>] от 1:0.2 до 1:0.4, с шагом 0.05 м.д. для варьирования толщины оболочки. В случае КТ Ag<sub>2</sub>S/МРТМС 2МРА в воде, прекурсор вносили в соотношении [Ag<sub>2</sub>S]:[SiO<sub>2</sub>] равном 1:0.4. В случае КТ Ag<sub>2</sub>S/МРТМС, синтезированных в этиленгликоле, прекурсор вносили в соотношении

[Ag<sub>2</sub>S]:[SiO<sub>2</sub>], равном 1:3, а также использовали подходы с применением раствора Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в этиленгликоле, и с применением этанольного раствора TEOS.

На рисунке 2.4 представлена принципиальная схема синтеза КТ Ag<sub>2</sub>S/ZnS. Формирование образцов Ag<sub>2</sub>S/ZnS осуществляли для КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA тип III средним размером 2.5 нм в воде, и КТ Ag<sub>2</sub>S/2MPA в этиленгликоле. В обоих случаях синтез производили путем внесения прекурсора цинка, с использованием в качестве источника серы излишков атомов серы, содержащихся в пассиваторе. Образцы КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA тип I и II, и Ag<sub>2</sub>S/L-cys при формировании оболочки ZnS теряли гидрофильность и выпадали в осадок с потерей люминесцентных свойств.

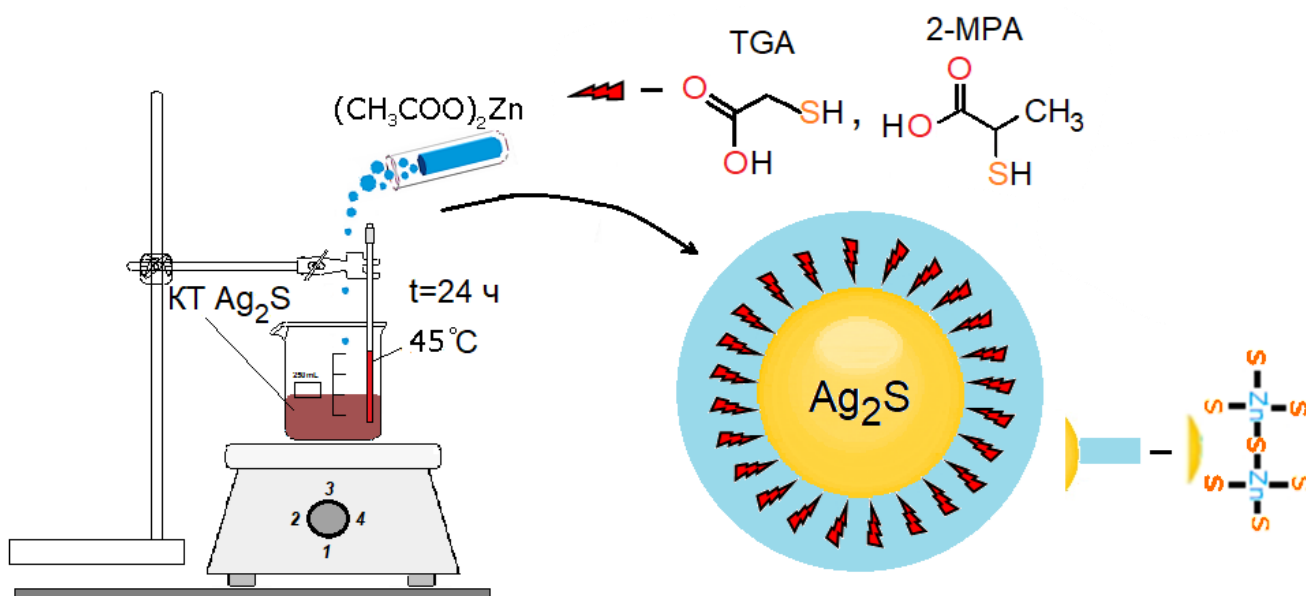


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема синтеза КТ Ag<sub>2</sub>S/ZnS

В случае водных образцов КТ, в раствор КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA тип III средним размером 2.5 нм, нагретый до температуры в 45°C, покапельно вносили водный раствор прекурсора цинка, в качестве которого выступал ацетат цинка (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn в соотношении [Ag<sub>2</sub>S]:[ZnS], равном 1:1. Смесь перемешивалась в течение часа при поддержании температуры 45°C.

В случае КТ Ag<sub>2</sub>S/2MPA в этиленгликоле, в нагретый до 50°C раствор КТ вносили прекурсор, которым выступал раствор ацетата цинка в этиленгликоле, в соотношении [Ag<sub>2</sub>S]:[ZnS], равном 1:0.2. Внесение прекурсора повторяли с интервалом в один час, до достижения соотношения [Ag<sub>2</sub>S]:[ZnS], равного 1:1. Смесь сутки перемешивали в темноте при постоянной температуре 50°C.

Таким образом, была получена широкая номенклатура образцов core/shell КТ, свойства которых исследовались далее в работе. Список всех полученных образцов приведен в табл. 2.2.

Для ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в воде, в рамках двухстадийного формирования оболочки  $\text{SiO}_2$ , была успешно осуществлена замена лиганда у КТ III типа средним размером 2.5 нм, синтезированных в воде (далее обозначены как  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}/\text{TGA}$ ). Образцы I и II типа при замене лиганда теряли люминесцентные свойства. Увеличение количества  $\text{MPTMS}$  приводило к потере гидрофильности КТ, в том числе и образцов III типа. Далее, на второй стадии, были успешно получены образцы КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  с увеличенной оболочкой различной толщины (обозначены  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2 \text{ TGA } 0.2\text{-}0.4 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ ). В рамках одностадийного формирования оболочки  $\text{ZnS}$  на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  тип III средним размером 2.5 нм были получены образцы core/shell  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS TGA}$ . Ансамбли КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  I и II типа при формировании оболочки теряли гидрофильность.

Для ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  I типа средним размером 2.2 нм в воде в рамках двухстадийного формирования оболочки  $\text{SiO}_2$  была осуществлена успешная замена лиганда (далее  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS } 2\text{MPA W}$ ) и увеличение толщины оболочки при помощи водного раствора метасиликата натрия (далее  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2 2\text{MPA W}$ ). Увеличение количества  $\text{MPTMS}$  приводило к потере гидрофильности КТ. Формирование оболочки  $\text{ZnS}$  приводило к агрегации КТ с потерей люминесцентных свойств. Для ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA EG}$  в этиленгликоле в рамках двухстадийного формирования оболочки  $\text{SiO}_2$  была осуществлена замена лиганда, как при использовании 0.1 м.д.  $\text{MPTMS}$  (далее  $\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{ MPTMS } 2\text{MPA EG}$ ), так и при использовании 1.0 м.д.  $\text{MPTMS}$  (далее  $\text{Ag}_2\text{S}/1.0 \text{ MPTMS } 2\text{MPA EG}$ ). На второй стадии осуществлено увеличение оболочки при помощи различных прекурсоров: раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в этиленгликоле (далее  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2 (\text{EG}) \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \text{ EG}$ ), раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в воде ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2 (\text{W}) \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \text{ EG}$ ), и этанольного раствора  $\text{TEOS}$  ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2 \text{ TEOS EG}$ ). В рамках одностадийного подхода к формированию оболочки  $\text{ZnS}$  синтезированы образцы КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS EG}$ .

Для ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  не удалось осуществить замену лиганда или наращивание оболочки  $\text{ZnS}$ . Все примененные подходы приводили к потере гидрофильности и/или люминесцентных свойств КТ.

Таблица 2.2 - Наименования изученных образцов core/shell КТ

Наименование	Прекурсор оболочки и соотношение $\text{Ag}_2\text{S}/\text{прекурсор}$	Примечание
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$ TGA	MPTMS 1:0.1	Сформированы из $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип III размером 2.5 нм
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ TGA 0.2-0.4 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 1:0.2-1:0.4	Сформированы из $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$ TGA
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ TGA	Ацетат цинка 1:1	Сформированы из $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип III размером 2.5 нм.
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$ 2MPA W	MPTMS 1:0.1	Сформированы из образца $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ водн., размером 2.2 нм.
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ 2MPA W	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 1:3	Сформированы из $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$ 2MPA W
$\text{Ag}_2\text{S}/0.1$ MPTMS 2MPA EG	MPTMS 1:0.1	Сформированы из образца $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ EG
$\text{Ag}_2\text{S}/1.0$ MPTMS 2MPA EG	MPTMS 1:1	Сформирован из образца $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ EG
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (EG) $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ EG	Этиленгликолевый раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 1:3	Сформированы из образца $\text{Ag}_2\text{S}/0.1$ MPTMS 2MPA EG
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (W) $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ EG	Водный раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 1:3	Сформированы из образца $\text{Ag}_2\text{S}/0.1$ MPTMS 2MPA EG
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ TEOS EG	Этанольный раствор TEOS 1:3	Сформированы из образца $\text{Ag}_2\text{S}/0.1$ MPTMS 2MPA EG
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ EG	Ацетат цинка 1:1	Сформированы из образца $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ EG

### 2.1.3 Сборка гибридных ассоциатов на основе КТ для генерации активных форм кислорода [177]

Анализ применимости фотопроцессов в наноструктурах на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в системах продуцирования активных форм кислорода в данной работе

осуществлен на примере гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с наночастицами диоксида титана (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{НЧ TiO}_2$ ). Для формирования гетеросистем КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{НЧ TiO}_2$  были использованы образцы КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде и этиленгликоле,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS 2MPA W}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2 2\text{MPA W}$ .

В качестве  $\text{TiO}_2$  - основы для гетероструктуры был использован промышленный фотокатализатор ИК-12-32 марки «А», представляющий нанокристаллы  $\text{TiO}_2$ , любезно предоставленный Институтом фотокатализа им. Борескова СО РАН и применяемый в системах фотокаталитического обеззараживания воздуха.

Для формирования ассоциатов гетеросистемы  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  сухой порошок наночастиц (НЧ)  $\text{TiO}_2$  диспергировали в воде. После этого производили обработку взвеси ультразвуком частотой 60 кГц до образования равномерной суспензии. Суспензию смешивали с раствором КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  или КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в соотношении 1 НЧ  $\text{TiO}_2$  на 15 КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Суспензию обрабатывали ультразвуком до полного перемешивания, после чего высушивали ее при комнатной температуре и постоянном помешивании. После высушивания порошок собирали и промывали от свободных КТ путем последовательного растворения в воде и центрифугирования. После этого раствор ещё раз высушивался и хранился в закрытом эксикаторе. Для использования полученный порошок, имеющий грязно-серый цвет, растворяли в воде. В случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  тип EG для сборки ассоциатов порошок диоксида титана диспергировали в этаноле и обрабатывали ультразвуком, после чего смешивался с раствором КТ и настаивали при медленном перемешивании в течение 2 недель.

## **2.2 Структурные свойства КТ $\text{Ag}_2\text{S}$ , core/shell систем и гибридных наноструктур на их основе [171-177]**

Синтезированные образцы охарактеризовали методиками просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ПЭМ высокого разрешения и рентгеновской дифрактометрии с использованием излучения  $K_{\alpha 1}$  меди (1.054 Å). Для идентификации синтезированных образцов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и наноструктур



на их основе использовали просвечивающий электронный микроскоп Libra 120 (CarlZeiss, ФРГ) с ускоряющим напряжением 120 кВ (ЦКП НО «ВГУ»). Наиболее информативным оказался метод ПЭМ высокого разрешения ПЭМ изображения высокого разрешения получали на микроскопе JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ (исследования выполнены в ЦКП МФТИ, г. Долгопрудный). Рентгеноструктурный анализ образцов выполнен на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) (ЦКП НО «ВГУ»). В результате статистического анализа ПЭМ изображений получали гистограммы распределения по размерам для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Видно, что синтезированные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  представляют собой отдельные нанокристаллы средними размерами 1.7-3.1 нм с распределением по размерам в пределах 25 %. КТ наименьших размеров получены при соотношении  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$ , составляющем 1:0.9:0. При незначительном изменении соотношения  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$  от 1:1:0.13 до 1:1:0.16 изменение среднего размера составляло от 2.3 до 2.5 нм при сохранении разброса по размеру. В рамках подхода, в котором молекулы TGA играют роль пассиватора и источника серы одновременно в реакции кристаллизации при соотношении концентраций  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$ , составляющем 1:1:0, найдено образование КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним диаметром вблизи 2.0 нм и низкой дисперсией 7-10 % (рис. 2.5, е).

Таким образом, при соотношении концентраций ионов  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$ , изменяющемся в пределах от 1:0.9:0 до 1:1.1:0.33, формируются частицы  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  размерами, близкими к двум боровским радиусам экситона в  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $2 \times 1.15$ ) [147].

Анализ ПЭМ изображений с высоким разрешением (HR TEM) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 2.5, f) показал дифракцию от кристаллографической плоскости (121) моноклинной кристаллической решетки  $\text{Ag}_2\text{S}$  (пространственная группа  $P2_1/c$ ) с межплоскостным расстоянием  $0.267 \pm 0.005$  нм (рис. 2.5). При анализе обнаружено отклонение  $\text{Ag}_2\text{S}$  QDs от сферичности, вызванное огранкой интерфейсов нанокристаллов, а также несовершенствами, возникающими при кристаллизации.

Энерго-дисперсионный рентгеновский анализ (EDX) показал наличие атомов Ag и S (рис. 2.6). Наличие пиков, соответствующих атомам C, обусловлено использованием подложки из аморфного углерода, а также наличием

атомов углерода в структуре молекулы TGA. Сигнал от атомов Na, вызван его наличием в составе  $\text{Na}_2\text{S}$  и буфера для стабилизации уровня pH.

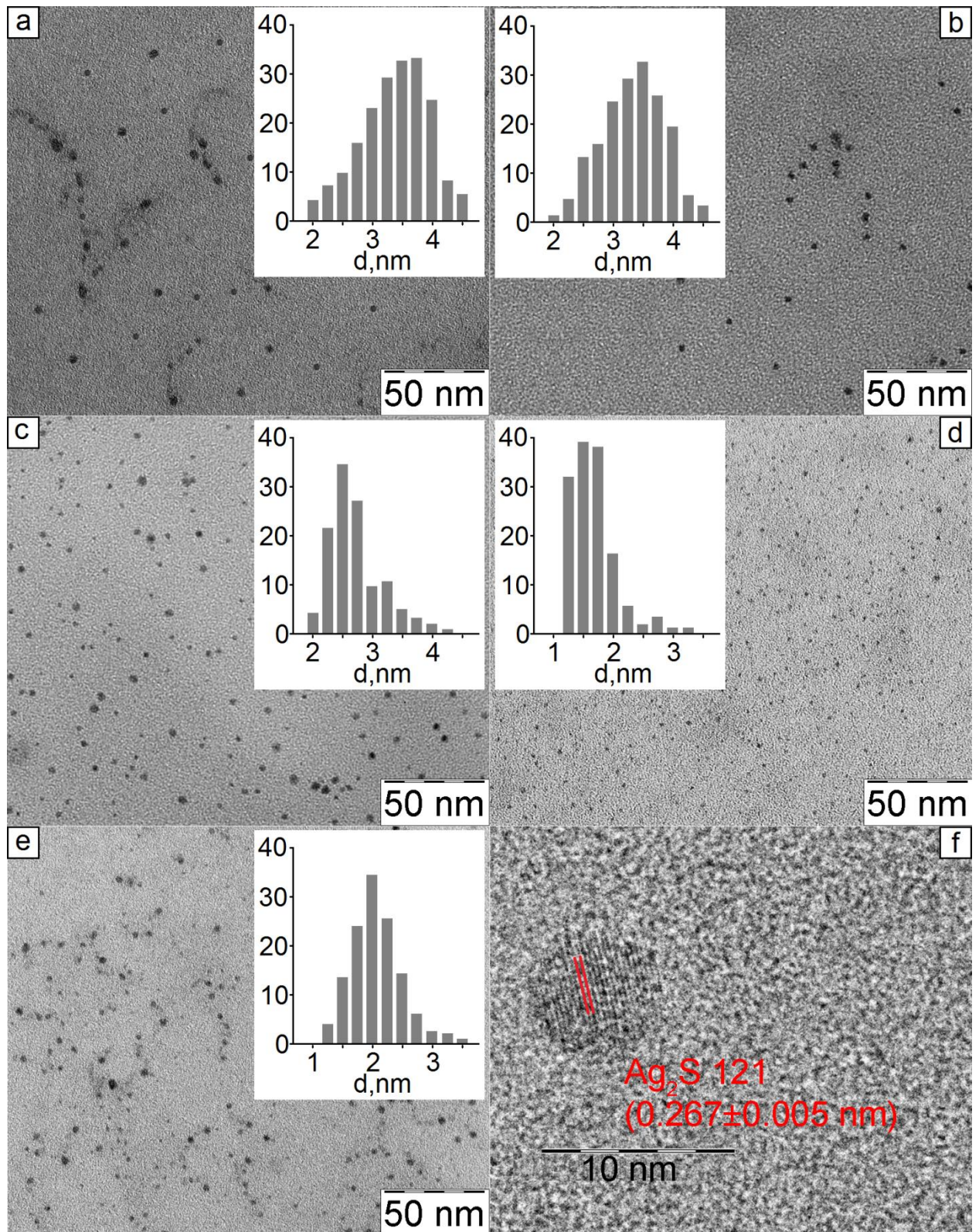


Рисунок 2.5 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размеру для исследуемых образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (a-d), ПЭМ изображение высокого разрешения для нанокристалла  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (f)

Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  получены спектры гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) (рис.2.6), которые характеризуются широкой интенсивной полосой с максимумом области  $225\text{ см}^{-1}$ . Данная полоса обусловлена проявлением в спектрах оптических фононов в сульфиде серебра. Она перекрывается с фононным пиком от наночастиц серебра при  $154\text{ см}^{-1}$ . Поэтому точно положение максимума определить затруднительно. В то же время аналогичный пик наблюдали вблизи  $212\text{ см}^{-1}$  для образцов, приготовленных на золотых подложках, для которых пик от наночастиц золота располагался при  $137\text{ см}^{-1}$ . Пик в области  $212\text{--}225\text{ см}^{-1}$  указывает на формирование частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в моноклинной решетке [182]. Значительная полуширина наблюдаемой основной моды в ГКР спектре обусловлена нестехиометрией сульфида серебра, а также присутствием в ансамбле наночастиц разных размеров. Данный вывод согласуется с данными других авторов, отмечающих, что структура  $\text{Ag}_2\text{S}$  может включать как аморфную, так и поликристаллическую фазы [183].

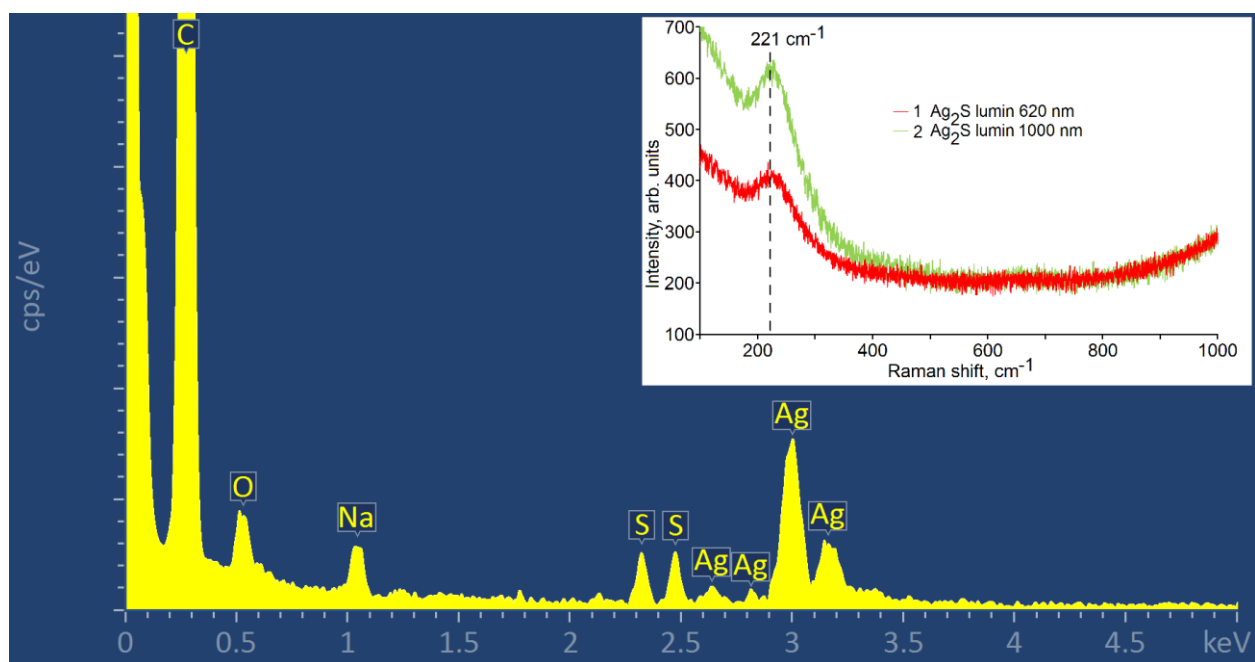


Рисунок 2.6 – Результаты энерго-дисперсионного анализа для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ . На врезке приведены спектры ГКР коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  средними размерами 3.1 нм (1) и 2.3 нм (2)

При формировании оболочки  $\text{ZnS}$  (рис. 2.7 б) наблюдали увеличение среднего размера КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  тип III средним размером 2.5 нм, до 3.5 нм и

увеличение разброса по размеру до 35%. Формирование монослоя  $\text{SiO}_2$  (рисунок 2.7 в) привело к увеличению среднего размера до 3.3 нм с сохранением дисперсии на уровне 35%. Дальнейшее наращивание оболочки привело к образованию контрастной фазы толщиной 1.5-4 нм с образованием агломератов из нескольких КТ, покрытых общей оболочкой из  $\text{SiO}_2$ . Средний размер КТ вырос до 4.5 нм (рис. 2.7 г).

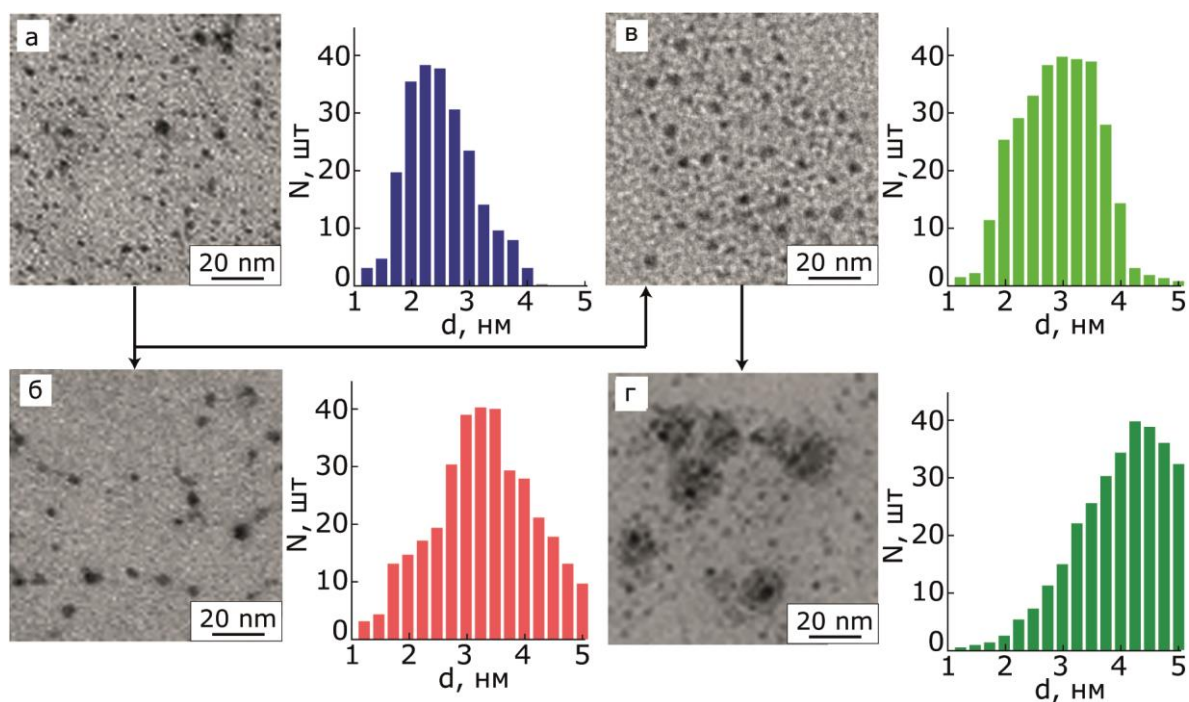


Рисунок 2.7 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  тип III размером 2.5 нм – а,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  – б,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}/\text{TGA}$  – в,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  – г

Ансамбли коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , синтезированные в воде, обладали средним размером 2.2 нм с дисперсией около 30% для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  с 0.13  $\text{Na}_2\text{S}$  (рис. 2.8 а) и 2.6 нм с дисперсией около 35% для КТ с 0.16  $\text{Na}_2\text{S}$  (рис. 2.8 б). Наращивание оболочки  $\text{SiO}_2$  привело к увеличению среднего размера КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  с 2.2 нм до 3.1-3.2 нм с увеличением дисперсии до 35% (рис. 2.7 в). При дальнейшем увеличении оболочки (рис. 2.7 г) наблюдали образование контрастной фазы  $\text{SiO}_2$  толщиной порядка 2-2.5 нм с увеличением среднего размера ансамбля до 4.4 нм.

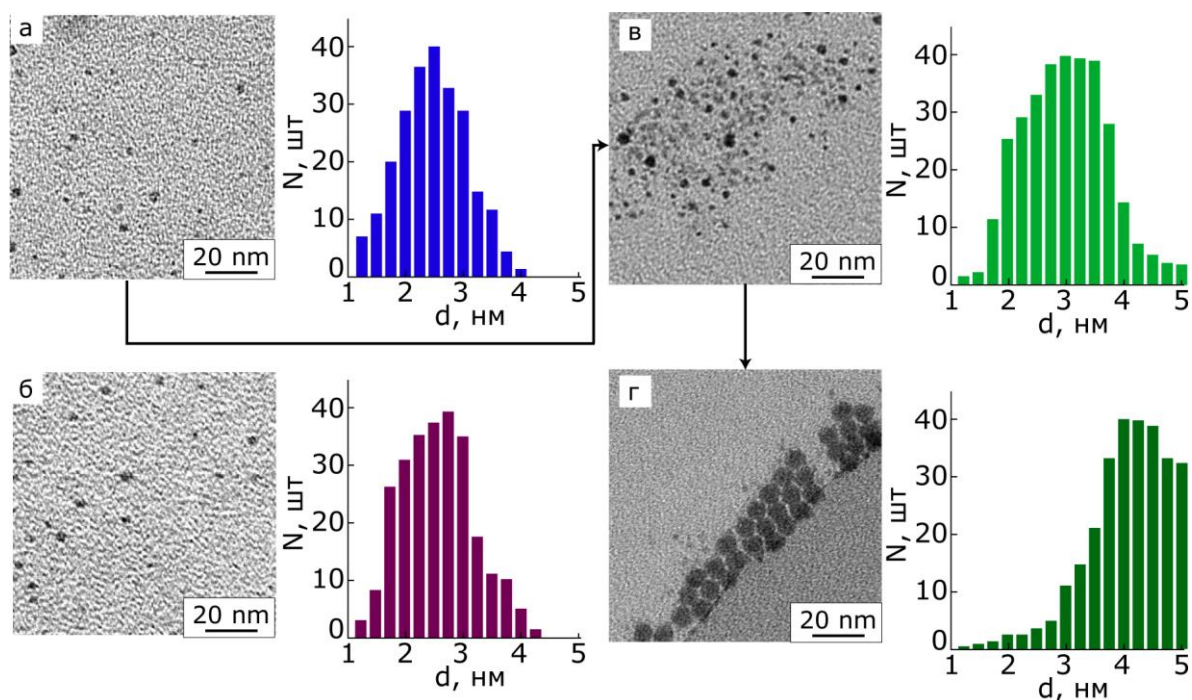


Рисунок 2.8 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам ансамблей коллоидных КТ: водных  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  0.13  $\text{Na}_2\text{S}$  – а, 0.16  $\text{Na}_2\text{S}$  – б,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  2MPA W – в,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  2MPA W – г

Синтезированные непосредственно в результате химической реакции образцы КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле представляют собой ансамбль КТ средним размером 1.7 нм с дисперсией по размерам порядка 45% (рис. 2.9 а). Экспонирование коллоидного раствора привело к росту КТ в образце. Наблюдали увеличение среднего размера до 2.9 нм и уменьшение дисперсии до 30% при экспонировании в течение 80 часов (рис 2.8 б). Таким образом, данный метод синтеза позволял контролируемо управлять размером КТ и уменьшать дисперсию по размеру в ансамбле.

Формирование оболочки из  $\text{ZnS}$  на КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 2.9 в) привело к увеличению среднего размера с 2.9 до 3.5 нм и увеличению дисперсии до 35% вследствие длительной термообработки. При добавлении 0.1 м.д.  $\text{MPTMS}$  (рис 2.8 г) наблюдали незначительное увеличение среднего размера ансамбля с образованием слабоконтрастной фазы на нанокристаллических ядрах  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обусловленной наличием аморфного слоя  $\text{SiO}_2$ .

Увеличение количества МРТМС (рис 2.10 в) приводило к росту среднего размера КТ до 3.5 нм и дисперсии по размеру до 40%. Однако введение раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в этиленгликоле (рис 2.10 г) не сказывалось на изменении средних размеров КТ. В тоже время использование водного раствора метасиликата натрия (рис. 2.10 д) приводило к увеличению среднего размера КТ в образце до 3.4-3.5 нм и увеличению дисперсии до 35%. Аналогичное явление наблюдали в образцах, в которых применяли TEOS (рис 2.10 е).

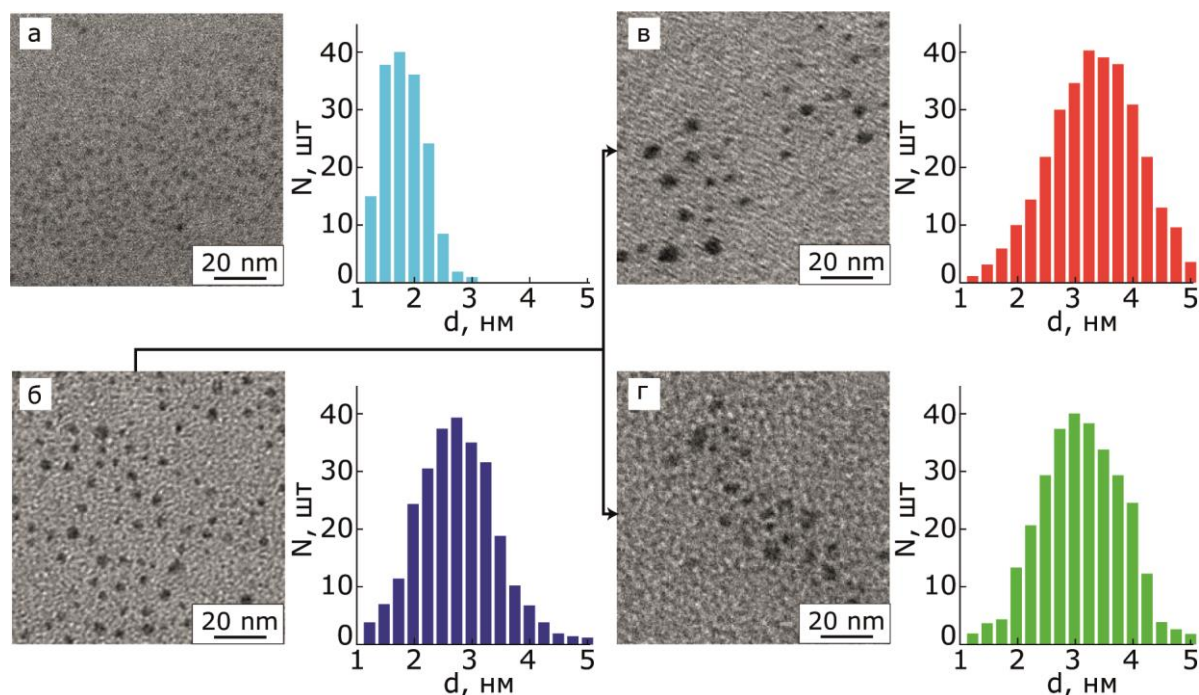


Рисунок 2.9 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных в этиленгликоле: до фотоэкспонирования – а, после 80 часов фотоэкспонирования – б,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле – в,  $\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{ MPTMS}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле – г

Для подтверждения формирования оболочки было проведено сравнение темнопольных и светлопольных ПЭМ изображений, поскольку на темнопольных изображениях будет наблюдаться высокий контраст и яркость от кристаллического ядра, и практически не будет видна аморфная оболочка. На снимках, представленных на врезке к рис.2.10, наблюдали явные различия в размере изображений нанокристаллов в светлом и тёмном поле. Для образца  $\text{Ag}_2\text{S}/1.0 \text{ MPTMS}$  (рис 2.10 в) отмечено увеличение кристаллического ядра КТ,

вероятно, связанное с ростом концентрации ионов серы в растворе при внесении серосодержащего прекурсора МРТМС.

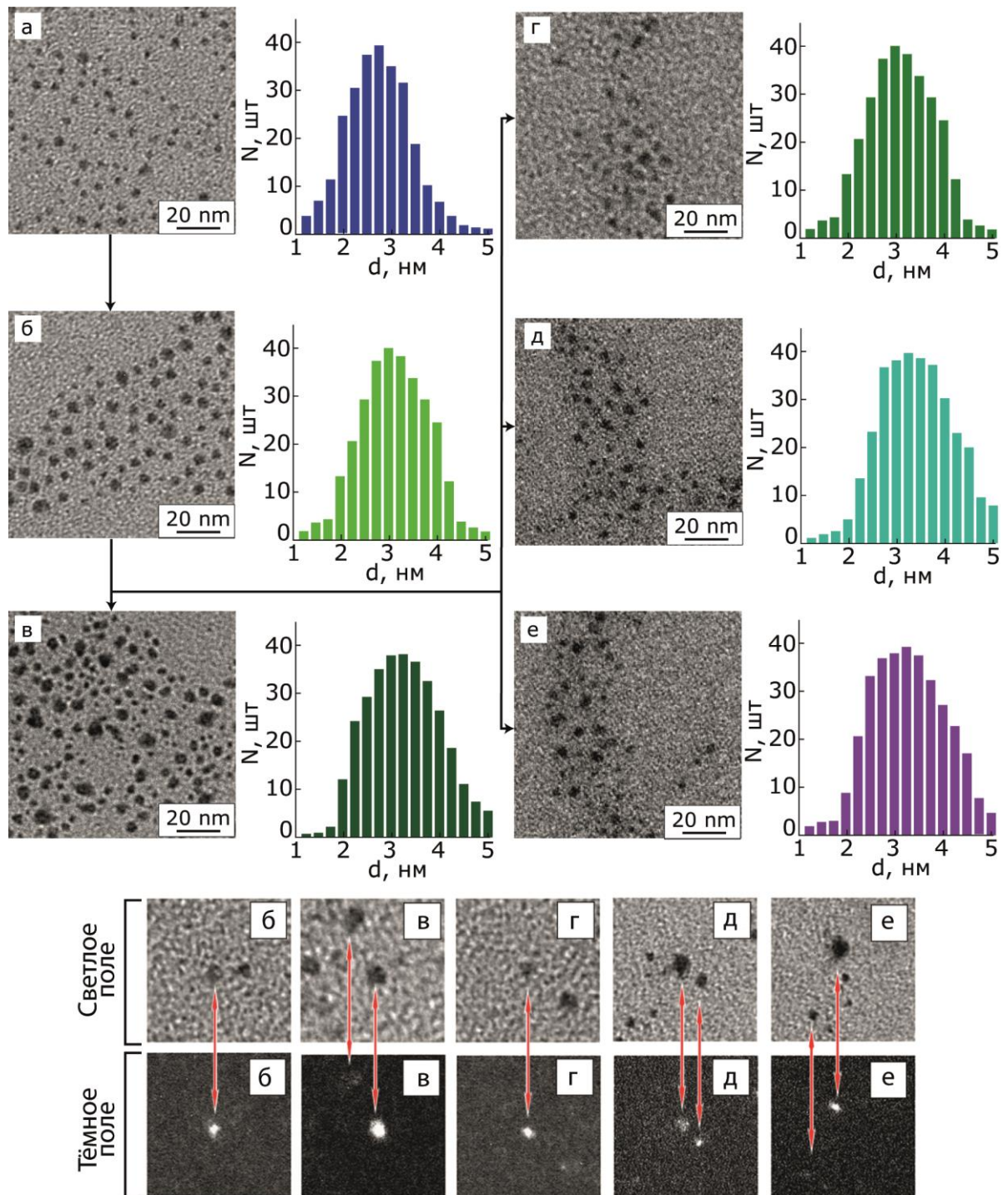


Рисунок 2.10 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  синтезированных в этиленгликоле:  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  – а,  $\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{ MPTMS}$  – б,  $\text{Ag}_2\text{S}/1.0 \text{ MPTMS}$  – в,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (EG)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – г,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (W)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – д,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  TEOS – е. На врезке: сравнение светлопольных и темнопольных ПЭМ изображений изученных образцов

Образец КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$ , полученный после 40 минут термообработки, содержал нанокристаллы средним размером 2.5 нм с дисперсией 15%. (рис. 2.11 а). Образец КТ после 120 минут термообработки имел средний размер нанокристаллов порядка 3.7 нм с дисперсией 20% (рис. 2.11 б).

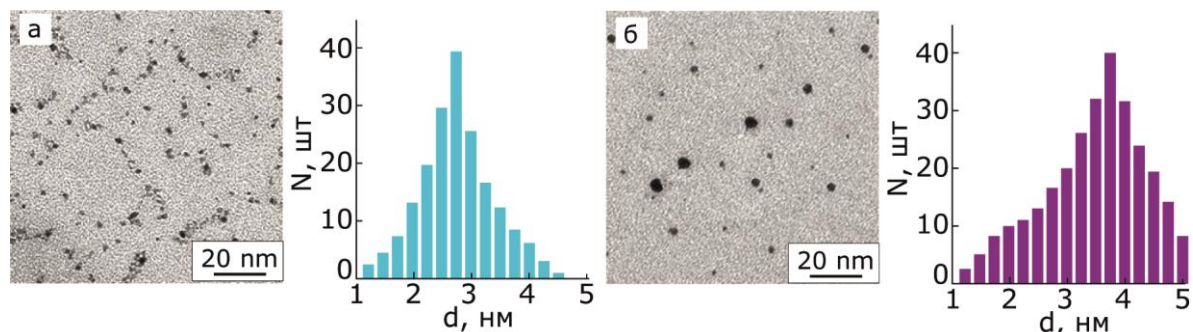


Рисунок 2.11 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  с разным временем термообработки: 40 минут – а, 120 минут – б

На ПЭМ изображениях высокого разрешения синтезированных образцов  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 2.12) наблюдалась электронная дифракция преимущественно от кристаллографических плоскостей моноклинного сульфида серебра (031) с межплоскостным расстоянием 0.218 нм, (-112) с межплоскостным расстоянием 0.2886 нм и (121) с межплоскостным расстоянием 0.267 нм. При формировании на КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  оболочки из  $\text{ZnS}$  (рис. 2.12 г) во всех случаях наблюдали формирование контрастной фазы, что интерпретировано как формирование  $\text{ZnS}$ . При формировании оболочек  $\text{SiO}_2$  (рис. 2.12 д) наблюдалось образование слабоконтрастной фазы аморфного  $\text{SiO}_2$ .

На рентгеновских дифрактограммах всех изученных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 2.13, кривые 1-2) наблюдали широкое гало, представляющее собой уширенные, вследствие рентгеноаморфности нанофазы  $\text{Ag}_2\text{S}$  рефлексы. С увеличением размера нанокристаллов рефлексы, соответствующие моноклинной решетке  $\text{Ag}_2\text{S}$ , становятся чуть более выраженными, позволяя идентифицировать наличие моноклинной фазы  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 2.12 кривая 2). Для всех образцов  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  при замене лиганда (рис. 2.13, кривая 3) наблюдали формирование широкого гало в области 20-25 градусов, которое соответствует наличию аморфной фазы  $\text{SiO}_2$ .



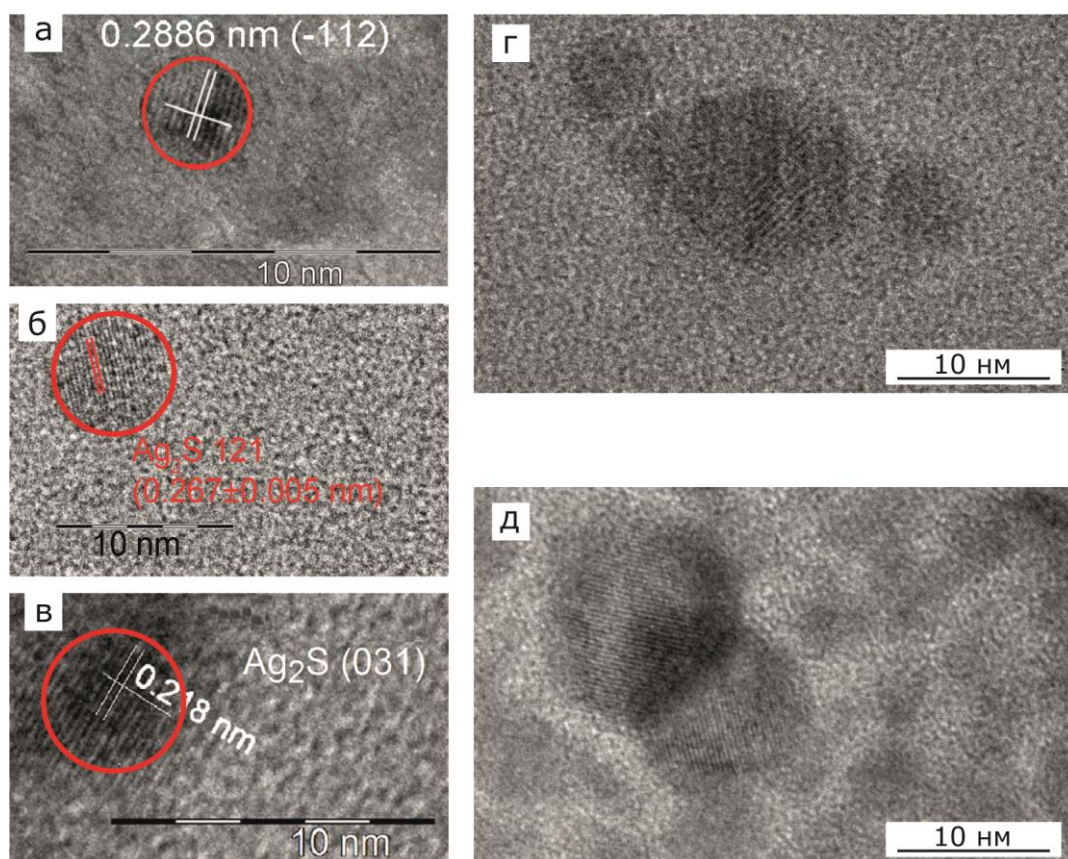


Рисунок 2.12 – ПЭМ изображения высокого разрешения синтезированных образцов: КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  – а,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  – б,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  – в,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  – г,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  – д

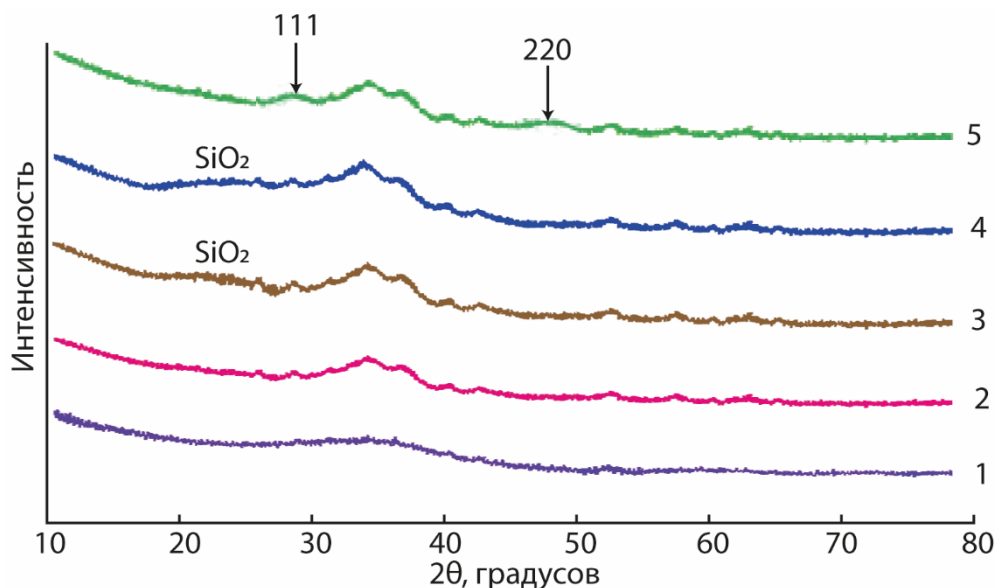


Рисунок 2.13 – Рентгеновские дифрактограммы изученных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и core/shell: средним размером 1.7 нм – 1, 2.8 нм – 2,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  – 3,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  – 4,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  – 5

Данная полоса усиливается для всех образцов, для которых наблюдалось успешное формирование толстой оболочки  $\text{SiO}_2$  (рис. 2.13, кривая 4). Для всех образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  (рис. 2.13, кривая 5) наблюдалось появление на дифрактограмме слабо выраженных полос в области  $28^\circ$  и  $47^\circ$ , соответствующих кристаллографическим плоскостям (111) и (220) кубической фазы  $\text{ZnS}$ .

Использованный в экспериментах фотокатализатор ИК-12-32 марки «А», согласно спецификации, представляет собой наночастицы диоксида титана в кристаллической модификации анатаза средним размером около 10 нм. Для подтверждения кристаллической структуры наночастиц диоксида титана были получены рентгеновские дифрактограммы и ПЭМ изображения, приведенные на рис. 2.14.

По данным ПЭМ (рис 2.14, фото 1) образцы  $\text{TiO}_2$  представляли собой наночастицы почти сферической формы размером порядка 10-15 нм. На рентгенограмме наблюдается серия рефлексов, соответствующих кристаллической модификации анатаза  $\text{TiO}_2$ . Проведенная оценка размеров по формуле Шеррера:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (2.1)$$

где  $d$  – средний диаметр наночастиц,  $\lambda$  – длина волны излучения меди  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $1.54056 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  – полуширина пика в радианах, и  $\theta_B$  – Брэгговский угол максимумов дифракции, дала средний размер в 11.5 нм, что согласуется с данными ПЭМ. На ПЭМ изображениях ассоциатов можно было наблюдать КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA W}$  средним размером 2.2 нм (рис 2.14, фотография 2) и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2 2\text{MPA W}$  (рис 2.14, фотография 3), находящиеся вблизи поверхности диоксида титана. В это же время в ассоциатах с образцом  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA EG}$  (рис 2.14 фото 4) наблюдали четкое разделение наночастиц и КТ, вероятно, связанное с тем, что этиленгликоль формирует вокруг поверхности КТ мицеллы, препятствуя контакту с НЧ  $\text{TiO}_2$ . В случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  (рис. 2.14 фото 5 и 6) наблюдается образование крупных агрегатов НЧ  $\text{TiO}_2$  с включениями КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Обработка ультразвуком в течение 5 часов не привела к заметному разделению агрегатов.

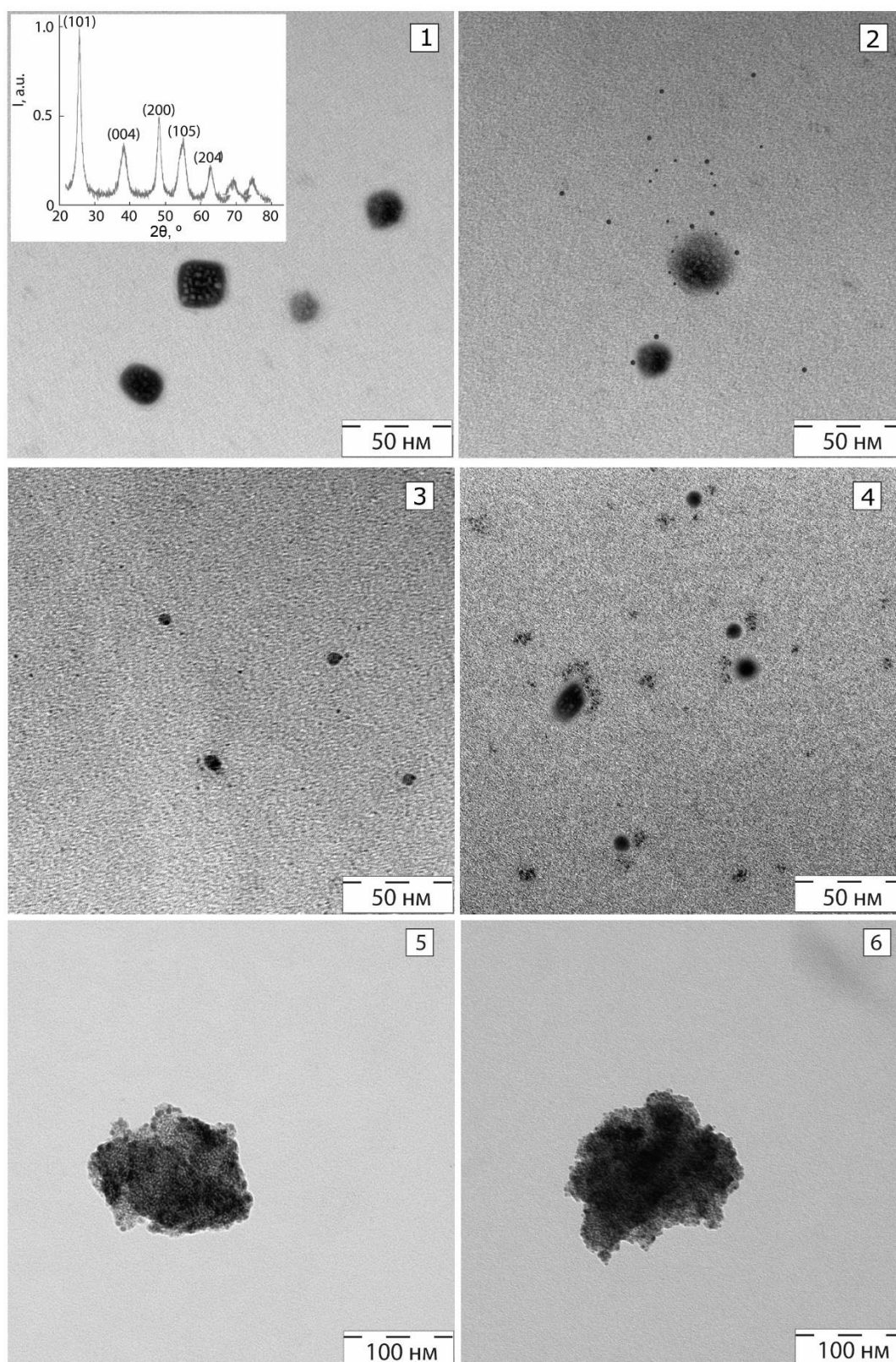


Рисунок 2.14 – ПЭМ изображения НЧ  $\text{TiO}_2$  – 1, и ассоциатов наночастиц с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  тип I – 2,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  2MPA тип I – 3,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  EG – 4,  $\text{Ag}_2\text{S-TGA}$  – 5,  $\text{Ag}_2\text{S-L-cys}$  – 6. На врезке приведена рентгеновская дифрактограмма НЧ  $\text{TiO}_2$

## 2.3 Методика измерения спектров оптического поглощения и диффузного отражения

Анализ спектров оптического поглощения основан на применении закона Бугера, который определяет ослабление монохроматического пучка света при его распространении в однородном тонком слое, величина которого обозначена через  $l$  (см):

$$I = I_0 \exp[-\alpha \cdot l], \quad (2.2)$$

где  $I$  – интенсивность света, прошедшего слой вещества,  $I_0$  – интенсивность света, падающего на вещество,  $\alpha$  – коэффициент ослабления.

На практике измерения выполняют для оптической плотности  $D$ , представляющей собой обратный логарифм коэффициента пропускания  $T$ :

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \alpha l \quad (2.3)$$

Экспериментально измеряемой зависимостью является зависимость оптической плотности от длины волны падающего света  $D = D(\lambda)$ .

Дальнейшая интерпретация зависимости  $D = D(\lambda)$  в случае КТ размером, меньшим боровского радиуса экситона Ванье-Мотта в соответствующем веществе принципиально отличается от интерпретации спектра массивного полупроводника. Причиной является эффект размерного квантования дискретных энергетических уровней (электронных и дырочных) в КТ. В этом случае оптический спектр поглощения КТ – система оптических переходов между электронными и дырочными уровнями, для которых разрешенными являются переходы между уровнями размерного квантования с одинаковыми квантовыми числами  $n, l$  ( $n = n', l = l'$ ), а число  $m = -m'$  (см. выражение 1.2). Наиболее интенсивным в спектре поглощения будет пик, соответствующий поглощению в области первого наиболее вероятного оптического перехода –  $1S_{3/2} - 1S_e$  [113]. Используя сдвиг этого пика в оптическом поглощении относительно края собственного поглощения массивного кристалла аналогичного КТ состава, получают значение ширины эффективной запрещенной зоны и оценивают значение средних размеров КТ по формуле (1.3) [96].

В силу значительной дисперсии КТ по размеру указанный максимум может превращаться в особенность, а при значительной дисперсии и заметном вкладе от примесных переходов – особенность может быть малозаметной. Ее точное положение в спектрах поглощения исследуемых образцов КТ устанавливают по минимуму второй производной оптической плотности по энергии соответствующих квантов  $d^2D/d(\hbar\omega)^2$ .

Экспериментальные спектры оптического поглощения были получены в области 200-1000 нм на спектрофотометре USB 2000+XR1 (OceanOptics, США). Прибор оснащен источником излучения USB-DT, который представляет собой комбинированный источник из вольфрамовой лампы накаливания и дейтериевой лампы, обеспечивающий излучение с непрерывным спектром в области 200-2000 нм. Свет от лампы через подсоединенный к ней волновод попадает на кюветное отделение, в которое помещается измеряемый образец, и, пройдя через образец, попадает на спектрофотометр. Поскольку большинство исследованных образцов коллоидные растворы, то их помещали в кварцевую кювету толщиной 0.1 – 1 см. Управление спектрофотометром и источником USB-DT осуществляли с помощью программного пакета Ocean Optics SpectraSuite. Оптическое разрешение прибора 0.35 нм FWHM.

Для измерения спектров диффузного отражения также применялся спектрофотометр USB 2000+XR1 совместно с ксеноновой лампой и интегрирующей сферой ISP-I 80 (OceanOptics, США). В качестве эталона диффузного рассеяния применялся микрокристаллический сульфат бария (GigaHerz-Optik ODM97, Германия). Полученные экспериментальные спектры отражения поправлялись на спектральную характеристику эталона и строились в виде функции Кубелки-Мунка (2.4).

Теория Кубелки-Мунка описывает диффузное отражение света от образца, состоящего из бесконечного количества бесконечно тонких рассеивающих слоев. Каждый из слоев частично поглощает и частично рассеивает свет. В работе [184] было замечено, что отражение от бесконечного числа малых слоев является функцией отношения коэффициентов поглощения и отражения, но никаким

образом не зависит от их численного значения. Эта функция именуется функцией Кубелки-Мунка и имеет вид:

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{1-R^2}{2R}; \quad (2.4)$$

где  $R$  – диффузное отражение,  $k$  – коэффициент поглощения,  $s$  – коэффициент рассеяния.

Измеренные экспериментальные спектры диффузного рассеяния преобразовывали с помощью функции Кубелки-Мунка и перестраивали в виде зависимости  $F(\hbar\omega)$ . Поскольку коэффициент рассеяния является примерно постоянной величиной в видимой области, полученная зависимость позволяет оценить поглощение света рассеивающим слоем. Для оценки положения края фундаментального поглощения  $\text{TiO}_2$  строили зависимость  $\alpha^{1/2}(\hbar\omega) = F(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega$ , линейную часть которой аппроксимировали прямой до пересечения с осью абсцисс. Использование  $1/2$  в показателе степени  $\alpha$  обусловлено тем, что  $\text{TiO}_2$  – непрямозонный полупроводник.

#### **2.4 Методика измерения спектров, кинетики и квантового выхода люминесценции исследуемых образцов и кривых термостимулированной люминесценции**

Основными методиками, обеспечивающими достижение цели диссертации, были методики спектров, кинетики и квантового выхода люминесценции. Кроме того, в качестве дополнительной использовали методику термостимулированной люминесценции.

Для измерения спектров люминесценции в области 300-900 нм использовали спектрофотометр USB 2000+XR1 (OceanOptics, США). Полученные спектры корректировали на спектральную чувствительность, полученную при помощи эталонной вольфрамовой лампы накаливания.

В качестве источников возбуждения люминесценции применяли:

1. светодиодный модуль HPL-H77GV1BT-V1 (HPLLightningCo. Тайвань) с длиной волны 380 нм оптической мощностью 20 мВт;

2. полупроводниковый лазер NDV7375 (Nichia, Япония) с длиной волны 405 нм и оптической мощностью 100 мВт;
3. лазерный диод LDPL-TB450 (Osram, Германия) с длиной волны 445 нм и мощностью 440 мВт;
4. полупроводниковый лазер NDB7675 (Nichia, Япония) с длиной волны 462 нм и оптической мощностью 500 мВт;
5. полупроводниковый лазер LPC-825 (Mistubishi, Япония) с длиной волны 660 нм и оптической мощностью 200 мВт.

При необходимости уменьшения мощности лазерных диодов применяли набор нейтральных светофильтров серии НС.

Для измерения спектров люминесценции в области 700-1400 нм использовали автоматический спектрометрический комплекс на основе дифракционного спектрофотометра МДР-4 (ЛОМО, Россия), принципиальная схема которого приведена на рис. 2.15. Свет от источника возбуждения (1) через отверстие в стенке кюветного отделения (2) попадает на кювету (3) с образцом. Рассеянный свет от образца собирается при помощи зеркального конденсора (4) и фокусируется на входную щель монохроматора (6). На входную щель монохроматора также устанавливается интерференционный длинноволновой светофильтр (5) FEL-700 (ThorLabs, США), пропускающий излучение с длинами волн больше 700 нм, благодаря чему предотвращается попадание в монохроматор рассеянного возбуждающего излучения. На выходе из монохроматора установлен малошумящий полупроводниковый фотодиод (10) PDF10С/М (ThorLabs, США) сигнал которого передается на цифровой вольтметр (8). Управление спектрометрическим комплексом осуществляется с персонального компьютера через блок сопряжения (10), подающего команды на блок питания монохроматора (9). Записанные спектры поправлялись на спектральную чувствительность фотодиода.

Измерение квантового выхода люминесценции проводили методом сравнения с эталоном [185]. Поскольку все образцы КТ представляли собой коллоидные растворы, которые отличает достаточно высокая однородность, метод сравнения с эталоном являлся наиболее подходящим для определения

квантового выхода люминесценции. Данный метод отличается технической простотой реализации.

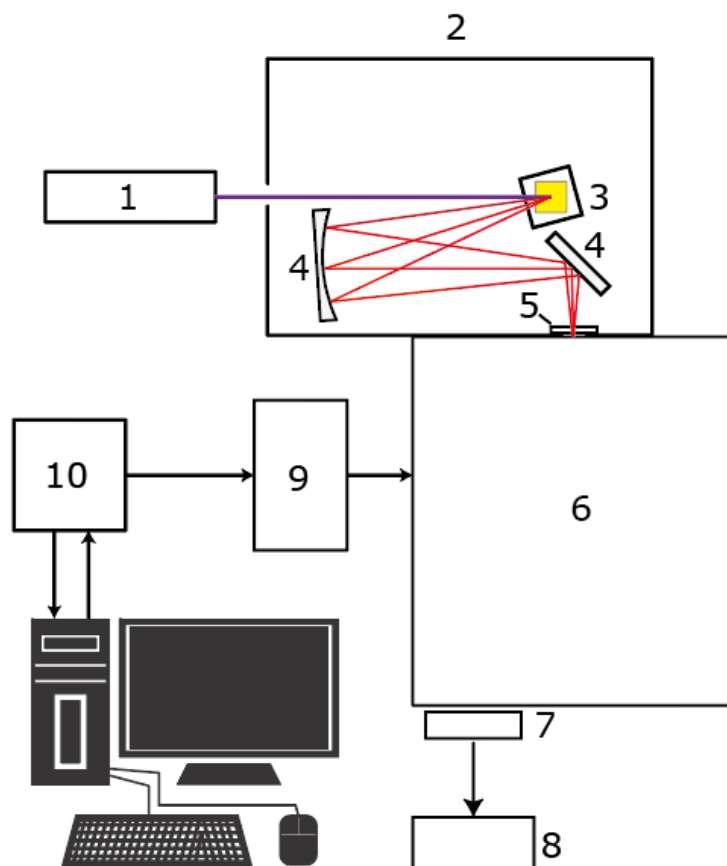


Рисунок 2.15 – Принципиальная схема автоматического спектрометрического комплекса: источник возбуждения – 1, кюветный отсек – 2, кювета с образцом – 3, зеркальный конденсор – 4, светофильтр – 5, дифракционный монохроматор МДР-4 – 6, приёмник фотодиод PDF-10С/М – 7, регистрирующий прибор – 8, блок питания монохроматора – 9, блок сопряжения и управления – 10

В качестве эталонов применяли раствор красителя индоцианинового зеленого (ICG) в диметилсульфоксиде (DMSO), обладающим квантовым выходом люминесценции в 13% в ближней ИК области [186]. Для измерения квантового выхода люминесценции применяли источники с длиной волны 462 и 660 нм. Измеряемый образец и эталон разбавляли до достижения оптической плотности  $D = 0.1$  на длине волны возбуждения. Это обеспечивало минимизацию самопоглощения при измерении спектра люминесценции, и одновременно уравнивало количество поглощенных образцами квантов возбуждающего



излучения. Далее спектры люминесценции образца и эталона измерялись в максимально схожих условиях. Полученные экспериментальные спектры люминесценции исправляли на коэффициент спектральной чувствительности приёмника. После этого вычисляли интегральную интенсивность люминесценции образцов. Конечное значение квантового выхода люминесценции определяли по формуле [185]:

$$QY = QY_R \frac{I \cdot D_R \cdot n^2}{I_R \cdot D \cdot n_R^2}, \quad (2.5)$$

где  $QY_R$  – квантовый выход люминесценции эталона,  $I$  и  $I_R$  – интегральные интенсивности образца и эталона соответственно,  $D$  и  $D_R$  – оптические плотности образца и эталона на длине волны возбуждения,  $n$  и  $n_R$  – показатели преломления растворителей образца и эталона на длине волны максимума люминесценции. Последний множитель формулы является геометрическим фактором и вносит поправку на изменение угла рассеяния люминесценции, собираемой прибором при разных показателях преломления растворов [185]. Оцененная средняя относительная погрешность измерения квантового выхода составила приблизительно 20%.

Измерение кривых затухания люминесценции осуществляли методом время-коррелированного счета фотонов. Измерение производили с помощью спектрофлуориметра, построенного на основе дифракционного монохроматора МДР-4, модуля ФЭУ РМС-100-20 (Becker&Hickl, Германия) с временным разрешением 200 пс для области 400-850 нм, либо однофотонного лавинного диода КИТ-IF-25С ((MicroPhotonDevices, Италия) для области 850-1400 нм с временным разрешением 500 пс и платы TimeHarp 260 (PicoQuant, Германия).

Для аппроксимирования быстрой компоненты экспериментальной кривой применялась деконволюция с экспериментально измеренной функцией инструментального отклика. В качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый импульсный лазер AlphalasPLDD-250 с длиной волны излучения 375 нм, длительностью импульсов 60 пс, средней мощности 3 мВт.

Для аппроксимации кривых затухания люминесценции использовали сумму нескольких экспонент

$$I = \sum_i a_i \cdot \exp(-t / \tau_i), \quad (2.6)$$

где  $a_i$  – амплитуды сигнала  $i$ -ой компоненты,  $\tau_i$  – времена затухания люминесценции  $i$ -ой компоненты. Фитирование экспериментальных кривых затухания люминесценции с помощью выражения (2.6) позволяло найти среднее время затухания люминесценции образца в виде:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i a_i \tau_i}{\sum_i a_i}. \quad (2.7)$$

Значения квантового выхода люминесценции КТ и время затухания люминесценции связаны друг с другом через константу скорости излучательной дезактивации возбужденного состояния КТ:

$$QY = \langle \tau \rangle k_r \quad (2.8)$$

Вычисление константы излучательной рекомбинации позволяло найти в рамках простейшей двухуровневой модели  $k_{nr}$  – константу безызлучательной рекомбинации:

$$QY = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}. \quad (2.9)$$

В качестве дополнительного люминесцентного метода исследования параметров локализованных состояний использовали метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Данные о мелких локализованных состояниях получали в температурном диапазоне 80-320 К. Для этого образец помещали в оптический криостат и медленно с постоянной скоростью в 0.1 К/сек охлаждали при постоянном фотовозбуждении и записывали спектры люминесценции для каждой измеряемой температуры. При фотовозбуждении происходит заполнение локализованных состояний носителями заряда. Медленный нагрев образцов при постоянной скорости 0.05 К/сек, возбуждении и регистрации спектров свечения приводил к освобождению носителей заряда, захваченных на ловушки на этапе запасаения. Этим достигается возрастание

интенсивности свечения по сравнению с процессом охлаждения. Разностная кривая даёт информацию о глубинах локализованных состояний.

### **Выводы ко второй главе:**

1. В рамках единого подхода разработаны оригинальные приемы формирования коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиолового ряда (тиогликолевой кислотой, 2-меркаптопропионовой кислотой, L-цистеином), средним диаметром 1.7-3.7 нм, обладающих размерно-зависимой ИК люминесценцией с различным квантовым выходом.

2. Разработаны приемы формирования на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним диаметром 2.2-2.9 нм core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  с толщиной оболочки от 0.5 до 4 нм. Формирование оболочек подтверждено результатами ПЭМ высокого разрешения и рентгеновской дифрактометрии.

3. Методиками XRD, а также ПЭМ высокого разрешения установлено, что синтезированные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  сформированы в моноклинной кристаллической решетке, оболочки из  $\text{SiO}_2$  образуются преимущественно в аморфном состоянии, а оболочка из  $\text{ZnS}$  образуется в кубической модификации  $\text{ZnS}$ .

4. Разработана оригинальная методика формирования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле, предполагающая использование экспонирования для активации люминесценции и изменения размера КТ.

5. Разработана оригинальная методика формирования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  двухстадийным методом обеспечивающая формирование оболочки толщиной до 4 нм на люминесцирующем ядре из  $\text{Ag}_2\text{S}$  размером 2.5 нм.

### ГЛАВА 3 РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$ , ПАССИВИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ ТИОЛОВОГО РЯДА

Как отмечалось в главе 1, при синтезе коллоидных КТ ключевое значение имеет выбор молекул-пассиваторов интерфейсов. Молекулы пассиваторов подбирают с точки зрения их ориентированности к интерфейсу КТ [187-196]. Свободный фрагмент молекулы должен иметь заметное сродство к растворителю. Этим обеспечивается высокая “растворимость” КТ. Кандидаты на роль пассиваторов должны иметь свободные и активные для прикрепления к КТ функциональные группы. Кроме того, эти молекулы должны предотвращать агрегацию КТ, устранять избыточный заряд интерфейсов КТ, не препятствовать диффузионному росту КТ.

Исследования, направленные на выяснение закономерностей формирования люминесцентных свойств полупроводниковых коллоидных КТ, пассивированных меркапто-кислотами, имеют определенные особенности. В большинстве случаев рассматривают размерный эффект в спектральных свойствах нанокристаллов одного размера в установленных оптимальных условиях [189,190,191]. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  размерный эффект в спектрах оптического поглощения и люминесценции остается малопонятным. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных меркапто-кислотами, в частности, тиогликолевой кислотой (далее  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ) проанализирован размерный эффект преимущественно для экситонной люминесценции [65,69,197]. Исследования размерного эффекта для рекомбинационного свечения, наблюдаемого в области 800-1000 нм, до настоящего времени не выполнены в полной мере. Имеются данные для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в желатине [72,198,199]. Для них наблюдали ИК люминесценцию с максимумом в области 1000-1200 нм. Слабый размерный эффект для этой полосы объяснен рекомбинацией свободных дырок с электронами, локализованными на центрах люминесценции. При этом предположена интерфейсная природа центров рекомбинационной люминесценции, в состав которых входят как оборванные связи, так и фрагменты

желатины. Однако природу центров в данном случае детализировать трудно ввиду сложности строения желатины.

При использовании в качестве пассиваторов молекул тиолового ряда ситуация может несколько упрощаться, поскольку нанокристаллы  $\text{Ag}_2\text{S}$  покрыты молекулами одного типа. Возникает возможность установления механизма взаимодействия молекул пассиваторов тиолового ряда по ИК спектрам поглощения с интерфейсами нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Однако и в этом случае необходимы отсутствующие в литературе зависимости возникающих взаимодействий от условий синтеза, а также данные об их влиянии на свойства фотолюминесценции. Таким образом, приведенное в главе 2 описание разработанных в данной работе в рамках единого подхода приемов формирования коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиолового ряда (тиогликолевой кислотой, 2-меркаптопропионовой кислотой, L-цистеином), открывает возможности для нахождения связи условий синтеза ансамблей КТ, их средних размеров со свойствами их ИК рекомбинационной люминесценции. Этот подход принципиально важен в случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , для которых окончательно не выяснены механизмы размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции.

### **3.1 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты [173]**

#### **3.1.1 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолевой кислотой**

Спектры оптического поглощения исследуемых образцов представляли собой широкие полосы, характерные для полупроводниковых КТ с особенностью, расположенной в области от 1.55 до 3.10 ( $\pm 0.01$ ) эВ (рис.3.1, а), обусловленной наиболее вероятным экситонным переходом в поглощении. Для всех исследуемых образцов энергия основного экситонного перехода в оптическом

поглощении превышала на 0.55-2.00 эВ ширину запрещенной зоны массивных кристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной кристаллической решёткой (1.0 эВ) [140]. Наблюдаемая разница вызвана квантовым конфайнментом экситона, сказывающимся на спектр оптического поглощения.

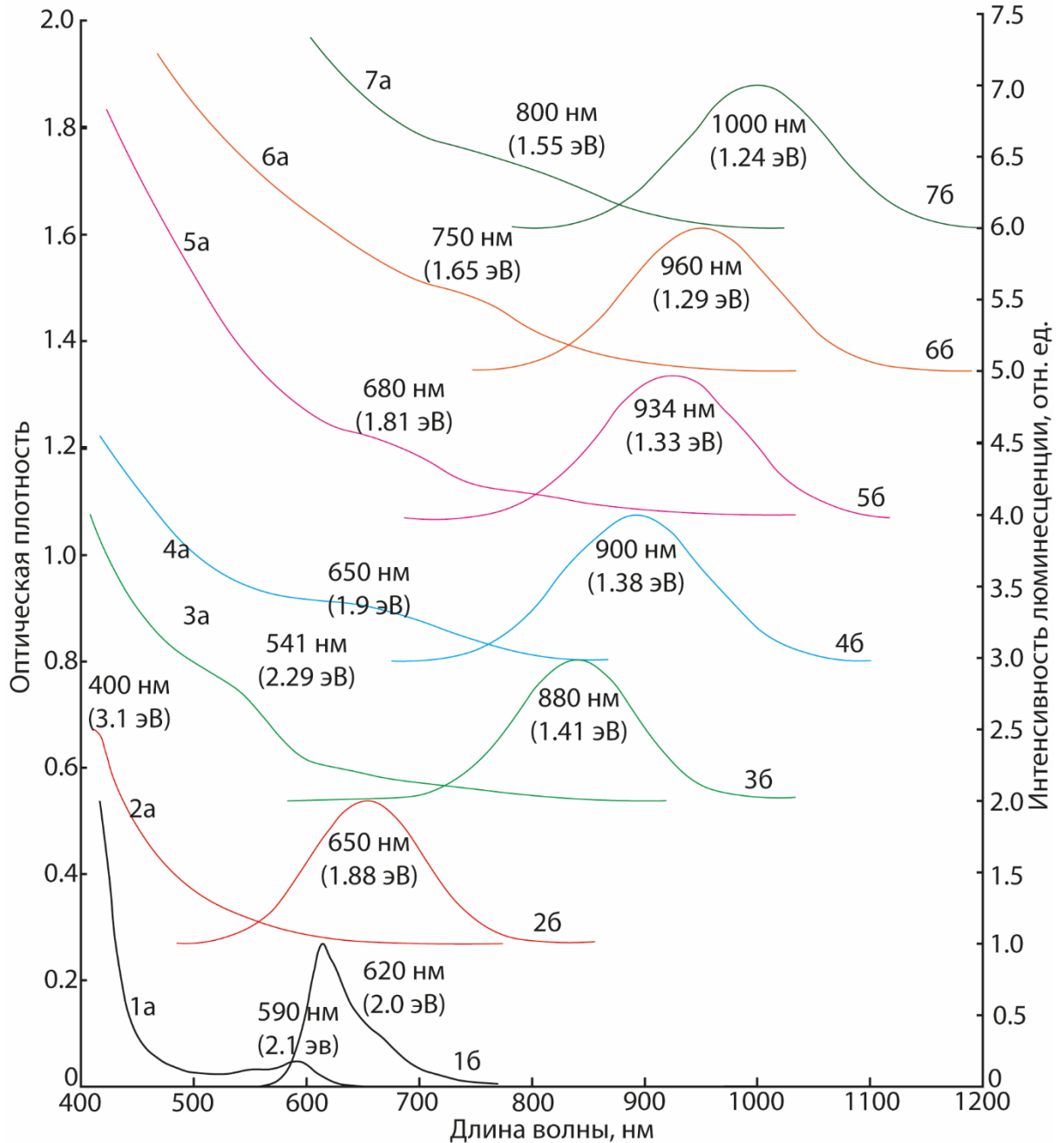


Рисунок 3.1 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  различных средних размеров: 2.0 нм – 1; 1.7 нм – 2; 2.2 нм – 3; 2.5 нм – 4; 2.6 нм – 5; 2.9 нм – 6; 3.1 нм – 7

Наиболее структурированным оказался спектр оптического поглощения

образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип I), приготовленных без добавления  $\text{Na}_2\text{S}$ . Наблюдали экситонный пик в спектре оптического поглощения при 2.1 эВ (рис.3.1, а). Как отмечено в п.2.1, для этого типа ансамблей КТ характерна наименьшая дисперсия по размерам (7-10%). В других случаях, когда дисперсия размеров КТ возрастала до 25 - 30%, полоса поглощения не имеет выраженного максимума. Это подтверждает заключение о том, что увеличение дисперсии КТ по размерам – одна из главных причин потери структуры экситонной полосы поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ .

Определение положения наиболее вероятного оптического перехода в поглощении осуществляли в каждом случае по минимуму второй производной оптической плотности по энергии кванта. Эти значения приведены на рисунке 3.1 вблизи стрелки, показывающей их положение. Таким образом, избранные условия синтеза образцов обеспечивают изменение величины размерного эффекта в спектрах оптического поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , синтезированных в присутствии  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Значения энергии основного перехода в оптическом поглощении составили 1.55 эВ, 1.65 эВ, 1.81 эВ, 1.90 эВ, 2.29 эВ и 3.10 эВ соответственно (рис.3.1). Эти величины были использованы для оценок средних размеров КТ в образцах. Оценки средних размеров КТ выполняли с помощью выражения (1.3). Для теоретической оценки применяли следующие параметры  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной кристаллической решеткой:  $m_e^* = 0.42 m_0$ ,  $m_h^* = 0.81 m_0$ ,  $\varepsilon = 5.95$ ,  $E_{\text{gbulk}} = 1.0$  эВ [140].

Результаты теоретических оценок размеров КТ по спектрам оптического поглощения и их сравнительный анализ с результатами анализа ПЭМ изображений приведен в табл. 3.1. Оказалось, что за возникновение характерных особенностей для всех исследованных образцов, отвечают частицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером 3.1 нм (1.55 эВ), 2.9 нм (1.65 эВ), 2.6 нм (1.81 эВ), 2.5 нм (1.90 эВ), 2.2 нм (2.10 эВ), 2.0 нм (2.29 эВ), 1.6 нм (3.10 эВ). Полученные значения мало отличались от данных ПЭМ. Таким образом, результаты оценок средних размеров свидетельствуют о том, что использованный прием синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  обеспечивает формирование наночастиц размером, близким или меньшим

значения боровского радиуса экситона Ванье – Мотта (1.15 нм) [142].

Таблица 3.1 – Результаты анализа размерной зависимости параметров спектров оптического поглощения и фотолюминесценции синтезированных ансамблей КТAg<sub>2</sub>S/TGA

Образец	$\hbar\omega_{\text{abs}}$ , эВ	$d_{\text{ПЭМ}}$ , нм	$d_{\text{теор,НМ}}$	$\hbar\omega_{\text{lum}}$ , эВ	$\langle\tau\rangle$ , нс
Ag <sub>2</sub> S/TGA тип I	2.10	2.0	2.2	2.00	1.0
Ag <sub>2</sub> S/TGA тип II	3.10	1.7	1.6	1.88	32.8
Ag <sub>2</sub> S/TGA тип III 0.13 Na <sub>2</sub> S	2.29	2.2	2.0	1.41	2.0
Ag <sub>2</sub> S/TGA тип III 0.16 Na <sub>2</sub> S	1.90	2.5	2.5	1.38	2.6
Ag <sub>2</sub> S/TGA тип III 0.23 Na <sub>2</sub> S	1.81	2.6	2.6	1.33	3.2
Ag <sub>2</sub> S/TGA тип III 0.33 Na <sub>2</sub> S	1.65	3.0	2.9	1.29	2.5
Ag <sub>2</sub> S/TGA тип III 0.43 Na <sub>2</sub> S	1.55	3.2	3.1	1.24	3.3

В этом случае незначительные изменения средних размеров наночастиц приводят к заметному размерному эффекту в спектрах оптического поглощения.

### 3.1.2 Размерный эффект в спектрах люминесценции коллоидных квантовых точек Ag<sub>2</sub>S, пассивированных тиогликолевой кислотой

Синтезированные образцы КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA обладают фотолюминесценцией, возбуждаемой из области экситонного поглощения (рис.3.1, б). Положение и полуширина полос люминесценции, а также величина стоксова сдвига для исследуемых образцов КТ Ag<sub>2</sub>S существенно зависят от условий их синтеза. Наблюдали полосы люминесценции с максимумами при 620 нм (2 нм), 660 нм (1.7 нм), 880 нм (2.2 нм), 900 нм (2.5 нм), 934 нм (2.6 нм), 960 нм (3 нм) и 1000 нм (3.2 нм) (размеры наночастиц указаны в скобках). Синий сдвиг максимума



спектра люминесценции с уменьшением размера КТ является проявлением размерного эффекта в люминесценции.

Из этой зависимости выпадает спектр люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA тип I, синтезированных без использования Na<sub>2</sub>S, полученный при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм. В этом случае наблюдали узкий пик при 620 нм с полушириной 50 нм. Незначительный стоксов сдвиг (0.1 эВ) и маленькая полуширина полосы свидетельствуют об экситонной люминесценции для данного образца. При этом полосы рекомбинационного свечения для этого образца отсутствуют, что указывает на высокую степень совершенства интерфейсов и качество пассивации интерфейса КТ.

При возбуждении коллоидных растворов КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA, полученных с использованием Na<sub>2</sub>S, наблюдали более широкие полосы люминесценции с максимумами, положение которых зависит от размера КТ. Полосы такой люминесценции отличает значительный стоксов сдвиг максимума спектров свечения относительно положения наиболее вероятного перехода в оптическом поглощении. Он увеличивается с уменьшением размеров нанокристаллов от 0.29 эВ до 1.22 эВ. Эта особенность свидетельствует о рекомбинационной природе наблюдаемого свечения и является проявлением размерного эффекта в люминесценции.

Используя приближение сильного конфинмента [99], были выполнены оценки отдельно размерного эффекта для состояний электронов и дырок. Энергии основного состояния дискретных уровней электрона и дырки при значении главного квантового числа  $n = 1$  и орбитального квантового числа  $l = 0$  (S-подобное низшее состояние) рассчитывали с помощью выражения:

$$\Delta E_{n,l}^{e(h)} = E_{n,l}^{e(h)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e(h)} R^2}. \quad (3.1)$$

Значения изменений энергий электронов  $\Delta E_{1,0}^e$  и дырок  $\Delta E_{1,0}^h$ , обусловленных квантовым конфинментом, даны в таблице 3.2. Для оценки среднего размера КТ из значений эффективной ширины запрещенной зоны использовали выражение:

$$\hbar\omega_{abs}^{exp} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2}, \quad (3.2)$$

где  $E_g^{bulk} = 1.00$  эВ [150] – ширина запрещенной зоны массивного кристалла.

Сопоставление этих трех размерных зависимостей позволило сделать заключение о механизме рекомбинационной люминесценции КТ. Заметим, что это приближение не учитывает кулоновское взаимодействие, как это сделано в работе [96]. Однако этот подход оправдан для малых размеров наночастиц, люминесцентные свойства которых обсуждаются в этом параграфе (размеры нанокристаллов 1.7-3.1 нм). Его использование позволило оценить отдельно размерный эффект для состояний электронов и дырок (рис. 3.2).

Таблица 3.2 – Результаты оценок среднего размера КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA и отдельно размерного эффекта для электронов и дырок

$\hbar\omega_{abs}^{exp}$ , эВ	$\Delta E = \hbar\omega_{abs}^{exp} - E_g^{bulk}$ , эВ	d, нм	$\hbar\omega_{abs}^{exp}$ , эВ	$\Delta E_{1,0}^e$ , эВ	$\Delta E_{1,0}^h$ , эВ
3.1	2.01	1.60	1.88	1.39	0.73
2.29	1.2	2.04	1.41	0.86	0.45
2.1	1.01	2.22	2.0	0.73	0.38
1.9	0.81	2.46	1.43	0.59	0.31
1.81	0.71	2.58	1.31	0.54	0.28
1.65	0.56	2.90	1.29	0.43	0.22
1.55	0.46	3.14	1.24	0.36	0.19

Размерные зависимости пика рекомбинационной люминесценции наиболее близки по своему наклону к кривой, демонстрирующей размерный эффект для энергетических состояний дырок. Размерный эффект для энергетических состояний электронов оказался более резким, чем для пика люминесценции (рис. 3.2). Имеющиеся закономерности указывают на то, что наиболее вероятно рекомбинация локализованного электрона со свободной дыркой. Аналогичный вывод был сделан ранее для КТ Ag<sub>2</sub>S, диспергированных в желатине [86,87,199]. Позже к такому же заключению, но для КТ Ag<sub>2</sub>S, пассивированных 3-MPA, пришли авторы работы [76].

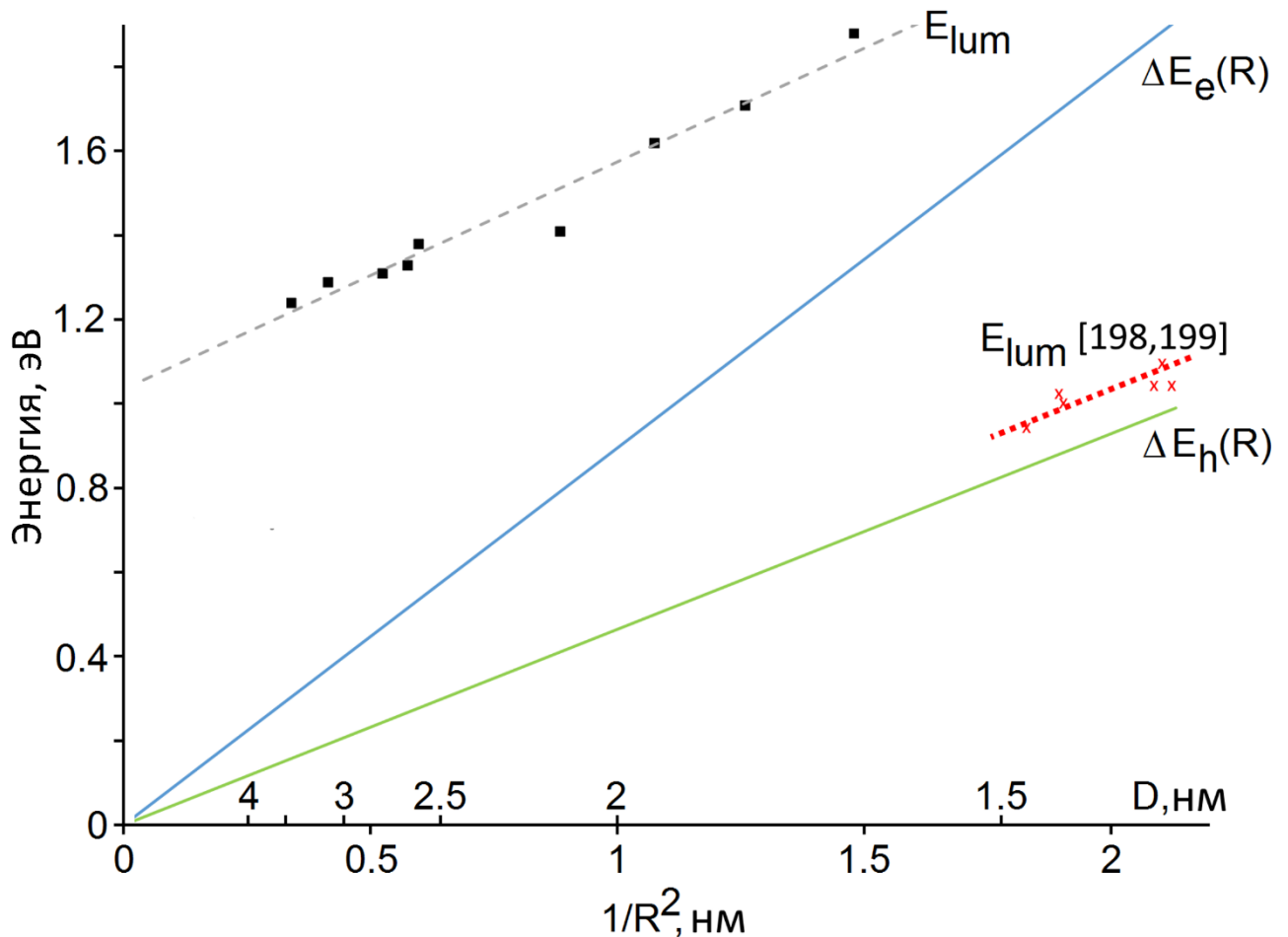


Рисунок 3.2 – Размерные зависимости пика рекомбинационной люминесценции (экспериментальные) и энергетических состояний электронов проводимости (оценка) и заполненных электронами состояний “валентной зоны” (оценки с помощью (3.1)) для КТ  $Ag_2S/TGA$

Таким образом, центры рекомбинационной люминесценции для КТ  $Ag_2S$ , стабилизированных различными органическими молекулами ( $TGA$  (наши данные), 3-MPA [76], желатина [198,199]) имеют сходное строение, обеспечивающее один и тот же тип рекомбинации. Однако положение их максимумов в спектре при сходных размерах может отличаться. Вероятно значительное поляризующее действие окружающих КТ молекул, либо включение их в состав центров рекомбинационной люминесценции, имеющих интерфейсную природу. Кроме того, имеющиеся данные свидетельствуют о влиянии условий синтеза на характер люминесценции в КТ  $Ag_2S$ .

Эту же точку зрения подтверждают также данные время-разрешенной

люминесценции. Для всех исследуемых образцов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  наблюдали различную кинетику затухания люминесценции (рис.3.3). Кривые затухания люминесценции для всех образцов во временном диапазоне 0.1 – 200 нс имеют сложную мультиэкспоненциальную зависимость и разные средние времена жизни люминесценции (табл.3.3). Аппроксимация экспериментальных кривых суммой 4-х экспонент с достоверностью порядка 95% позволяет определить среднее время затухания люминесценции:

$$I = \sum_{i=1}^4 a_i \cdot \exp(-t/\tau_i), \quad (3.3)$$

$$\langle \tau \rangle = \sum_{i=1}^4 a_i \tau_i / \sum_{i=1}^4 a_i. \quad (3.4)$$

Средние времена жизни люминесценции составили для полос 620 нм (значение 1.0 нс), 660 нм (32.8 нс), 880 нм (2.0 нс), 900 нм (2.6 нс), 934 нм (3.2 нс), 960 нм (2.5 нс) и 1000 нм (3.3 нс). Качественный анализ кривых затухания люминесценции показывает наличие начальной (быстрой) компоненты с постоянной времени порядка единиц наносекунд и медленной компоненты, на временной шкале сотен наносекунд.

Для образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , обладающих экситонной полосой люминесценции с максимумом около 620 нм, быстрая компонента затухания люминесценции имеет максимальный вклад и постоянную времени начального участка около 0.8 нс. На начальном этапе люминесценция затухает в 1000 раз. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , обладающих рекомбинационной полосой люминесценции, максимум которой расположен около 880 нм, начальный участок кривой затухания имеет постоянную времени около 2 нс, и люминесценция затухает не более чем в 50 раз. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с рекомбинационной полосой люминесценции с максимумом около 660 нм вклад быстрой компоненты минимален – люминесценция затухает всего в 5 раз. Среднее время жизни люминесценции максимально и составляет 32.8 нс.

Сложный закон затухания люминесценции для КТ, как правило, обусловлен несколькими причинами. Это тушение молекулами растворителя или примеси. Из-за распределения по константам скоростей рекомбинации тушения закон затухания приобретает мультиэкспоненциальный вид [200, 201]. Второй причиной является дисперсия КТ по размерам. Это также приводит к

мультиэкспоненциальному закону затухания [79,140,202]. Однако закон затухания люминесценции оказывается мультиэкспоненциальным даже в случае высокого квантового выхода. Сложный характер кинетики люминесценции в нашем случае, по-видимому, определяются дисперсией КТ по размерам, наличием системы каналов тушения люминесценции, статистическим распределением центров люминесценции в КТ и, наконец, рекомбинационным характером свечения.

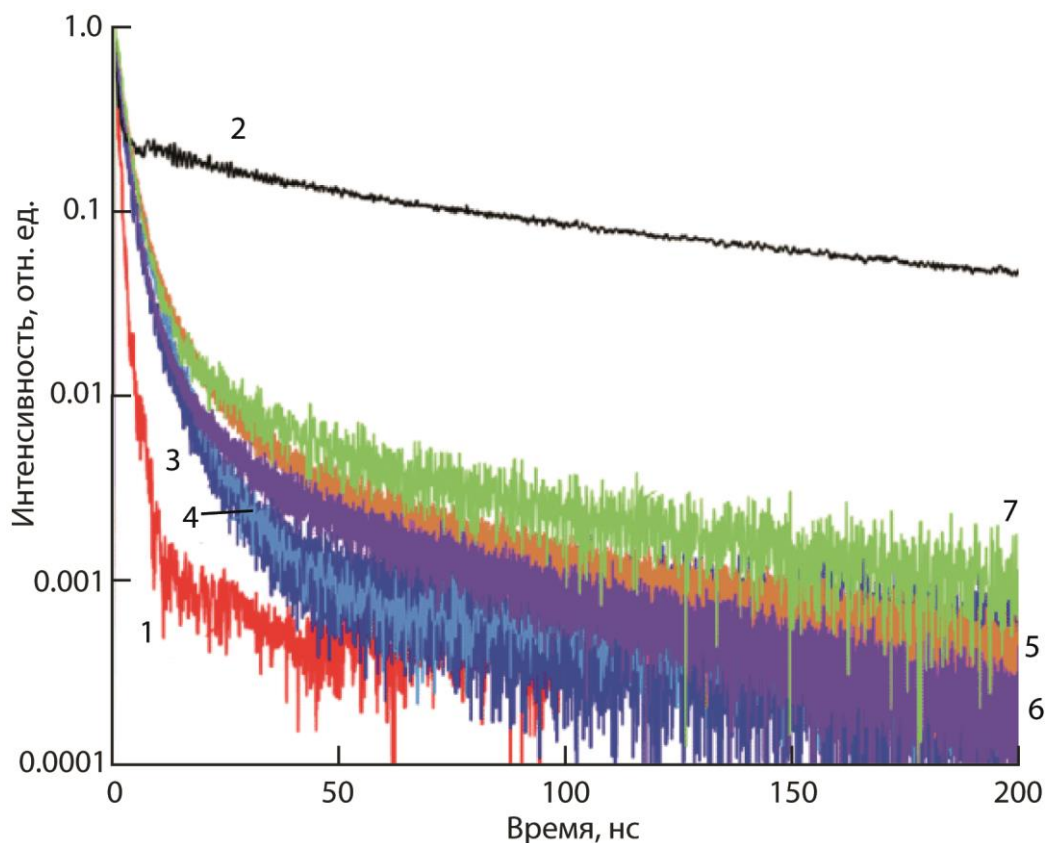


Рисунок 3.3 – Кривые затухания люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  различных средних размеров: 2.0 нм – 1; 1.7 нм – 2; 2.2 нм – 3; 2.5 нм – 4; 2.6 нм – 5; 2.9 нм – 6; 3.1 нм – 7

Существенное влияние на характер и свойства наблюдаемой люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  оказывает механизм пассивации интерфейсов. Ниже приведены результаты, демонстрирующие принципиальную разницу в структуре интерфейсов КТ, обладающих экситонной и рекомбинационной люминесценцией.

На рис. 3.4 представлены ИК спектры поглощения молекул TGA в растворе при  $\text{pH} = 10$ , а также в адсорбированном на нанокристаллах  $\text{Ag}_2\text{S}$  виде. Для КТ

$\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , синтезированных при различном соотношении концентраций ионов  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$  от 1:0.9:0 до 1:1.1:0.33, ИК спектры поглощения отличаются друг от друга и от спектра образца сравнения (TGA при pH=10).

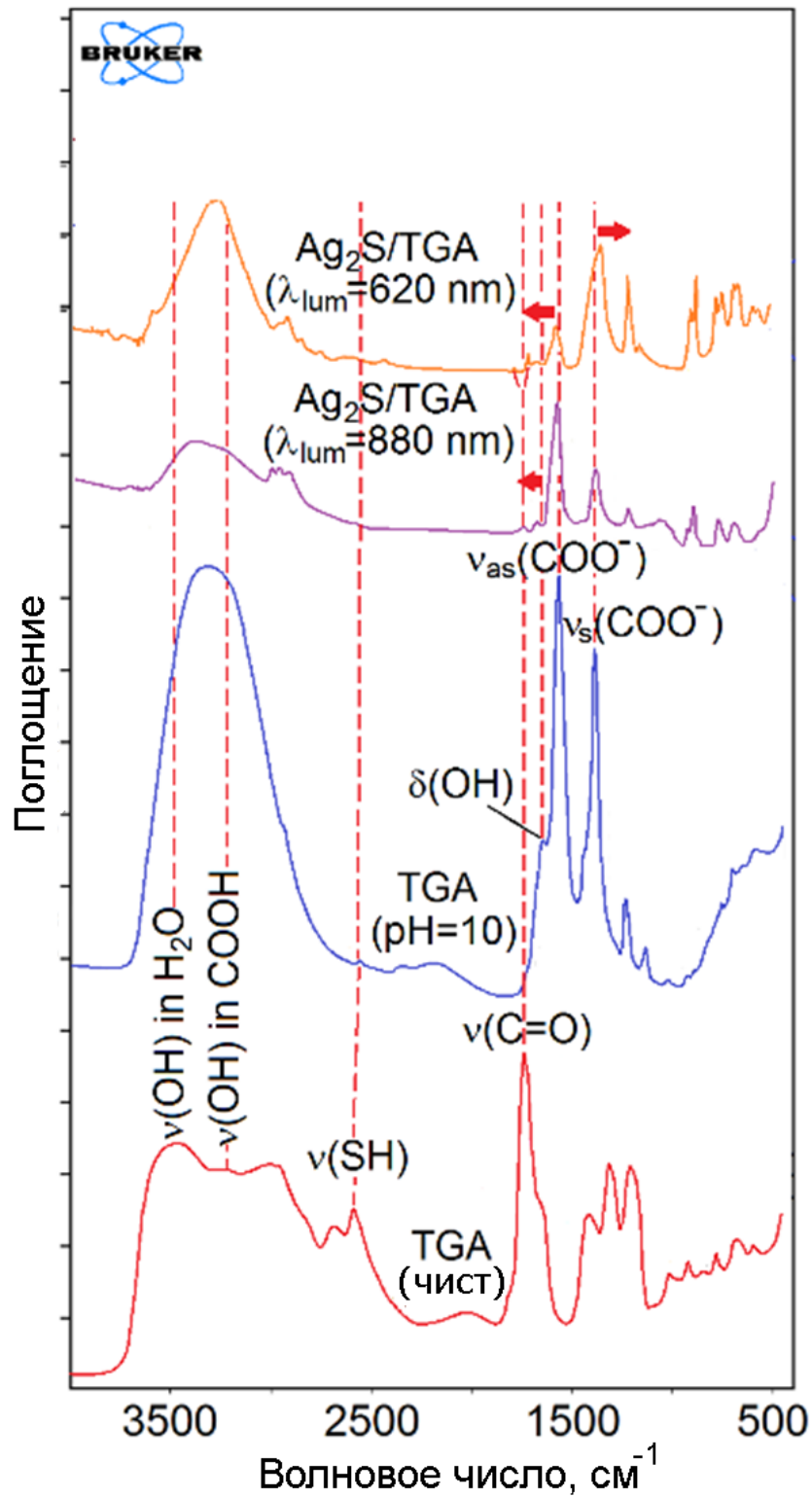


Рисунок 3.4 – ИК спектры поглощения молекул TGA, свободных в растворе и взаимодействующих с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с экситонной (620 нм) и рекомбинационной люминесценцией

На рисунке 3.4 даны также значения волновых чисел и их соответствующее отнесение к характеристическим частотам ИК спектров молекул TGA. В каждом из анализируемых ИК спектров поглощения образцов КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA отмечено исчезновение пика, соответствующего валентным колебаниям S-H группы TGA (2559 см<sup>-1</sup>), что указывает на возникновение взаимодействий между тиольной концевой группой TGA и оборванных связей интерфейсов нанокристаллов Ag<sub>2</sub>S [188-191, 203,204].

При пассивации КТ Ag<sub>2</sub>S молекулами TGA наблюдается появление пиков валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы (COO<sup>-</sup>) (1584 см<sup>-1</sup> и 1387 см<sup>-1</sup>, соответственно), что указывает на адсорбцию молекул TGA на интерфейсах Ag<sub>2</sub>S в ионной форме со свободной карбоксильной концевой группой COO<sup>-</sup> [188-191,203,204].

Для образцов КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA, синтезированного при соотношении прекурсоров в [AgNO<sub>3</sub>]:[TGA]:[Na<sub>2</sub>S] от 1:0.9:0, то есть в отсутствие Na<sub>2</sub>S, наблюдали существенный низкочастотный сдвиг пика валентных симметричных колебаний  $\nu^s(\text{COO}^-)$  от 1388 см<sup>-1</sup> к 1359 см<sup>-1</sup> и высокочастотный сдвиг пика валентных асимметричных колебаний  $\nu^{as}(\text{COO}^-)$  от 1567 см<sup>-1</sup> к 1579 см<sup>-1</sup>. Такие спектральные сдвиги свидетельствуют об участии функциональных групп COO<sup>-</sup> в межмолекулярных взаимодействиях с интерфейсами КТ Ag<sub>2</sub>S. Кроме того, отмечено изменение соотношения интенсивностей валентных асимметричных и симметричных колебаний COO<sup>-</sup> по сравнению со случаем свободных молекул TGA в растворе (рис. 3.4). Эта особенность вызвана изменением симметрии колебаний молекул TGA при адсорбции карбоксильными группами на твердофазной подложке и характерна для образования карбоксилатных комплексов с оборванными связями КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA [203].

При увеличении концентрации ионов [S<sup>2-</sup>] путем добавления Na<sub>2</sub>S при формировании КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA наблюдали слабый высокочастотный сдвиг на 7-10 см<sup>-1</sup> для пика валентных асимметричных колебаний  $\nu^{as}(\text{COO}^-)$  1567 см<sup>-1</sup> и низкочастотный на 3-5 см<sup>-1</sup> сдвиг частоты валентных симметричных колебаний  $\nu^s(\text{COO}^-)$  1388 см<sup>-1</sup>, вероятно, вызванный взаимодействием тиола с поверхностью КТ Ag<sub>2</sub>S. Соотношение интенсивностей пиков валентных асимметричных и

симметричных колебаний карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  в данном случае соответствует ситуации, когда карбоксильные концевые группы не закреплены к поверхности интерфейса КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [188-191,203,204].

Адсорбция молекул TGA на интерфейсах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  сопровождается возникновением пиков  $1788\text{ см}^{-1}$  и  $1724\text{ см}^{-1}$  (рис.3, 3 и 4) интенсивностью, меньшей, чем для  $\nu^{\text{as(s)}}(\text{COO}^-)$ . Для образцов с максимальной концентрацией  $[\text{S}^{2-}]$  при кристаллизации эти пики исчезают, и остается только пик при  $1743\text{ см}^{-1}$ . Присутствие этих пиков связано с колебаниями  $\nu^{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  функциональной группы  $\text{COOH}$  [194,204]. Возникновение подобных колебаний является также признаком взаимодействия TGA с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , при котором депротонирование тиольной группы сопровождается протонированием карбоксильной группы и возникновением Н-связи с интерфейсом КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Перенос протона подобного рода характерен для молекул TGA преимущественно в кислых средах [204]. В нашем случае, по-видимому, решающую роль играет заряд интерфейса КТ. Одновременно с этими пиками отмечены слабые пики  $2766\text{ см}^{-1}$ ,  $2620\text{ см}^{-1}$ , обусловленные составным колебанием, возникающим при взаимодействии валентных колебаний С-О ( $1294\text{ см}^{-1}$ ) и плоскостных деформационных колебаний  $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$  ( $1400\text{ см}^{-1}$ ). Их появление не характерно для TGA при  $\text{pH}=10$  и вызвано, по-видимому, спецификой адсорбции на КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Сложный характер этого пика подтвержден в [205, 206].

В каждом из анализируемых ИК спектров образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  отмечены изменения для полос валентных и деформационных колебаний связанных ОН-групп. Найдено, что с увеличением концентрации ионов  $[\text{S}^{2-}]$  при использовании  $\text{Na}_2\text{S}$  возникает высокочастотная особенность в области  $3350\text{-}3500\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.4), которая отнесена к ОН-группам молекул воды, расположенных вблизи молекул TGA и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  [188-191,203-205]. Эти ОН-группы способствуют формированию мостиков Н-связи, особенно при пассивации молекулами TGA интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  [207].

Это предположение подтверждается также высокочастотным сдвигом  $30\text{-}45\text{ см}^{-1}$  пика деформационных ОН колебаний  $1646\text{ см}^{-1}$  при пассивации интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  молекулами TGA. Такой сдвиг указывает на возникновение Н-связей



между поверхностью  $\text{Ag}_2\text{S}$ , функциональными группами  $\text{COOH}$  и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, полученные по ИК спектрам данные свидетельствуют о двух преимущественно реализующихся формах адсорбции молекул TGA на интерфейсах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис.3.5). В случае, когда КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  синтезировали без использования  $\text{Na}_2\text{S}$ , отмечена преимущественно адсорбция двумя функциональными группами (тиольной и карбоксильной). При использовании  $\text{Na}_2\text{S}$  в качестве дополнительного источника серы при кристаллизации  $\text{Ag}_2\text{S}$  адсорбция TGA преимущественно осуществляется тиольной группой и сопровождается ее депротонированием.

Важной особенностью, отмеченной для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , оказался невысокий квантовый выход ИК люминесценции. Он не превышал 0.2%. Одной из причин следует считать участие молекул воды во взаимодействии молекул TGA и интерфейсов КТ.

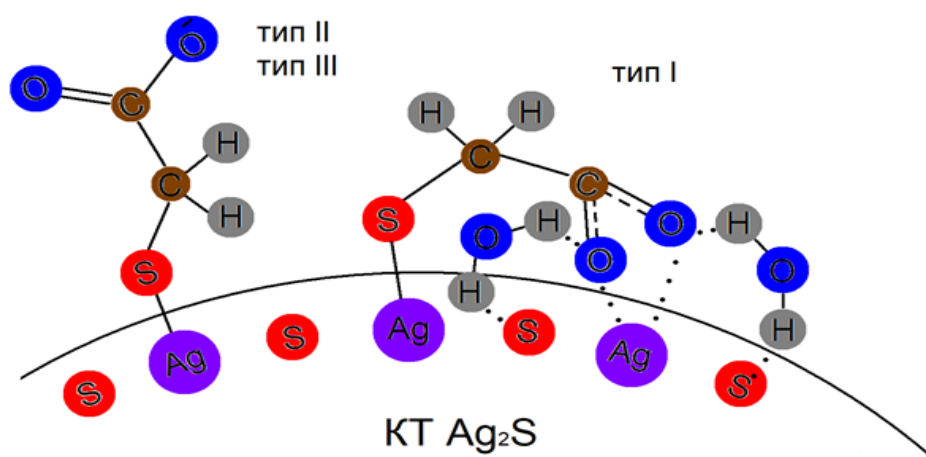


Рисунок 3.5 – Схемы пассивации молекулами TGA с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обладающих экситонной (620 нм, тип I) и рекомбинационной (660-1000, тип II и III) люминесценцией

Итак, представленные результаты исследований демонстрируют сильную зависимость условий синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  на их оптические свойства, их размерную зависимость. Показано, что изменяя соотношение прекурсоров  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$  – от 1:0.9:0 до 1:1:0.43 удаётся изменять размеры КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в пределах 1.7-3.2 нм.

Синтезированные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  при разных соотношениях прекурсоров, обладают принципиально отличающимися люминесцентными свойствами. Так для образцов, синтезированных без использования  $\text{Na}_2\text{S}$ , люминесценция наблюдается в видимой области. При соотношении концентраций  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$ , равном 1:1:0, образцы имеют экситонную люминесценцию с максимумом полосы люминесценции около 620 нм и полушириной менее 50 нм. При изменении соотношения концентрации  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$  в пределах от 1:0.9:0 до 1:1.1:0.43 возникает рекомбинационная ИК люминесценция на уровнях структурно-примесных дефектов. Максимумом полосы, этого свечения можно управлять на стадии синтеза КТ в пределах от 660 нм до 1000 нм. Полуширина каждой из наблюдаемых полос рекомбинационной люминесценции составляет 100 нм и более. Добавление  $\text{Na}_2\text{S}$  на стадии синтеза в реакционную смесь позволяет сместить полосы люминесценции в ИК область спектра от 880 нм до 1000 нм.

По ИК спектрам поглощения показано, что молекулы TGA адсорбируются на интерфейсах  $\text{Ag}_2\text{S}$  при максимальных концентрациях  $\text{Na}_2\text{S}$  преимущественно тиольной группой. При отсутствии в  $\text{Na}_2\text{S}$  в синтезе КТ присоединение к интерфейсам  $\text{Ag}_2\text{S}$  осуществляется двумя активными группами: тиольной, и карбоксильной.

Представленные данные демонстрируют ключевую роль избранного подхода к синтезу КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в формировании размерно-зависимых абсорбционных и люминесцентных свойств.

### **3.2 Спектральные проявления размерного эффекта в квантовых точках $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , синтезированных в воде [177]**

На рис. 3.6 приведены спектры оптического поглощения и люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , синтезированных в воде. Аналогично КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в спектрах оптического поглощения наблюдается широкая бесструктурная полоса со слабо выраженной особенностью, что связано с заметным разбросом КТ по размеру в образцах (30 и 35% соответственно). Положение особенности, соответствующей

наиболее вероятному переходу в экситонном поглощении оказалось равным 1.65 эВ и 1.98 эВ, соответственно, для образцов КТ, полученных в соотношении  $[\text{AgNO}_3]:[2\text{MPA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$ , равном 1:2:0.13 и 1:2:0.16.

Таким образом, незначительное изменение концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  существенно влияет на положение полосы экситонного поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ . При этом в обоих случаях край полосы оказался сдвинут в коротковолновую область относительно края фундаментального поглощения массивных кристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  на 0.56 эВ и 0.89 эВ. Данные теоретической оценки размеров КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  по величине размерного эффекта в оптическом поглощении, выполненные с помощью формулы  $Y. \text{Кауанита}$  (1.3), приведены в табл.3.3. Оказалось, что средний размер КТ изменяется в пределах 2.3-2.6 нм.

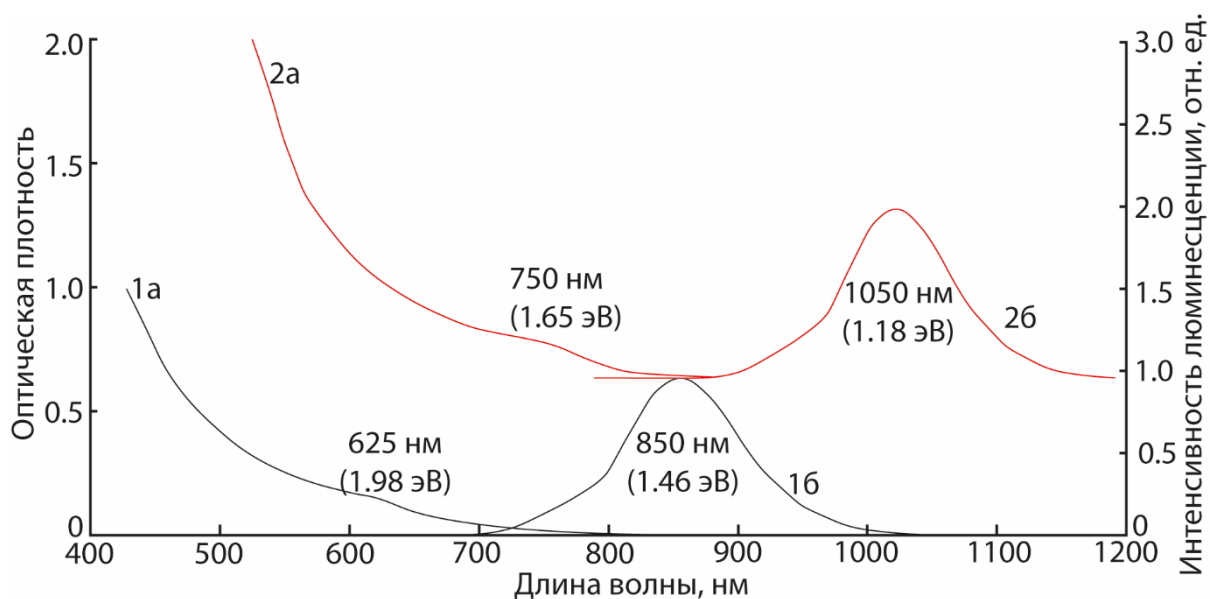


Рисунок 3.6 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде средним размером: 2.2 нм – 1, 2.6 нм – 2

В спектрах люминесценции наблюдаются полосы ИК рекомбинационной размерно-зависимой люминесценции со стоксовым сдвигом 0.4-0.5 эВ. У образца с большей концентрацией  $\text{Na}_2\text{S}$  спектр сдвинут дальше в ИК область к 1050 нм. Для образцов средним размером 2.2 нм максимум люминесценции находится в области 850 нм, в то время как для образцов  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  размером 1.9 нм наблюдался максимум люминесценции в области 880 нм. Аналогично, для

образца КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  размером 2.6 нм наблюдается максимум люминесценции в области 1050 нм, в то время как даже для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  размером 3.2 нм максимум люминесценции находился в области 1000 нм.

Таблица 3.3 – Результаты теоретической оценки размеров из спектров поглощения, и оценки путем анализа данных ПЭМ, положения максимума люминесценции и среднее время жизни люминесценции изученных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , синтезированных в воде

Образец	$\hbar\omega_{\text{abs}}$ , эВ	$d_{\text{ПЭМ}}$ , nm	$d_{\text{теор,НМ}}$	$\hbar\omega_{\text{lum}}$ , эВ	$\langle\tau\rangle$ , нс
$\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ водн. 0.13 $\text{Na}_2\text{S}$	1.98	2.2	2.3	1.46	18
$\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ водн 0.16 $\text{Na}_2\text{S}$	1.65	2.6	2.9	1.18	44

Поскольку используется единый подход к синтезу КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , а менялся только тип поверхностного лиганда, сделано предположение о существенном влиянии на положение максимума спектра люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  строения и свойств лигандов КТ. При этом закон затухания люминесценции для двух изученных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  также имеет сложный мультиэкспоненциальный характер, аналогично КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (рис. 3.7).

Аппроксимация экспериментальных кривых суммой четырех экспонент (см. выражения (3.3) и (3.4)) дала значения средних времен жизни люминесценции изученных образцов 18 и 44 нс. Важной особенностью, отмеченной как для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , так и для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , оказался невысокий квантовый выход ИК люминесценции. Он не превышал 0.17%. Эта закономерность также свидетельствует об общей причине тушения – наличии молекул эффективных тушителей люминесценции, непосредственно принимающих участие в пассивации интерфейсов, в частности молекул воды.

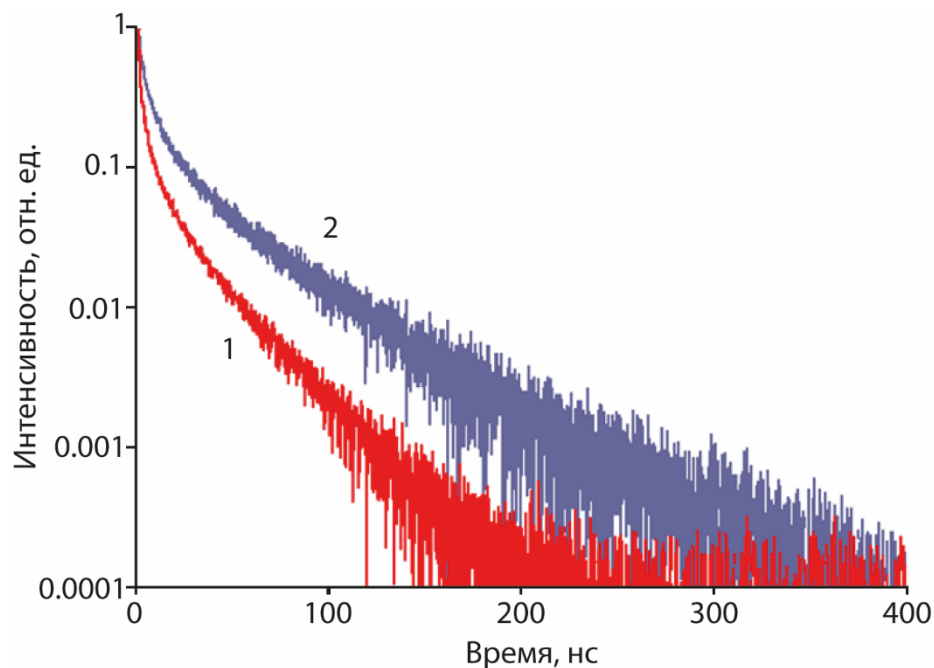


Рисунок 3.7 – Кривые затухания люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  средним размером 2.2 нм – 1, 2.6 нм – 2

### 3.3 Спектральные проявления размерного эффекта в оптическом поглощении и люминесценции квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$ [171]

Для образцов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$  установлены размерно-зависимые абсорбционные и люминесцентные свойства. В спектрах оптического поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{L cys}$  (40 минут ТО) наблюдается ярко выраженная особенность с максимумом в области 650 нм, которая обусловлена наиболее вероятным переходом в оптическом поглощении. Эта особенность оказывается сдвинутой на 0.8 эВ относительно края фундаментального поглощения массивных кристаллов сульфида серебра вследствие размерного эффекта. Следует обратить внимание на то, что обсуждаемая спектральная особенность наблюдается при дисперсии КТ по размеру, равной 15%. В процессе термообработки эта особенность размывается полностью для образца КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  (120 минут ТО) из-за выросшей дисперсии по размерам (с 15% до 40%). В этом случае наблюдается размывание экситонного пика при 650 нм в спектре оптического поглощения, а также увеличение оптической плотности по всему спектру, что согласно анализу ПЭМ изображений,

вызвано увеличением размеров частиц от 2.7 нм до 3.7 нм и их дисперсии в ансамбле от 15% до 40% (рис. 3.8).

Коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  обладают фотолюминесценцией, возбуждаемой из области экситонного поглощения (рис. 3.8). Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  (40 мин ТО) в спектре люминесценции обнаружена полоса с максимумом 750 нм. Выдерживание образцов при температуре  $90^\circ\text{C}$  способствует длинноволновому сдвигу полосы люминесценции к 775 нм и снижению ее интенсивности свечения и одновременному формированию полосы люминесценции с максимумом 930 нм и одновременному формированию полосы люминесценции с максимумом 930 нм (рис. 3.8). При дальнейшем выдерживании КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  при температуре  $90^\circ\text{C}$  остаётся одна полоса люминесценции с максимумом 940 нм.

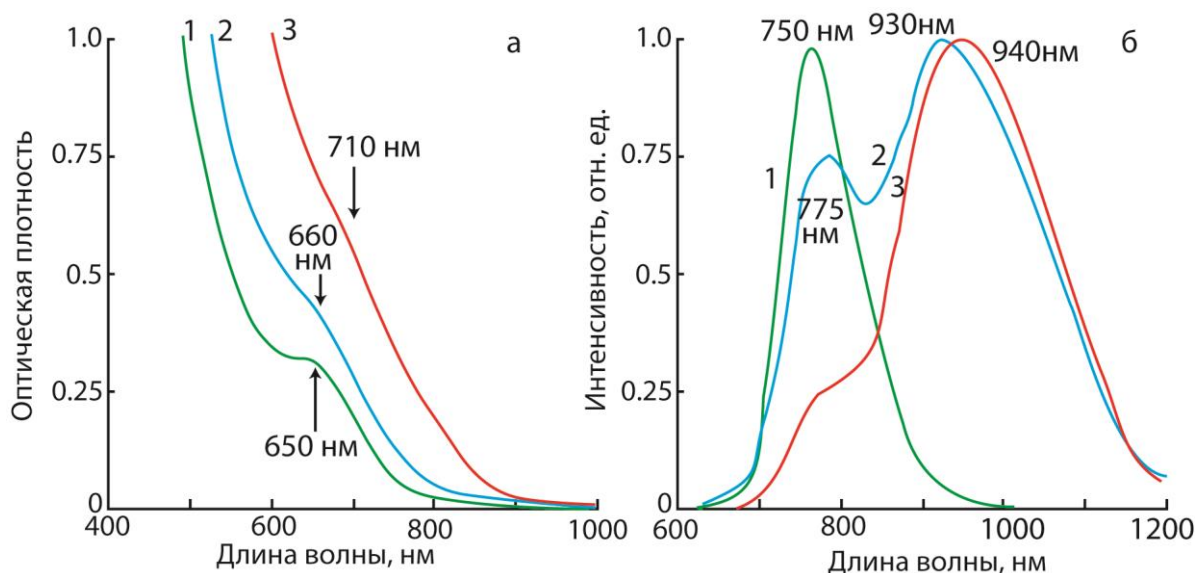


Рисунок 3.8 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-cys}$ : 40 мин. ТО – 1; 60 мин. ТО – 2; 120 мин. ТО – 3

Полученные люминесцентные свойства КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  находятся в хорошем согласии с данными ПЭМ. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  с временем термообработки 40 мин средний размер частиц составляет 2.5 нм. При этом в спектре люминесценции наблюдается одна полоса с максимумом в области 750 нм. Образец КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  (60 мин ТО) содержит нанокристаллы преимущественно двух размеров – 2.6 нм и 3.5 нм, а образец КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  (120 мин ТО) содержит нанокристаллы только одного среднего размера 3.7 нм. Таким образом, в образце КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys-2}$  полоса люминесценции в области 775 нм

может быть отнесена к КТ размером 2.6 нм, а полоса с максимумом 930 нм к КТ размером около 3.5 нм. Результаты оценки параметров КТ приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты теоретической оценки размеров из спектров поглощения, и данных ПЭМ, положения максимума полосы и квантовый выход люминесценции изученных ансамблей Ag<sub>2</sub>S/L-Cys

Образец	$\hbar\omega$ , эВ	$d_{\text{ПЭМ}}$ , нм	$d_{\text{теор}}$ , нм	$\hbar\omega_{\text{lum}}$ , эВ	QY, %
Ag <sub>2</sub> S/L-cys (40 мин ТО)	1.9	2.5	2.46	1.65	0.2
Ag <sub>2</sub> S/ L-cys (120 мин ТО)	1.74	3.7	2.7	1.31	0.03

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что для всех синтезированных образцов, кроме КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA (тип I) наблюдается рекомбинационная ИК люминесценция, размерная зависимость которой для КТ Ag<sub>2</sub>S/L-Cys отличается от наблюдавшихся в КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA и Ag<sub>2</sub>S/2MPA. Так, в образцах КТ Ag<sub>2</sub>S/L-cys после 40 минут термообработки средним размером 2.5 нм наблюдалась полоса люминесценции с максимумом в области 750 нм и стоксовым сдвигом 0.25 эВ. Образцы аналогичного размера имели максимумы люминесценции в области 900 нм и 934 нм (для образцов Ag<sub>2</sub>S/TGA размером 2.4 и 2.6 нм соответственно) и 1050 нм (для образцов Ag<sub>2</sub>S/2MPA размером 2.6 нм). В образце КТ Ag<sub>2</sub>S/L-cys после 120 мин термообработки наблюдалась рекомбинационная люминесценция с максимумом в области 940 нм для КТ размером 3.7 нм. При этом ближайший к нему по размеру образец (КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA (тип III, 3.2 нм) имел максимум люминесценции при 1000 нм. Сравнение полученных размерных зависимостей приведено на рис. 3.9. Таким образом, разработанные методики водного синтеза обеспечивают получение образцов КТ Ag<sub>2</sub>S средним размером от 1.7 до 3.7 нм, обладающих размерно-зависимой экситонной и рекомбинационной люминесценцией и квантовым выходом люминесценции порядка десятых долей процента.

Размерный эффект в рекомбинационной люминесценции КТ в большой степени определяется типом пассиватора, из чего можно сделать вывод о том, что

люминесцентные центры КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  расположены на интерфейсах и поверхностный лиганд оказывает на них сильное влияние. Слабый размерный эффект в люминесценции определяется механизмом рекомбинационной люминесценции (рис. 3.10).

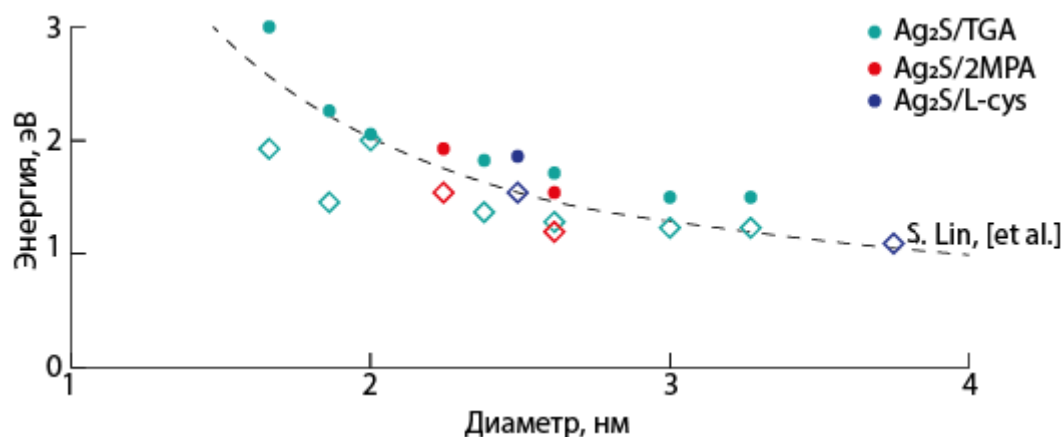


Рисунок 3.9 – Экспериментально полученные размерные зависимости в поглощении (круги) и люминесценции (ромбы) изученных образцов  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Пунктирной линией обозначена размерная зависимость ширины запрещенной зоны  $\text{Ag}_2\text{S}$  полученная в [140]

Если принять во внимание разницу эффективных масс электрона и дырки, то получается, что эффективная ширина запрещенной зоны для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в большей степени определяется размерным эффектом для состояний проводимости. При этом изменение энергии дырки оказывается в три раза меньше. Таким образом, разница энергий между уровнями размерного квантования состояний проводимости КТ и минимумом энергии в зоне проводимости массивного кристалла при уменьшении размера КТ будет увеличиваться быстрее, чем разница энергий между уровнями размерного квантования дырки и потолком валентной зоны массивного кристалла. Если влияние границ КТ на кристаллическую структуру незначительно, то расположение люминесцентного центра в запрещенной зоне не будет изменяться, либо будет изменяться крайне слабо. Так как излучательный переход совершается между уровнем люминесцентного центра и основным размерно-дырочным



состоянием, положение максимума люминесценции от размера КТ будет зависеть слабо.

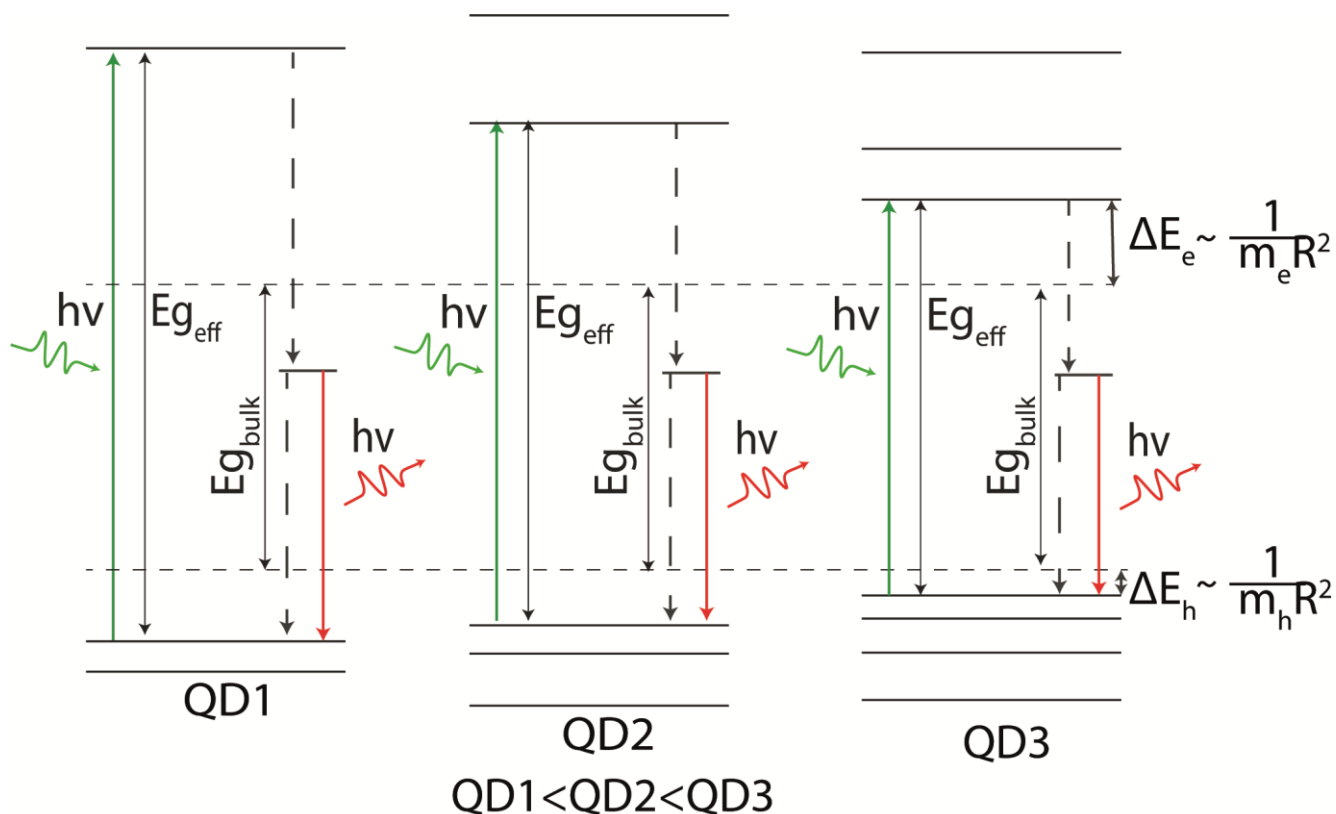


Рисунок 3.10 – Энергетическая схема КТ различных размеров

Отметим, что КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  схожего размера, стабилизированные желатиной и пассивированные молекулами тиогликолевой кислоты, обладают ИК люминесценцией в области 900-1200 нм, что указывает на высокую чувствительность люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  к типу пассивирующего агента и позволяет сделать заключение об интерфейсной природе центра люминесценции [86].

### 3.4 Фотоиндуцированное управление квантовым выходом люминесценции в квантовых точках $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , синтезированных в этиленгликоле [172]

В данном параграфе рассмотрим обнаруженный нами новый эффект фотоиндуцированного управления квантовым выходом люминесценции КТ

$\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , синтезированных в этиленгликоле (EG). В спектрах оптического поглощения свежеприготовленных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (EG), наблюдали широкую бесструктурную полосу с краем в области 450-470 нм (рис. 3.11, 1). Положение края поглощения на 1.5-1.6 эВ превышает ширину запрещенной зоны для массивных кристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной кристаллической решеткой (1.0 эВ) [140]. Наблюдаемая разница вызвана квантовым конфайнментом экситона в КТ. Отсутствие особенности в спектрах поглощения свежеприготовленных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , соответствующей основному экситонному переходу в КТ, вероятно, вызвано большой дисперсией нанокристаллов по размеру, которая по данным ПЭМ достигала 45%.

Воздействие на коллоидный раствор излучения с длиной волны 405 нм мощностью 100 мВт приводит к длинноволновому сдвигу края полосы оптического поглощения к 490-500 нм (экспонирование 10 часов), затем к 580-600 нм (экспонирование 20 часов) (рис. 3.11, 2,3). При этом характерной особенности не возникает. Однако, начиная с времени экспонирования в 40 часов, в спектре поглощения появляется характерная особенность в области около 700 нм (рис.3.11, 4), движения которой при дальнейшем экспонировании не происходит. При увеличении времени экспонирования до 60 и 80 часов увеличивалась оптическая плотность коллоидного раствора.

Выполненные с помощью (1.3) теоретические оценки (табл. 3.5) показали увеличение среднего размера КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  по мере экспонирования коллоидных растворов от 1.98 нм до 2.06 нм (10 часов), 2.46 нм (20 часов) и 2.76 нм (40-80 часов). Сделанное заключение подтверждено путем анализа ПЭМ изображений (рис. 3.12), который показал увеличение среднего размера КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  от 1.7 нм до 2.8 нм и уменьшение дисперсии по размеру с 45% до 30%, по мере увеличения времени экспонирования образцов. Таким образом, еще раз продемонстрировано, что основной причиной бесструктурной полосы поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  является большая дисперсия по размеру.

Для экспозиций, составляющих 40-80 часов, не наблюдали длинноволнового движения характерной особенности в спектре оптического поглощения. Аналогичный результат получен по данным ПЭМ.

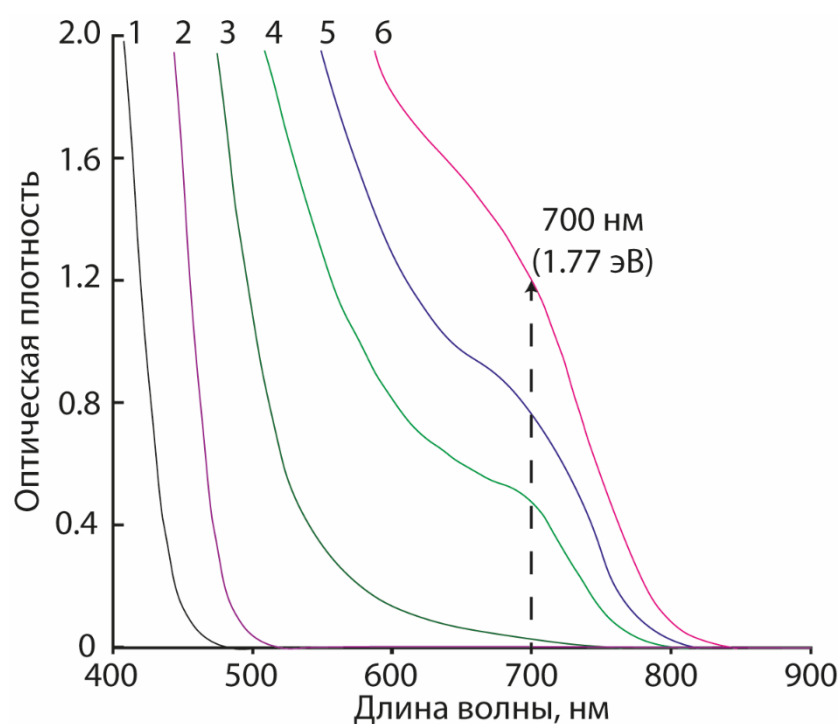


Рисунок 3.11 - Спектры оптического поглощения коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ , синтезированных в этиленгликоле, в зависимости от длительности воздействия излучения: 0 часов – 1, 10 часов – 2, 20 часов – 3, 40 часов – 4, 60 часов – 5, 80 часов – 6

Таблица 3.5 – Результаты теоретической оценки размеров из спектров поглощения, и данных ПЭМ, среднее время жизни и квантовый выход люминесценции образцов  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  тип EG

Образец	$\hbar\omega_{abs}$ , эВ	$d_{\text{ПЭМ}}$ , нм	$d_{\text{теор}}$ , нм
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPA}$ тип EG свежеприготовленные	2.7 (край поглощения)	1.7	1.98
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPA}$ тип EG 20 часов экспозиции	2.0 (край поглощения)	2.4	2.46
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPA}$ тип EG 50 часов экспозиции	1.77	2.9	2.76
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPA}$ тип EG 60 часов экспозиции	1.77	2.9	2.76
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPA}$ тип EG 80 часов экспозиции	1.77	2.9	2.76

Увеличение при этом оптической плотности на длине волны 700 нм и изменение её формы свидетельствуют о насыщении процесса увеличения размера КТ и ростом концентрации КТ одного размера.

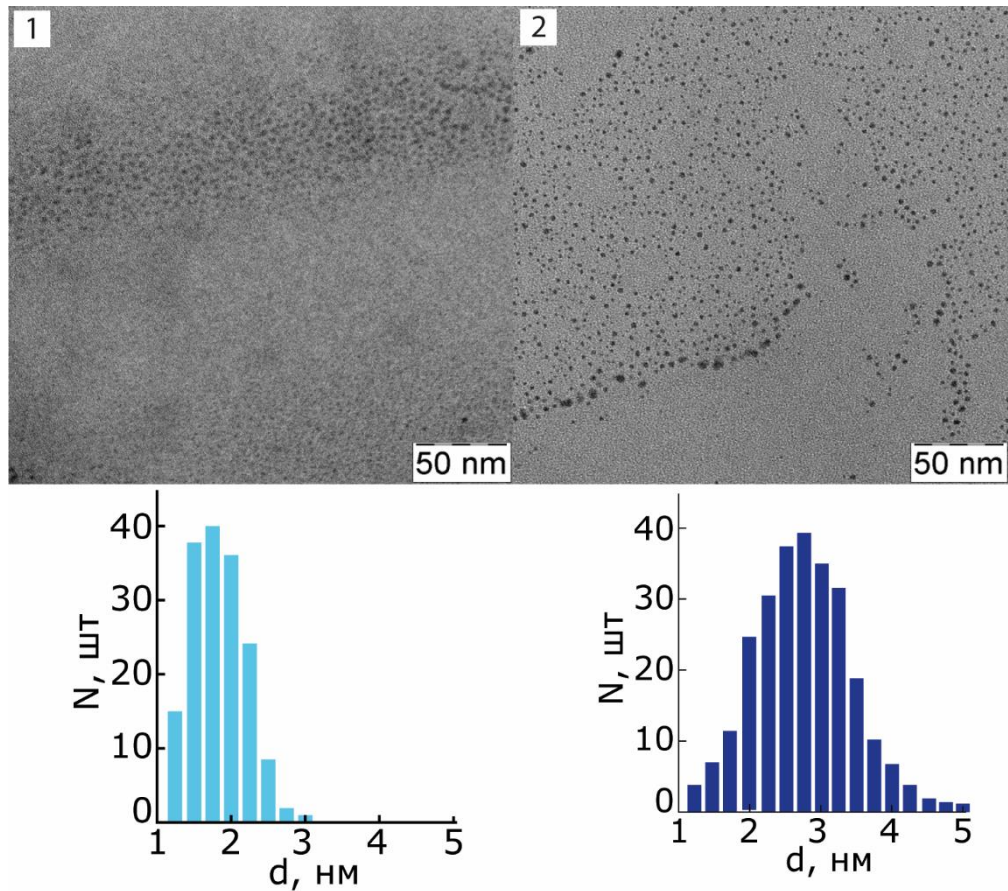


Рисунок 3.12 – ПЭМ-изображения и гистограммы распределения по размерам коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с различным временем воздействия излучения: 0 часов – 1; 50 часов – 2

Наиболее важные изменения найдены для люминесценции. В ходе выполнения данной работы впервые было осуществлено фотоиндуцированное управление квантовым выходом люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . На рисунке 3.13 представлены спектры люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , записанные в области 600-1000 нм для образцов с различным временем воздействия лазерного излучения.

Люминесценция у свежеприготовленных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (EG) отсутствует. При воздействии излучения с длиной волны 405 нм, мощностью 100 мВт

наблюдали фотоиндуцированный рост интенсивности в полосе рекомбинационной люминесценции с максимумом в области 800 нм.

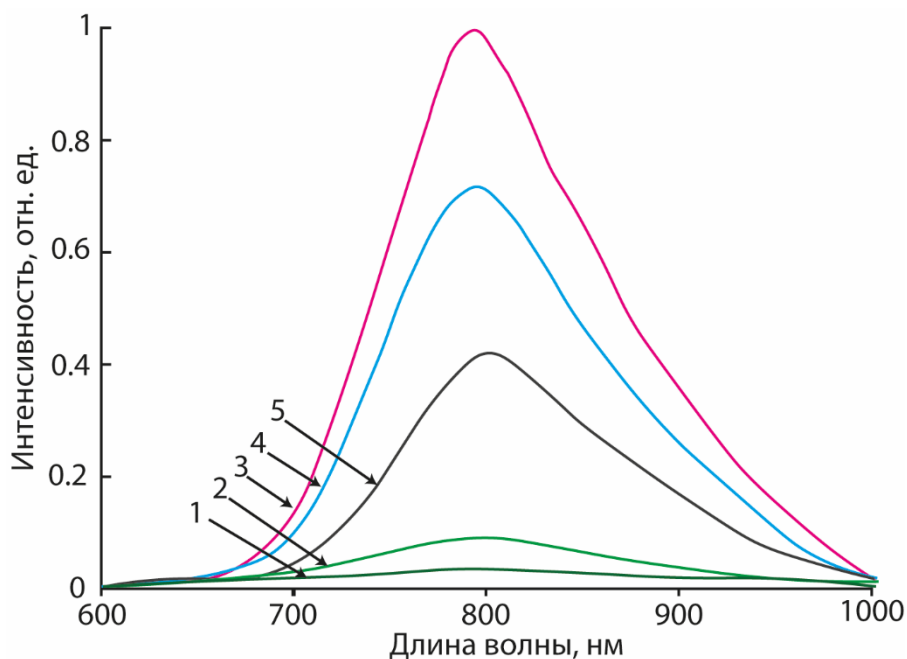


Рисунок 3.13 - Спектры фотолюминесценции возбуждаемой излучением с длиной волны 462 нм образцов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ , синтезированных в этиленгликоле, в зависимости от времени воздействия излучения с длиной волны 405 нм, мощностью 200 мВт: 10 часов - 1, 20 часов – 2, 40 часов – 3, 60 часов – 4, 80 часов – 5

По мере роста времени экспозиции коллоидных растворов не происходит существенного сдвига максимума полосы люминесценции или изменения её полуширины. Результаты измерения квантового выхода люминесценции образцов (рис. 3.14) показывают несоответствие изменения квантового выхода и интенсивности люминесценции КТ, что, очевидно, вызвано изменением оптической плотности КТ в процессе роста. Напомним, что одновременно с ростом квантового выхода люминесценции в спектре оптического поглощения появляется особенность в области 700 нм и уменьшается дисперсия КТ по размеру с 45% до 25%. В полосе рекомбинационной люминесценции наблюдалось увеличение квантового выхода люминесценции, достигшее максимума в 7.9% после 50 часов экспонирования. Следует отметить, что максимально достижимое

значение квантового выхода люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ , синтезированных в воде, не превышало 0.2%.

Дальнейшее увеличение времени экспонирования коллоидных растворов приводит к снижению квантового выхода люминесценции до 1.6%. После 80 часов экспонирования КТ изменения размеров ансамбля и изменения в спектрах поглощения и люминесценции КТ прекращаются.

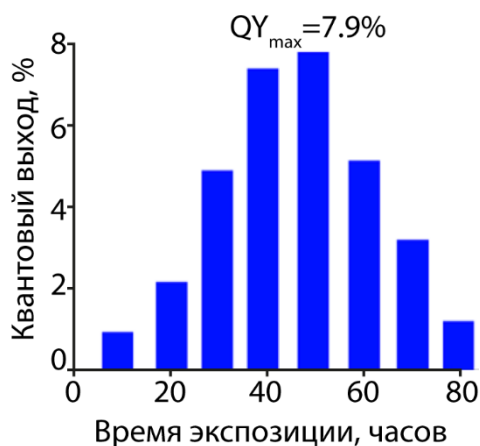


Рисунок 3.14 – Диаграмма изменения квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ , синтезированных в этиленгликоле по мере их облучения

Для установления причин наблюдаемой немонотонной зависимости квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  от времени экспонирования коллоидного раствора анализировали кривые затухания люминесценции исследуемых образцов. На рис. 3.15 приведены кривые затухания люминесценции полученных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  тип EG в зависимости от времени экспонирования.

Для всех исследуемых образцов кривые затухания люминесценции имели сложный мультиэкспоненциальный закон и различную скорость затухания люминесценции. Для описания кривых затухания люминесценции использовали сумму экспонент. Высокой достоверности аппроксимации удалось достичь, используя сумму 3-х экспонент:

$$I = \sum_{i=1}^3 a_i \cdot \exp(-t/\tau_i), \quad (3.5)$$

$$\langle \tau \rangle = \sum_{i=1}^3 a_i \tau_i / \sum_{i=1}^3 a_i, \quad (3.6)$$

где  $a_i$  и  $\tau_i$  – амплитуда и постоянная времени  $i$ -той компоненты,  $\langle \tau \rangle$  – среднее время жизни люминесценции. Величины  $\langle \tau \rangle$  и  $QY$  люминесценции КТ  $Ag_2S$  позволяют определить константы скорости излучательной рекомбинации:

$$QY = k_r \cdot \langle \tau \rangle, \quad (3.7)$$

Константа безызлучательной рекомбинации  $k_{nr}$  будет:

$$k_{nr} = k_r \left( \frac{1 - QY}{QY} \right), \quad (3.8)$$

Результаты определения времен жизни и констант скорости рекомбинации приведены в табл. 3.6. Как и в случае КТ  $Ag_2S$ , синтезированных в воде, наблюдаются немонотонные законы затухания. Средние времена жизни составили 60, 190 и 102 нс для образцов КТ после 20, 40 и 60 часов экспонирования соответственно.

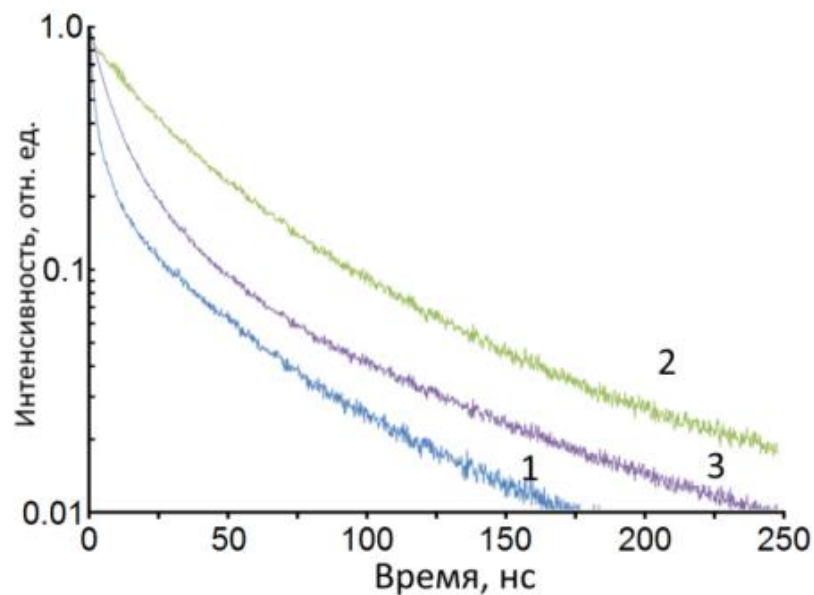


Рисунок 3.15 – Кривые затухания люминесценции образцов КТ  $Ag_2S/2MPA$  в зависимости от времени фотоэкспонирования: 20 часов – 1; 40 часов – 2; 60 часов

– 3

В процессе экспонирования наблюдали рост среднего времени жизни люминесценции до 60 и 190 нс, по мере увеличения квантового выхода люминесценции до 7.9%. Затем время жизни люминесценции снижалось до 102 нс по мере снижения квантового выхода люминесценции до 5.5%. Таким образом, в процессе начального фотоиндуцированного роста наблюдается увеличение

константы излучательной рекомбинации с  $3.1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  до  $4.05 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  и уменьшение константы безызлучательной рекомбинации с  $1.6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  до  $4.86 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

Замедление затухания люминесценции при одновременном увеличении ее квантового выхода, наоборот, является проявлением пассивации интерфейсных дефектов. При наличии вблизи интерфейсных дефектов (адсорбированных атомов и малоатомных кластеров серебра) молекулы 2-МРА, последние могут взаимодействовать с адатомами серебра и преобразовывать их в сульфид серебра. Этот процесс будет приводить к увеличению интенсивности люминесценции и квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$ . Вероятным механизмом пассивации структурных дефектов является сульфидизация межузельных ионов серебра, одного из основных типов дефектов в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [142-145] или разрушение малоатомных кластеров серебра [66]. Таким образом, воздействие излучения обеспечивает не только фотоиндуцированный рост КТ, но и образование кристаллов с уменьшенной концентрацией дефектов.

Таблица 3.6 – Среднее время жизни люминесценции, квантовый выход люминесценции и константы рекомбинации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$  тип EG в зависимости от времени фотоэкспонирования

Образец	QY, %	$\langle \tau \rangle$ , нс	$k_r, \text{с}^{-1}$	$k_{nr}, \text{с}^{-1}$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{МРА}$ тип EG 20 часов экспозиции	1.9	60	$3.1 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{МРА}$ тип EG 40 часов экспозиции	7.9	190	$4.05 \cdot 10^5$	$4.86 \cdot 10^6$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{МРА}$ тип EG 60 часов экспозиции	5.5	102	$5.4 \cdot 10^5$	$9.11 \cdot 10^6$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{МРА}$ тип EG 80 часов экспозиции	1.6	58	$2.76 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^7$

На второй стадии роста увеличение константы излучательной рекомбинации продолжается (с  $4.05 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  до  $5.4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ), но в то же время увеличивается в два раза константа безызлучательной рекомбинации (с  $4.86 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$



<sup>1</sup>до  $9.11 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ) и происходит снижение квантового выхода люминесценции. Эта закономерность указывает на возможную фотодеструкцию кристалла или разрушение пассивирующего слоя 2МРА. Ещё одним вероятным каналом оттока энергии является формирование большого количества кластеров серебра вследствие фотокаталитических реакций в  $\text{Ag}_2\text{S}$  (подобное наблюдалось в [66]).

Итак, ускорение затухания люминесценции при уменьшении квантового выхода люминесценции указывает на формирование каналов тушения люминесценции за счет фотолиза нанокристаллов, либо за счет разрушения пассивирующего слоя из 2МРА. Вероятен безызлучательный резонансный перенос энергии от центров ИК люминесценции в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$  к центрам тушения, возникающим при экспонировании образцов. По-видимому, существенную роль в этом случае играет фотолиз нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Следует отметить, что фотохимическое разложение нанокристаллов сульфида серебра известно [66]. В работе [81] наблюдали восстановление наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в коллоидном растворе до наночастиц  $\text{Ag}$  и/или образование гибридных структур  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  при воздействии солнечного света и УФ излучения.

Вероятно также участие в обсуждаемом процессе компонентов синтеза КТ. Чтобы подтвердить данное предположение, образец с наибольшим квантовым выходом (время экспонирования 40 часов, квантовый выход 7.9 %) был подвергнут очистке от продуктов реакции, для чего образец подвергался диализу через мембрану из регенерированной целлюлозы (схема эксперимента на рис. 3.16). Размер пор составлял 5-6 нм. В процессе диализа коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-МРА}$  (EG) помещали в мешочек из регенерированной целлюлозы, который помещался в емкость с дистиллированной водой. При этом за счет большого гидродинамического радиуса КТ, ввиду наличия оболочки пассиватора, кристаллы больших размеров не проникали через стенки мембраны. Таким образом, была достигнута как цель очистки раствора от продуктов реакции, так и повышение монодисперсности КТ за счет потерь малоразмерной фракции КТ в процессе диализа. Подвергнутые диализу образцы стабильны при хранении и сохраняют свои оптические свойства в течении длительного срока (от нескольких месяцев до года).

Оказалось, что очистка образца привела к появлению ярко выраженного максимума в спектре оптического поглощения на месте наблюдаемой в исходных коллоидных растворах спектральной особенности (рис. 3.17). Положение максимума оказалось смещено к 721 нм, что соответствует энергии перехода 1.72 эВ. Снижение оптической плотности и уменьшение энергии основного оптического перехода в поглощении, вызвано снижением концентрации КТ в коллоидном растворе, уменьшением дисперсии по размеру и некоторым увеличением среднего размера КТ за счет потери кристаллов малых размеров при диализе. ПЭМ-изображения диализированных образцов (рис. 3.19) показали уменьшение доли КТ малых размеров (до 2.5 нм). Таким образом, приводимые данные подтверждают предположение о том, что гидродинамический радиус мелких КТ из ансамбля позволяет им диффундировать через поры мембраны. Этот прием приводит к повышению монодисперсности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (EG) при диализе.

В спектре люминесценции (рис. 3.18) при диализе происходит снижение интенсивности люминесценции образца, а также наблюдается сдвиг максимума люминесценции в длинноволновую область на 21 нм. Однако квантовый выход люминесценции при диализе образца не изменился. Отметим, что при диализе образца происходит не только удаление побочных продуктов реакции, но также и замена растворителя КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с этиленгликоля на воду. Наблюдаемые изменения спектральных свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (EG) обусловлены уменьшением концентрации маленьких нанокристаллов в образце при диализе.

Заметим также, что при экспонировании диализированного образца спектры поглощения не изменялись, в отличие от случая фотоиндуцированного роста неочищенного образца. Этот факт свидетельствует о том, что рост КТ, происходивший до диализа, полностью прекращается после него. Таким образом, диализ коллоидных КТ позволяет добиться нескольких преимуществ. Появляется возможность замены этиленгликоля на воду, без падения квантового выхода люминесценции, очистки раствора от побочных продуктов реакции.

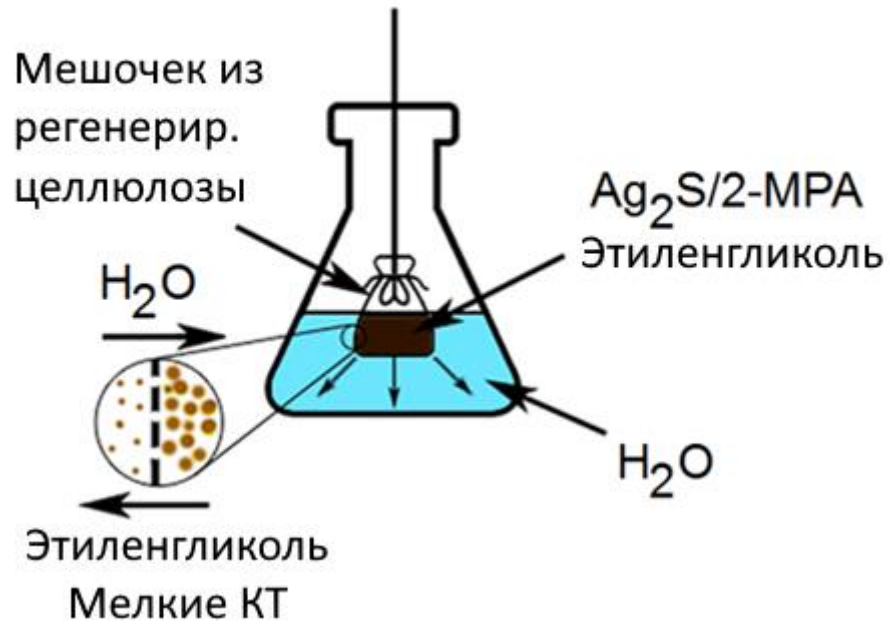


Рисунок 3.16 – Схема очистки коллоидного раствора КТ  $Ag_2S/2MPA$  через диализную мембрану из регенерированной целлюлозы

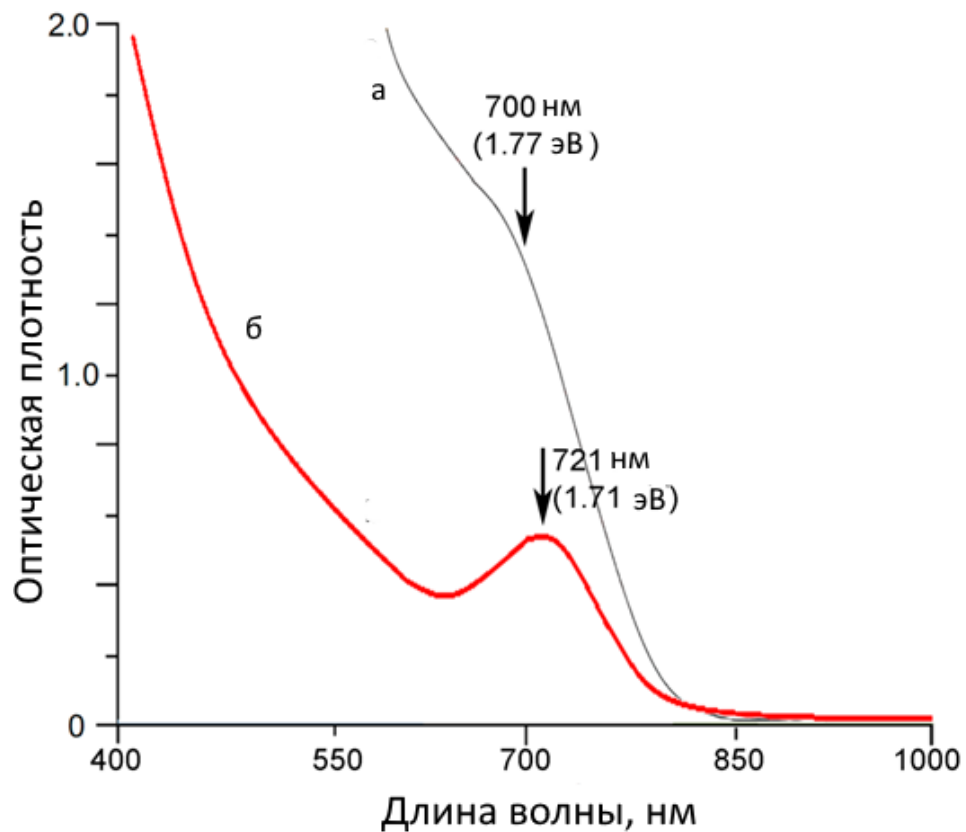


Рисунок 3.17 – Спектр поглощения образца КТ  $Ag_2S$  с квантовым выходом 8% (после 50 часов воздействия излучения): до диализа – а; после диализа – б

При этом имеет место полная остановка процесса роста при достижении требуемых спектральных свойств и повышение монодисперсности КТ. Полученные спектральные данные согласуются с анализом ПЭМ-изображений (рис. 3.19).

Представленные результаты демонстрируют возможность управления квантовым выходом люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в процессе фотоиндуцированного синтеза этиленгликоле. Показано, что воздействие излучения приводит к росту и улучшению монодисперсности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а также к увеличению их квантового выхода люминесценции до 8%. Синтезированные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обладают люминесцентными свойствами, имеют максимум люминесценции на длине волны 800 нм, попадающий в первое терапевтическое окно прозрачности биологических тканей, и большое среднее время жизни люминесценции.

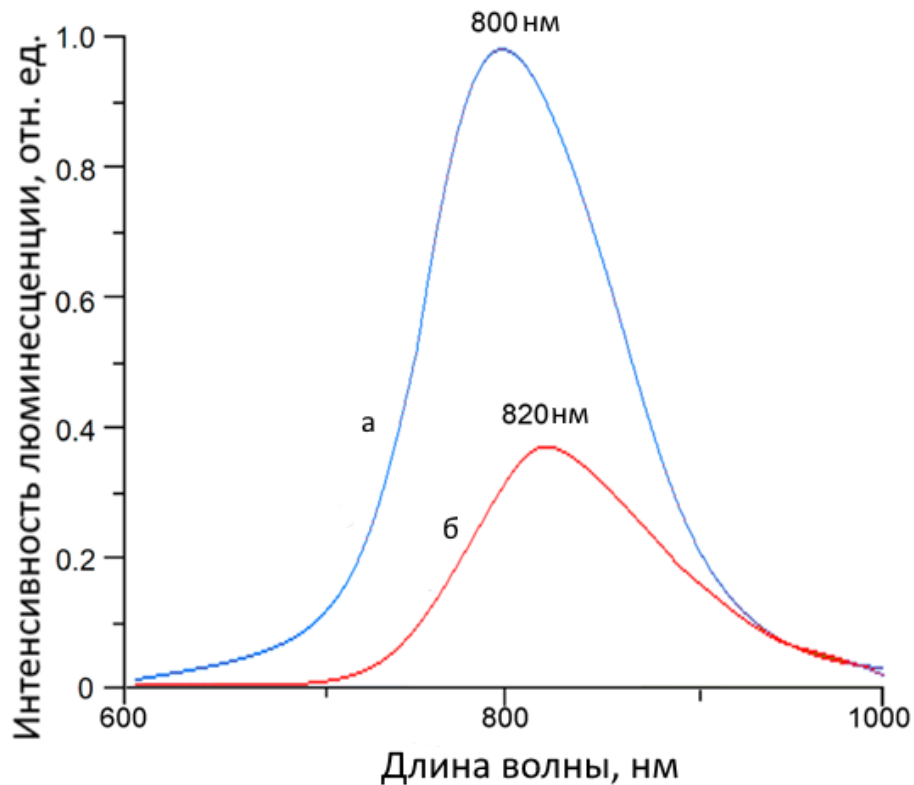


Рисунок 3.18 – Спектр фотолюминесценции возбуждаемой излучением с длиной волны 462 нм образца КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с квантовым выходом 8% (после 50 часов воздействия излучения): до диализа – а; после диализа – б

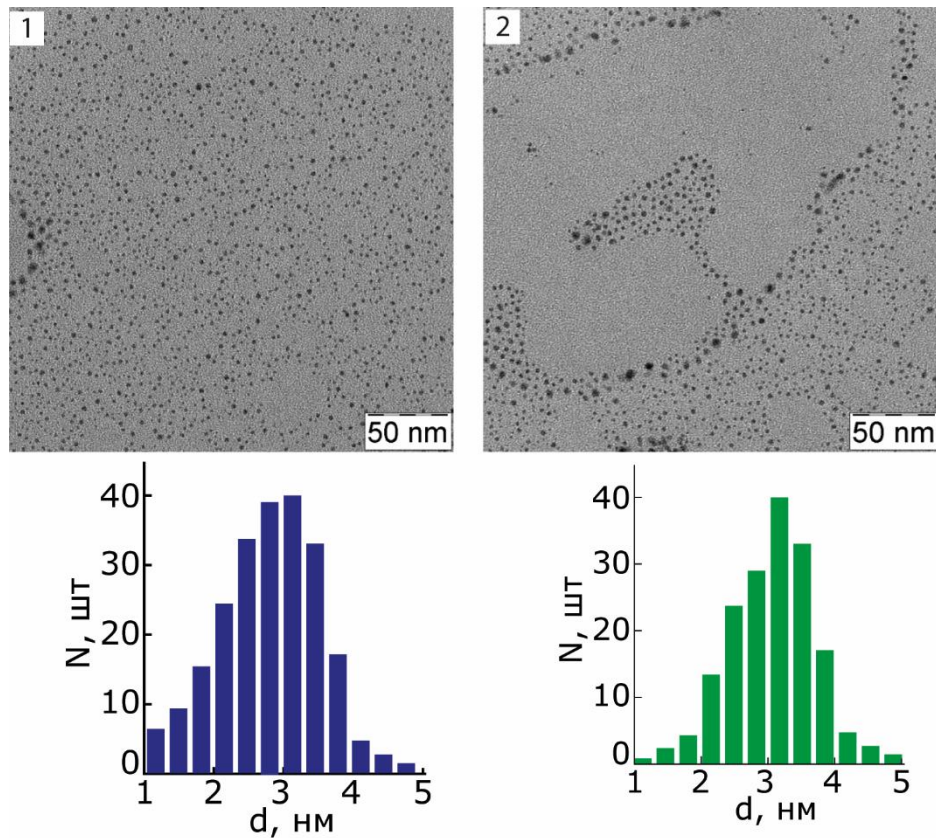


Рисунок 3.19 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в образце с квантовым выходом 8% (после 50 часов воздействия излучения):  
до диализа – 1; после диализа – 2

По данным, полученным методом время-коррелированного однофотонного счета, показано, что рост квантового выхода люминесценции КТ сопровождается увеличением среднего времени жизни люминесценции, что интерпретировано как формирование под воздействием излучения устойчивых центров излучательной рекомбинации. Применение диализа для очистки КТ от продуктов реакции не привело к изменению квантового выхода их люминесценции, но позволяет полностью остановить рост КТ. Таким образом, разработан удобный метод управления квантовым выходом и монодисперсностью КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , обеспечивающим достижение высокого времени жизни люминесценции до 190 нс и заметного квантового выхода люминесценции.

### Выводы к 3 главе:

1. Экспериментально установлен размерный эффект в спектрах рекомбинационной ИК люминесценции для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных с использованием поверхностных лигандов тиолового ряда и показано, что:

а) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  наблюдается сдвиг максимума полосы люминесценции от 1000 нм к 660 нм при уменьшении размера нанокристаллов от 3.2 нм к 1.7 нм.

б) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (в воде) максимумы люминесценции расположены при 850 нм и 1050 нм для ансамблей КТ средними размерами 2.2 и 2.6 нм соответственно;

в) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (в этиленгликоле) максимум люминесценции расположен при 800 нм для ансамблей КТ средними размерами 2.9 нм;

д) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$  максимумы люминесценции расположены при 750 нм и 940 нм для ансамблей КТ размерами 2.5 нм, 3.7 нм, соответственно.

2. Разработанные методики водного синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с использованием для пассивации молекул кислот тиолового ряда позволяют синтезировать образцы КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с размерно-зависимыми оптическими свойствами, обладающие как экситонной, так и рекомбинационной люминесценцией.

3. Повышение монодисперсности коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  до 25% и менее обеспечивает возникновение в спектре оптического поглощения характерной для КТ особенности (перегиба) или максимума, обусловленного основным наиболее вероятным экситонным переходом.

4. Анализ размерного эффекта для ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  показал, что свечение возникает в результате излучательной рекомбинации электронов, локализованных на уровнях центров люминесценции с дырками, возникающими при фотовозбуждении КТ.

5. Положение максимумов полос ИК рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  зависит от размера нанокристаллов и типа используемого пассиватора, а центры локализованы вблизи интерфейсов нанокристаллов.

6. Установлена возможность управления квантовым выходом ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в пределах от 0.07 % до 7.9 %, а также временем жизни люминесценции в пределах от 1 с до 77 нс на стадии их синтеза.

7. Впервые реализовано фотоиндуцированное управление квантовым выходом люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  /2-МРА (в этиленгликоле). Рост квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ /2-МРА (этиленгликоль) до 7.9% при воздействии на коллоидный раствор излучения с длиной волны 405 нм и мощностью 40 мВт, сопровождающийся увеличением среднего времени жизни люминесценции от 60 нс до 190 нс, обусловлен фотоиндуцированной докристаллизацией и снижением концентрации интерфейсных дефектов.

## ГЛАВА 4. УПРАВЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$ ЗА СЧЕТ ФОРМИРОВАНИЯ ОБОЛОЧЕК ИЗ $\text{ZnS}$ И $\text{SiO}_2$

Как уже отмечалось в главе 1, разработка принципов управления параметрами люминесценции полупроводниковых коллоидных КТ актуальна с точки зрения решения широкого спектра приложений в области квантовой сенсорики, биомедицинских технологий, инженерии и оптоэлектроники. Управление характеристиками размерно-зависимой ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  особенно интересно в силу их низких водорастворимости и токсичности. Существенная нестехиометрия сульфида серебра негативно сказывается на механизме и квантовом выходе люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Как подтверждено в главе 3, рекомбинационная люминесценция КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет интерфейсную природу. Поэтому формирование структур core/shell на их основе является эффективным способом повышения квантового выхода. Чаще всего отмечается, что формирование оболочки приводит к росту квантового выхода люминесценции. Однако глубокое рассмотрение фотофизических процессов в КТ, обеспечивающих их люминесцентные свойства, а также анализ влияния на люминесцентные параметры формирующихся оболочек отсутствует. Предполагается также, что на люминесцентные свойства КТ влияет тип оболочки. В этом случае решающую роль играет соотношение взаимного расположения энергетических состояний ядра и оболочки. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  такое рассмотрение не выполнено. Таким образом, фундаментальная проблема управления параметрами люминесценции КТ на стадии синтеза core/shell систем остаётся нерешенной. Материалы, представленные в данной главе, частично восполняют этот пробел и демонстрируют закономерности изменения люминесцентных свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолевой и 2-меркаптопропионовой кислотой, при формировании диэлектрических оболочек из  $\text{ZnS}$  и  $\text{SiO}_2$ .



#### 4.1 Люминесценция core/shell квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ , пассивированных меркаптокислотами [176]

Прежде всего, рассмотрим, как формирование оболочек из  $\text{ZnS}$  влияет на спектры оптического поглощения исследуемых образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (вода) и  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (EG). Для всех образцов наблюдали характерные для полупроводниковых КТ широкие спектры поглощения с выраженными особенностями, обусловленными поглощением в основном состоянии экситона (рис. 4.1). Для всех образцов полосы экситонного поглощения были сильно сдвинуты в синюю область относительно края поглощения массивного кристалла  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной решеткой ( $E_g^{bulk} = 1.0$  эВ [140]). Наблюдаемое различие вызвано квантовым ограничением в спектрах оптического поглощения КТ.

В результате формирования оболочки  $\text{ZnS}$  наблюдается длинноволновый сдвиг полосы экситонного поглощения на 0.03 эВ в случае формирования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  (EG) и на 0.07 эВ - в случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  (вода). Это является спектральным проявлением формирования оболочки. Длинноволновый сдвиг обусловлен частичным проникновением волновой функции носителей заряда в оболочку и уменьшением энергии уровней размерного квантования в КТ.

Наблюдаемые в спектрах поглощения особенности позволяют произвести теоретическую оценку размеров КТ и сравнить её с данными ПЭМ. Следует отметить, что анализ ПЭМ изображений свидетельствует об увеличении среднего размера КТ на 0.7-1.0 нм при формировании  $\text{ZnS}$  оболочки (табл. 4.1). При этом размеры, оцененные из спектров поглощения, соответствуют ядру  $\text{Ag}_2\text{S}$  и изменяются незначительно в пределах 10 % (табл. 4.1). Поскольку поглощение КТ ядро/оболочка определяется размером кристаллического ядра, расхождение между оцененным и наблюдаемым размером указывает на наличие оболочки  $\text{ZnS}$ .

Таким образом, обсуждаемые закономерности в данных ПЭМ находятся в согласии с поведением спектров оптического поглощения и указывают на формирование core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  (EG) и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  (вода).

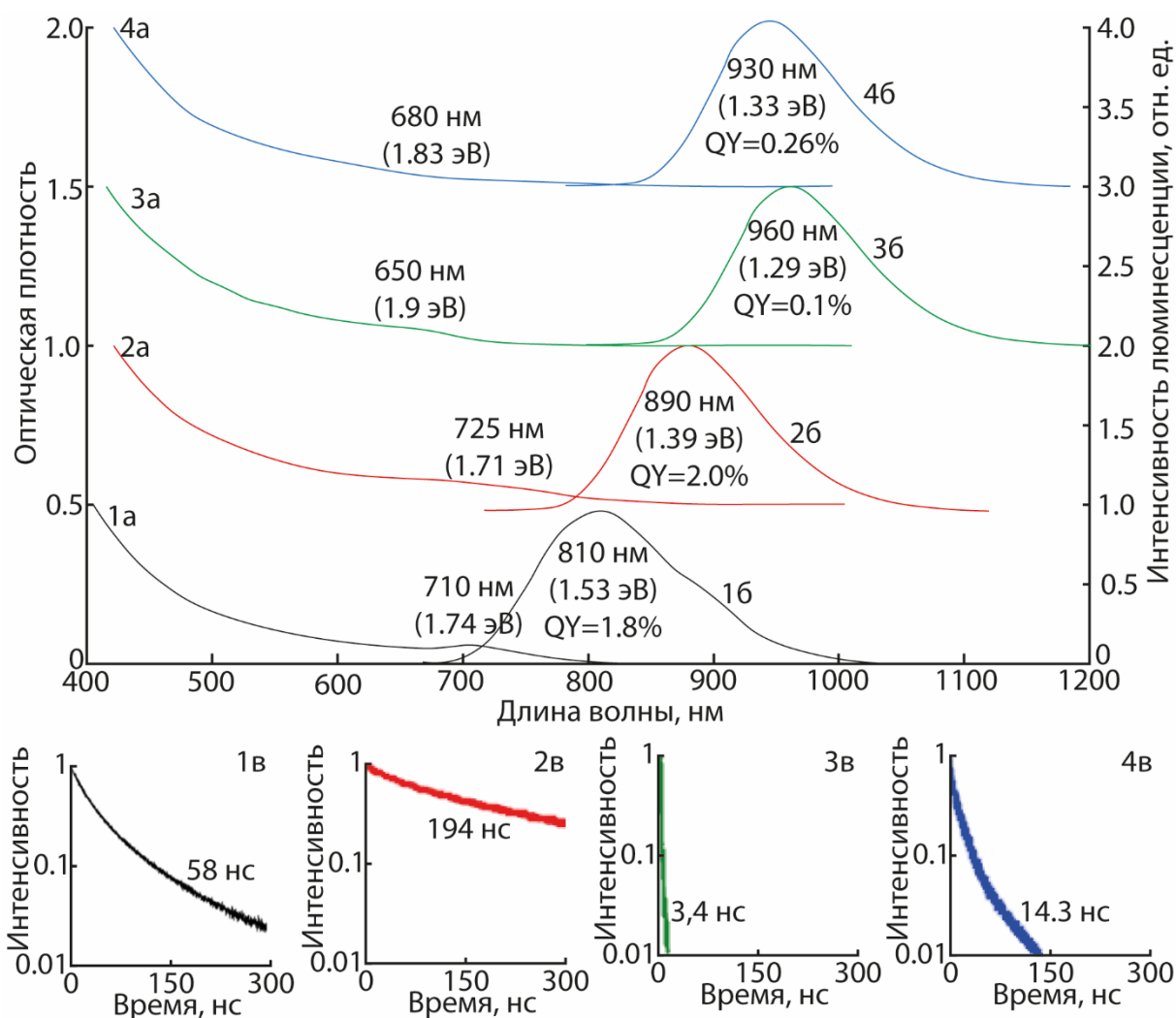


Рисунок 4.1 – Спектры оптического поглощения (а), люминесценции (б) и кинетика затухания люминесценции (в) образцов КТ:  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  (EG) – 1;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  (EG) – 2;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (2.5 нм, вода) – 3;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  (вода) – 4

Таблица 4.1 – Результаты теоретической оценки размеров КТ и анализа ПЭМ изображений

Образец	$\hbar\omega_{abs}$ , эВ	$d_{ПЭМ}$ , нм	$d_{теор}$ , нм	$\hbar\omega_{lum}$ , эВ
$\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ (EG)	1.74 эВ	2.8	2.7	1.53
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$ (EG)	1.71 эВ	3.5	2.8	1.39
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.5 нм, вода)	1.9 эВ	2.5	2.4	1.29
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ (вода)	1.83 эВ	3.5	2.7	1.33

При формировании оболочки (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  (EG)) наблюдался длинноволновой сдвиг максимума люминесценции от 810 нм к 890 нм и

одновременно с ним увеличение стоксова сдвига до 0.32 эВ (рис. 4.1). Такое поведение спектра люминесценции также является спектральным проявлением формирования оболочки и обусловлено частичным проникновением волновой функции носителей заряда в оболочку. Квантовый выход люминесценции при формировании оболочки КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  (EG) увеличился в 2.6 раза, что также сопровождалось значительным увеличением среднего времени жизни люминесценции КТ с 58 до 194 нс (табл.4.2).

Таблица 4.2 – Квантовый выход и среднее время жизни люминесценции, а также константы рекомбинации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$

Наименование	QY, %	$\langle\tau\rangle$ , нс	$k_r$ , $\text{c}^{-1}$	$k_{nr}$ , $\text{c}^{-1}$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.5 нм, вода)	0.1	3.4	$2.97 \cdot 10^5$	$2.96 \cdot 10^8$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ (вода)	0.26	14.3	$1.82 \cdot 10^5$	$6.97 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ (EG)	1.6	58	$2.76 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$ (EG)	2.0	194	$1.03 \cdot 10^5$	$5.05 \cdot 10^6$

Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ , наоборот, наблюдался коротковолновой сдвиг максимума люминесценции на 30 нм. Подобное отмечалось в литературе [81] и может быть вызвано частичной диффузией ZnS в интерфейсы  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Такая разница в поведении люминесценции обусловлена вариацией условий формирования оболочек. В одном случае пассиватор – 2MPA в этиленгликоле, а в другом TGA в воде.

При этом квантовый выход люминесценции при формировании КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  увеличивается в 2.6 раза по сравнению с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , а время жизни люминесценции увеличивается от 3.4 нс до 14.3 нс. Такое поведение согласуется с данными работы [153] и может быть характерно при формировании гетеросистем II типа. Вероятность такого процесса становится ясна из анализа взаимного расположения энергетических уровней в системе ядро/оболочка  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  (рис. 4.2).

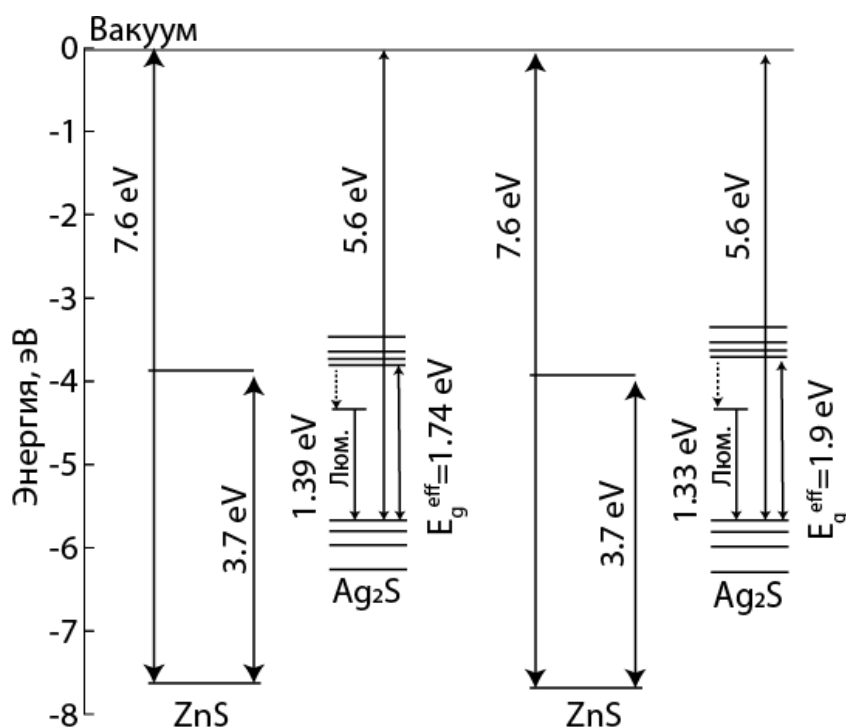


Рисунок 4.2 – Энергетическая диаграмма образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  (EG) – а;  
 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  (вода) – б

Как видно из рис.4.2, уровни размерного квантования электрона в  $\text{Ag}_2\text{S}$  находятся чуть выше (на 0.1-0.2 эВ) состояний размерного квантования проводимости оболочки для core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  (вода). Таким образом, в рассматриваемом случае вероятно формирование значительной концентрации гетеросистем II типа в ансамбле, допускающей фотоперенос электронов с ядра в оболочку. Захват электронов оболочкой и возможность их последующей рекомбинации посредством непрямых переходов, характерна для core/shell систем II типа. Отмечаемое увеличение квантового выхода люминесценции в 2.6 раза обусловлено влиянием core/shell КТ с более крупным ядром  $\text{Ag}_2\text{S}$  (дисперсия по размеру около 30 %). Доля гетеросистем II типа в ансамблях КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  (EG) существенно ниже.

Оценка констант рекомбинации показывает, что у образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в разных растворителях (вода, этиленгликоль) константы излучательной рекомбинации близки. Однако константы безызлучательной рекомбинации отличаются на порядок –  $2.96 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$  у КТ, синтезированных в воде, против  $1.7 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$  у КТ, синтезированных в этиленгликоле. Отсюда можно сделать вывод о том,

что основной причиной низкого квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных в воде, является большая концентрация дефектов. В обоих случаях формирование оболочки  $\text{ZnS}$  привело к уменьшению констант излучательной рекомбинации: в 1.63 раза core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  (вода) и в 2.7 раза – для  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  (EG). В то же время наблюдалось уменьшение константы безызлучательной рекомбинации в 4.3 раза для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  (вода) и в 3.4 раза - для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{MPA}$  (EG). Таким образом, причиной роста, квантового выхода люминесценции при формировании оболочки  $\text{ZnS}$ , является уменьшение скорости безызлучательной рекомбинации, т.е. формирование оболочек  $\text{ZnS}$ , сопровождается пассивацией интерфейсных дефектов КТ, выступающих в роли центров безызлучательной рекомбинации. Значительное увеличение стоксова сдвига при формировании оболочки  $\text{ZnS}$  указывает на образование гетеросистемы II типа. Наблюдаемое изменение квантового выхода люминесценции является следствием суммарного влияния двух факторов: пассивации центров безызлучательной рекомбинации и оттока заряда на оболочку.

## **4.2 Люминесценция core/shell квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ [174,175,177]**

### **4.2.1 Люминесценция коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , пассивированных меркаптокислотами и синтезированных в воде [174,177]**

Рассмотрим результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , пассивированных молекулами TGA и 2MPA, синтезированных в воде. Прежде всего, обсудим особенности формирования оболочки  $\text{SiO}_2$  на КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Они были изучены методом ИК спектроскопии. ИК спектры исследуемых образцов представлены на рис. 4.3.

При замене лиганда с TGA на MPTMS наблюдается появление максимумов, соответствующих колебательным модам силоксановых групп ( $1103\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  (Si-O-Si)),  $1023\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$  (Si-O-Si)) и  $800\text{ см}^{-1}$  ( $\delta$ (Si-O-Si)) и силанольных групп ( $3260\text{ см}^{-1}$  ( $\nu$  (SiOH)) и  $928\text{ см}^{-1}$  ( $\delta$  (SiOH))). При этом интенсивность пиков, соответствующих

колебательным модам карбоксилатных групп TGA ( $\text{COO}^-$  в области  $1578 \text{ см}^{-1}$  и  $1386 \text{ см}^{-1}$ ) уменьшается. Также наблюдаются спектральные сдвиги колебаний  $\text{COO}^-$  в область  $1567 \text{ см}^{-1}$  и  $1388 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о наличии молекул TGA в свободном состоянии. Кроме того, отсутствует пик, соответствующий колебаниям S-H группы в области  $2560 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о взаимодействии MPTMS с поверхностью КТ посредством депротонированной тиольной группы.

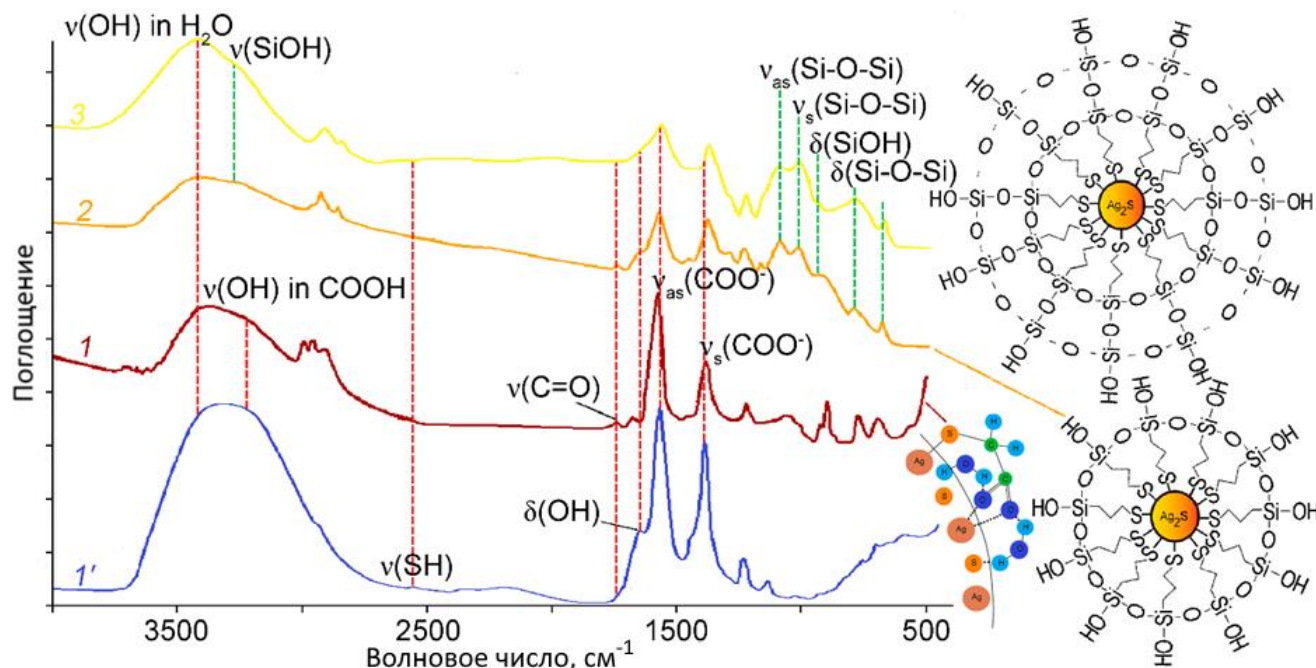


Рисунок 4.3 – ИК спектры поглощения TGA при pH = 10; образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  тип III 2.5 нм – 1;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}/\text{TGA}$  – 2;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  – 3

Добавление метасиликата натрия привело к увеличению толщины оболочки  $\text{SiO}_2$  на КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и усилению пиков колебаний силоксановых групп ( $1103 \text{ см}^{-1}$  ( $v_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ ),  $1023 \text{ см}^{-1}$  ( $v_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ ) и  $800 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{Si-O-Si})$ ) и силанольных групп ( $3260 \text{ см}^{-1}$  ( $v(\text{SiOH})$ ) и  $928 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{SiOH})$ ). Обнаружено перераспределение интенсивности в полосах симметричных и асимметричных колебаний силоксановых групп. Низкочастотная полоса, соответствующая колебаниям Si-O-Si цепочек ( $800 \text{ см}^{-1}$ ), становится более интенсивной, чем высокочастотная соответствующая циклическим силоксанам. Таким образом, пассивирующий слой представлен силанольными группами, взаимодействующими с поверхностью КТ.

Изменение соотношения интенсивностей в полосах валентных колебаний силановых групп (между  $1103 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ ) и  $1023 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ ) происходит с ростом толщины оболочки из  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, изменение соотношения в этих полосах указывает на удлинение Si-O-Si цепей. Эту особенность можно использовать, как способ контроля толщины оболочки  $\text{SiO}_2$  методом ИК спектров поглощения.

В спектре оптического поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (рис. 4.4, кривая 1) наблюдается слабая особенность в области 1.88 эВ, обусловленная наиболее вероятным экситонным переходом. Синий сдвиг длинноволнового края полосы поглощения КТ по сравнению с краем фундаментального поглощения массивного  $\text{Ag}_2\text{S}$  кристалла является проявлением квантово-размерного эффекта. Диффузный характер особенности и отсутствие ярко-выраженного максимума в спектре оптического поглощения связаны с дисперсией КТ по размеру в ансамбле. Оценки размера КТ в приближении эффективной массы, использующие данные об энергии пика экситонного поглощения, дают величину в 2.5 нм, что совпадает с данными структурных исследований.

В результате проведения процедуры “замены лиганда” с TGA на MPTMS наблюдается незначительное изменение формы спектра поглощения. Происходит слабый рост оптической плотности в области 2.1 эВ и 1.33 эВ (рис. 4.4, кривая 2). Особенность в области 1.88 эВ исчезает. Обнаруженное изменение структуры спектров оптического поглощения является следствием продолжения роста КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при добавлении серосодержащего MPTMS на 0.3 нм. Согласно теоретическим оценкам, за возникновение особенности в районе 1.33 эВ ответственны КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером 2.9 нм. Возникновение особенности в области 2.1 эВ, вероятно, является следствием роста мелких КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  размером менее 2.0 нм в образце. Таким образом, трансформация оптического спектра поглощения при выполнении замены лиганда является следствием увеличения размеров КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в ансамбле.

На рис. 4.4 приведены данные об изменениях спектра поглощения и люминесценции КТ в процессе синтеза. При добавлении метасиликата натрия и наращивании оболочки интенсивность особенности в области 1.33 эВ

увеличивается. Для образцов с наибольшей толщиной оболочки появляется особенность в области 1.63 эВ (рис. 4.4 а, кривые 6 и 7). Как правило, при формировании оболочек из ZnS на кристаллических ядрах различных полупроводников (CdS, CdSe, CdTe и т.д.) длинноволновый сдвиг полосы экситонного поглощения объясняют частичным проникновением носителей заряда в оболочку.

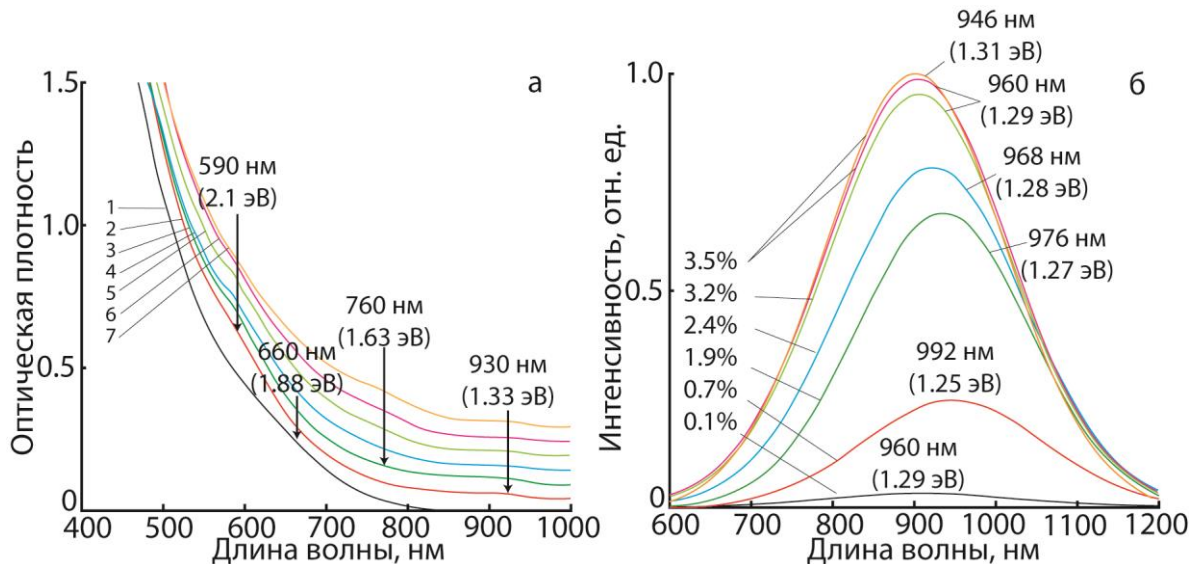


Рисунок 4.4 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (2.5 нм, вода) – 1;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MTPMS}/\text{TGA}$  – 2;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.2 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 3;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.25 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 4;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.3 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 5;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.35 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 6;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.4 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 7

Однако, для оболочки  $\text{SiO}_2$  с большой шириной запрещенной зоны (рис. 4.5 врезка), это объяснение маловероятно. Появление особенности вызвано либо ростом ядра, либо формированием агломератов из нескольких КТ, заключенных в общую оболочку, что отмечено при анализе ПЭМ изображений данного типа образцов.

Наиболее важным свойством формирующихся core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  является люминесценция. Для исследованных образцов обнаружена люминесценция (рис. 4.4,б), возбуждаемая излучением из диапазона 375-700 нм, приходящимся на область сильного поглощения коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ . Максимум спектра люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  расположен вблизи



1.29 эВ (960 нм) и имеет полуширину 0.30 эВ (220 нм). Наблюдаемая асимметрия полосы люминесценции со стороны больших энергий определяется неоднородным уширением из-за дисперсии КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  по размерам, которая отмечалась при анализе ПЭМ фотографий и спектров оптического поглощения. Стоксов сдвиг максимума полосы люминесценции относительно максимума полосы экситонного поглощения составил 0.51 эВ, что указывает на рекомбинационный механизм люминесценции. Как показано в предыдущей главе, люминесценция в таком случае возникает в результате рекомбинации дырок с локализованными на центрах свечения электронами.

В спектрах люминесценции замена лиганда приводила к длинноволновому сдвигу максимума люминесценции в область 1.25 эВ с увеличением квантового выхода люминесценции в 7 раз. Наблюдаемый длинноволновый сдвиг максимума люминесценции вызван, по-видимому, увеличением размера КТ, вследствие применения серосодержащего прекурсора  $\text{SiO}_2$ .

Рост оболочки  $\text{SiO}_2$  на КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 4.4 б, кривые 3-7) при добавлении раствора метасиликата натрия приводит к дальнейшему росту интенсивности фотолюминесценции и постепенному смещению максимума полосы к 1.31 эВ при сохранении полуширины полосы. При достижении молярного соотношения  $\nu(\text{SiO}_2):\nu(\text{Ag}_2\text{S}) = 0.3$  наблюдается замедление роста интенсивности люминесценции (рис. 4.3 б, кривая 5). Дальнейшее увеличение толщины оболочки  $\text{SiO}_2$  при соотношении  $\nu(\text{SiO}_2):\nu(\text{Ag}_2\text{S}) = 0.35 \div 0.4$  практически не приводит к росту интенсивности люминесценции (рис. 4.4б, кривая 7). Интенсивность люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при формировании оболочки  $\text{SiO}_2$  наибольшей толщины увеличивалась в 35 раз по сравнению с исходным образцом КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ .

Трансформация полосы оптического поглощения и одновременный значительный рост интенсивности люминесценции при добавлении раствора метасиликата натрия указывают на формирование core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ . Необходимо отметить, что в нашем случае возрастает интенсивность полосы рекомбинационной люминесценции. Согласно данным предыдущих исследований, параметры полосы рекомбинационной ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в значительной степени зависят от состояния их интерфейсов и свойств

используемого пассиватора. Важным обстоятельством является сохранение свойств рекомбинационной люминесценции при формировании  $\text{SiO}_2$  оболочки.

Схема взаимного расположения энергетических уровней  $\text{Ag}_2\text{S}$  (ядро) и  $\text{SiO}_2$  (оболочка) приведена на врезке к рис. 4.5. Схема составлена на основе литературных данных [208], где было показано, что для аморфных слоев  $\text{SiO}_2$  характерно наличие запрещенного участка шириной 8.5-9.0 эВ. Схема излучательной рекомбинации в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  составлена на основе выводов, сделанных в главе 3. Взаимное расположение энергетических уровней исследованных core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  соответствует гетероструктуре I типа [153]. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  характерно увеличение квантового выхода люминесценции. Формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  приводит к пассивации оборванных связей на поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и уменьшению эффективности безызлучательной рекомбинации. В результате наблюдается увеличение квантового выхода люминесценции. Его оценки показали, что исходные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  обладают низким квантовым выходом на уровне 0.1 %. Процедура “замены лиганда” приводит к увеличению квантового выхода люминесценции до 0.7%. Максимально достижимое увеличение толщины слоя  $\text{SiO}_2$  позволило увеличить квантовый выход до 3.5%. Таким образом, рост квантового выхода составил 35 раз. Наблюдаемое увеличение квантового выхода люминесценции сопровождается ростом среднего времени жизни люминесценции. Кривые затухания люминесценции приведены на рис. 4.6.

Среднее время жизни люминесценции исходного образца составило 3.4 нс при квантовом выходе люминесценции 0.1%. Проведение замены лиганда привело к увеличению квантового выхода люминесценции до 0.7% и среднего времени жизни люминесценции до 7.7 нс. Дальнейший рост толщины оболочки сопровождался увеличением квантового выхода люминесценции вплоть до 3.5% и среднего времени жизни люминесценции до 17.7 нс. Полученные константы рекомбинации представлены в табл. 4.3.

Замена лиганда приводит к трехкратному увеличению константы излучательной рекомбинации с  $2.9 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  до  $9.1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  и уменьшению константы безызлучательной рекомбинации в 2.3 раза с  $2.9 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$  до  $1.3 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ .

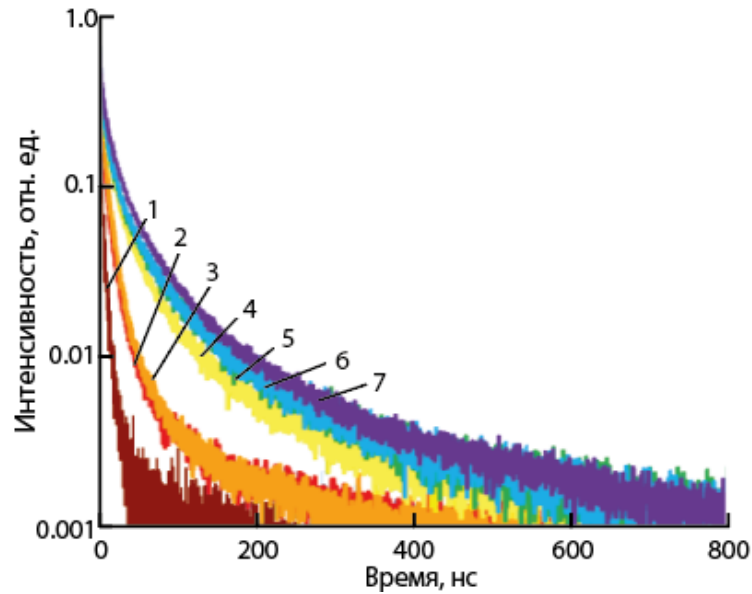


Рисунок 4.6 – Кривые затухания люминесценции:  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  тип III 2.5 нм – 1;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MTPMS}/\text{TGA}$  – 2;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.2 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 3;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.25 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 4;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.3 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 5;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.35 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 6;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  0.4 м.д.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 7

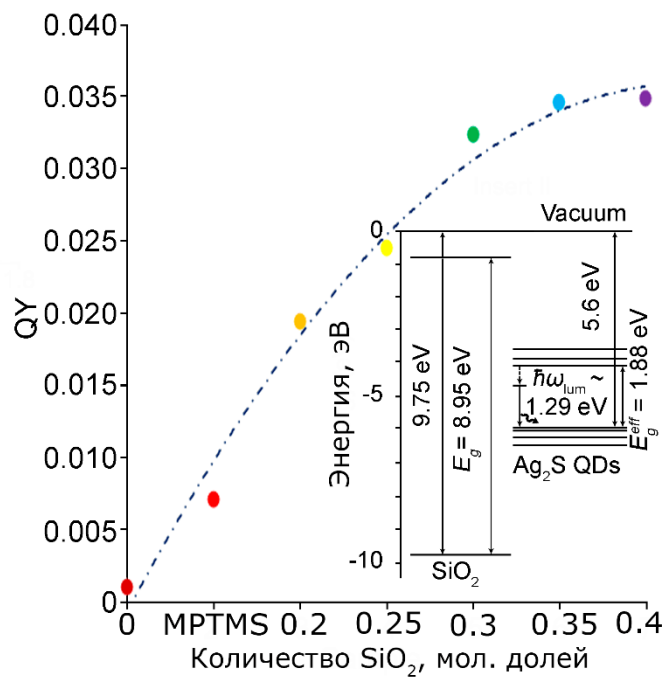


Рисунок 4.5 – Зависимость квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$  от количества прекурсора диоксида кремния. На врезке – энергетическая диаграмма

Принимая во внимание формирование гетеросистем I типа, можно сделать заключение о том, что увеличение квантового выхода люминесценции в 7 раз происходит, как в результате локализации носителей заряда в ядре, так и вследствие пассивации интерфейсов КТ молекулами МРТМС.

Дальнейшее увеличение оболочки ещё сильнее локализует носители заряда в ядре КТ, что проявляется в увеличении квантового выхода с 0.7 до 1.9%, сопровождаемом увеличением константы излучательной рекомбинации в 2.5 раза с  $9.1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  до  $2.3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ . В дальнейшем константа излучательной рекомбинации практически не изменяется. При этом происходит уменьшение константы безызлучательной рекомбинации с  $1.2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  вплоть до  $5.5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , что вероятно связано с пассивацией дефектов оболочкой в процессе формирования.

Далее рассмотрим, как влияет формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  на квантовый выход люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ . На рис. 4.7 приведены спектры поглощения и люминесценции образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{MPA}$ , синтезированных в воде. В данном типе образцов при добавлении МРТМС наблюдался сдвиг особенности в спектре оптического поглощения от 628 нм к 725 нм. Этот сдвиг обусловлен увеличением среднего размера КТ в ансамбле на 0.3 нм, что подтверждалось результатами анализа ПЭМ изображений.

Таблица 4.3 – Квантовые выходы люминесценции, средние времена жизни люминесценции и константы рекомбинации изученных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , синтезированных в воде

Образец	QY, %	$\langle \tau \rangle$ , нс	$k_r$ , $\text{с}^{-1}$	$k_{nr}$ , $\text{с}^{-1}$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип III 2.5 нм	0.1	3.4	$2.94 \cdot 10^5$	$2.94 \cdot 10^8$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MTPMS}/\text{TGA}$	0.7	7.7	$9.09 \cdot 10^5$	$1.29 \cdot 10^8$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.2	1.9	8.3	$2.29 \cdot 10^6$	$1.18 \cdot 10^8$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.25	0.24	13.3	$1.8 \cdot 10^6$	$7.34 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.3	0.32	15.1	$2.12 \cdot 10^6$	$6.41 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.35	0.35	15.5	$2.26 \cdot 10^6$	$6.23 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ 0.4	0.35	17.7	$1.98 \cdot 10^6$	$5.45 \cdot 10^7$

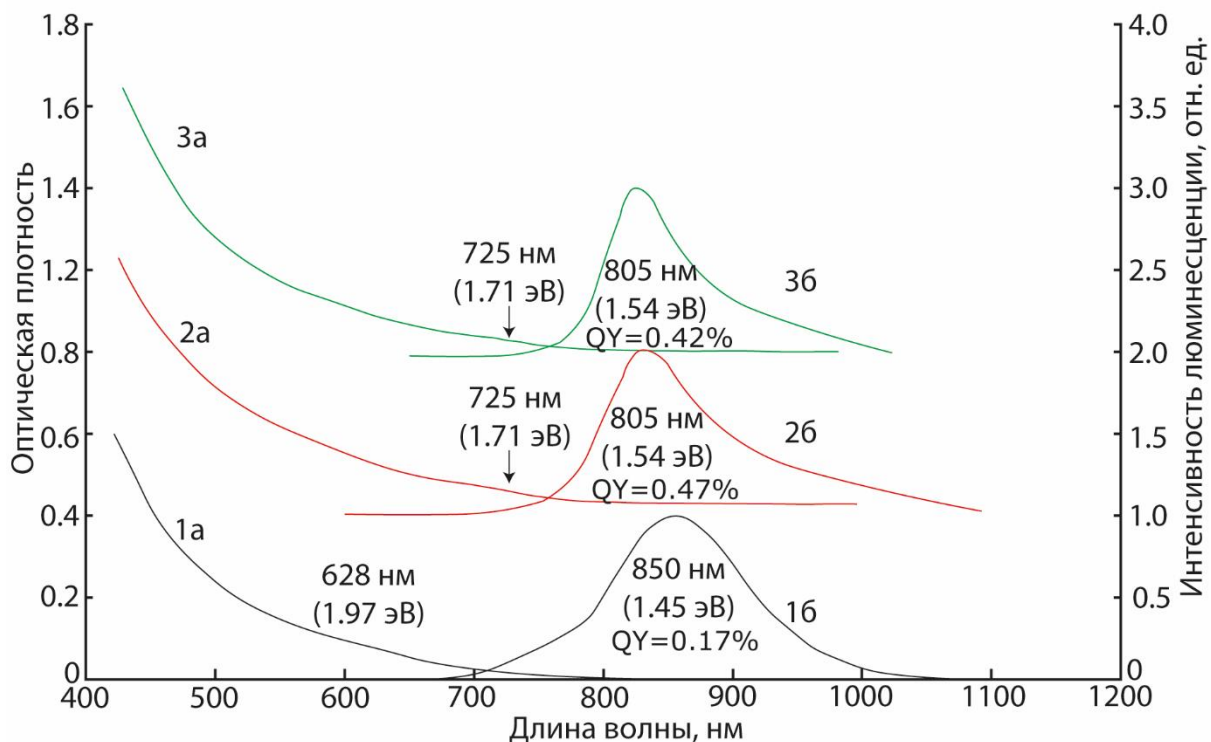


Рисунок 4.7 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  2.2 нм – 1;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MTPMS } 2\text{MPA}$  (вода) – 2; core/shell  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{MPA}$  (вода) – 3

В спектре люминесценции при замене лиганда наблюдался сильный коротковолновой сдвиг максимума люминесценции с 850 до 805 нм, сопровождаемый уменьшением стоксова сдвига с 222 до 80 нм. При этом квантовый выход люминесценции увеличивается в 2.8 раза. Наблюдаемый коротковолновой сдвиг в спектре люминесценции указывает на поверхностную природу центров люминесценции КТ. Однако, наращивание толстой оболочки не приводило к дальнейшим изменениям квантового выхода люминесценции.

#### 4.2.2 Люминесценция core/shell квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , синтезированных в этиленгликоле [175]

В данном параграфе представлены результаты, демонстрирующие управление квантовым выходом люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , синтезированных в этиленгликоле (EG) при создании core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{MPA}$  (EG) с использованием в качестве прекурсоров  $\text{SiO}_2$  (3-

меркаптопропил)триметоксисилана, метасиликата натрия и тетраэтоксисилана. Использование этиленгликоля в качестве среды для синтеза позволяет применить, в том числе гидрофобные прекурсоры, применение которых в водных растворах КТ встречает трудности. Поэтому рассмотрим для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  (EG) в этиленгликоле, как различные типы прекурсоров  $\text{SiO}_2$  влияют на спектрально-люминесцентные свойства КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{MPA}$  (EG).

Спектральные свойства образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{MPA}$  (EG), полученных с использованием описанных в главе 2 методик синтеза core/shell систем приведены на рис. 4.8. Результаты теоретической оценки размеров КТ с использованием формулы  $Y. \text{Кауанита}$  из спектров поглощения и их оценки по ПЭМ изображениям даны в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Положения основного экситонного перехода в поглощении, результаты теоретической оценки размеров КТ и результаты оценки размеров по данным ПЭМ для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$

Образец	$\hbar\omega_{abs}$ , эВ	$d_{ПЭМ}$ , нм	$d_{теор.}$ , нм
$\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ (EG)	1.74	2.9	2.82
$\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{ MPTMS}$ (EG)	1.73	3.0	2.8
$\text{Ag}_2\text{S}/1.0 \text{ MPTMS}$ (EG)	1.63	3.3	3.2
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (EG) $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ EG	1.73	3.0	2.8
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (W) $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ EG	1.73	3.5	2.8
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ TEOS EG	1.71	3.3	2.84

Анализ спектров оптического поглощения и фотолюминесценции выполняли для серии образцов, структурные свойства которых подробно описаны в главе 2. Образцами сравнения (исходными) служили КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  (EG) имеющие средний размер 2.9 нм и дисперсию 30%. При формировании первичной оболочки  $\text{SiO}_2$  на поверхности коллоидных КТ с помощью 0.1 MPTMS (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{ MPTMS}$  (EG)) наблюдалось малое увеличение среднего размера нанокристаллов в ансамбле, указывающее на монослойное покрытие  $\text{SiO}_2$  КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  (EG). Дальнейший рост концентрации MPTMS до 1.0 молярных долей (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/1.0 \text{ MPTMS}$  (EG)) привёл к росту нанокристаллов до 3.3 нм, а дисперсия

увеличивалась до 40%. Предположено образование вокруг нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  оболочек из МРТМС, на что указывает размытие контраста на ПЭМ изображениях по краям наночастиц. При попытке увеличения толщины оболочки на образце КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/0.1$  МРТМС (EG) за счет использования  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , растворённого в этиленгликоле (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (EG)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), практически не наблюдается рост среднего размера КТ. В то же время в образцах, приготовленных с использованием водного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (W)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), отмечен рост среднего размера КТ до 3.5 нм. Частицы малого размера в данном образце практически отсутствуют, но заметно возрастает количество крупных частиц размером 5 нм и более. Вокруг нанокристаллов наблюдается заметное размытие, что говорит об образовании оболочки из  $\text{SiO}_2$ . Наконец, применение TEOS в качестве прекурсора для дополнительного роста оболочки  $\text{SiO}_2$  (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (EG) TEOS) приводило к возрастанию среднего размера КТ до 3.3 нм с увеличением разброса по размеру до 35%.

В спектрах оптического поглощения всех изученных образцов, приведенных на рис. 4.8 (кривые 1-6 а), наблюдали широкие полосы, начинающиеся от 750 нм и менее, характерные для полупроводниковых нанокристаллов. Полосы содержали особенности вблизи длинноволнового края поглощения, которые для некоторых образцов (рис.4.8, кривые 1а, 2а, 4а, 6а) превращались в разрешённые пики. Эти пики соответствуют наиболее вероятному экситонному поглощению и расположены в области 1.71-1.63 эВ.

Во всех случаях положения максимума полосы основного экситонного поглощения превышало ширину запрещенной зоны массивного кристалла  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной решеткой (1.0 эВ) [140]. Наблюдаемое различие вызвано размерным эффектом и квантовым ограничением в спектрах оптического поглощения КТ.

По мере роста оболочек наблюдается длинноволновое смещение полосы экситонного поглощения на 5-50 нм. Одной из причин может быть частичное проникновение неравновесных носителей в оболочку. Это приведет к длинноволновому смещению полосы основного экситонного поглощения. Однако ширина запрещенной зоны  $\alpha\text{-SiO}_2$  (9 эВ) [208]. Поэтому заметное проникновение носителей и ухудшение конфинмента, обеспечивающее такой спектральный

сдвиг, маловероятно.

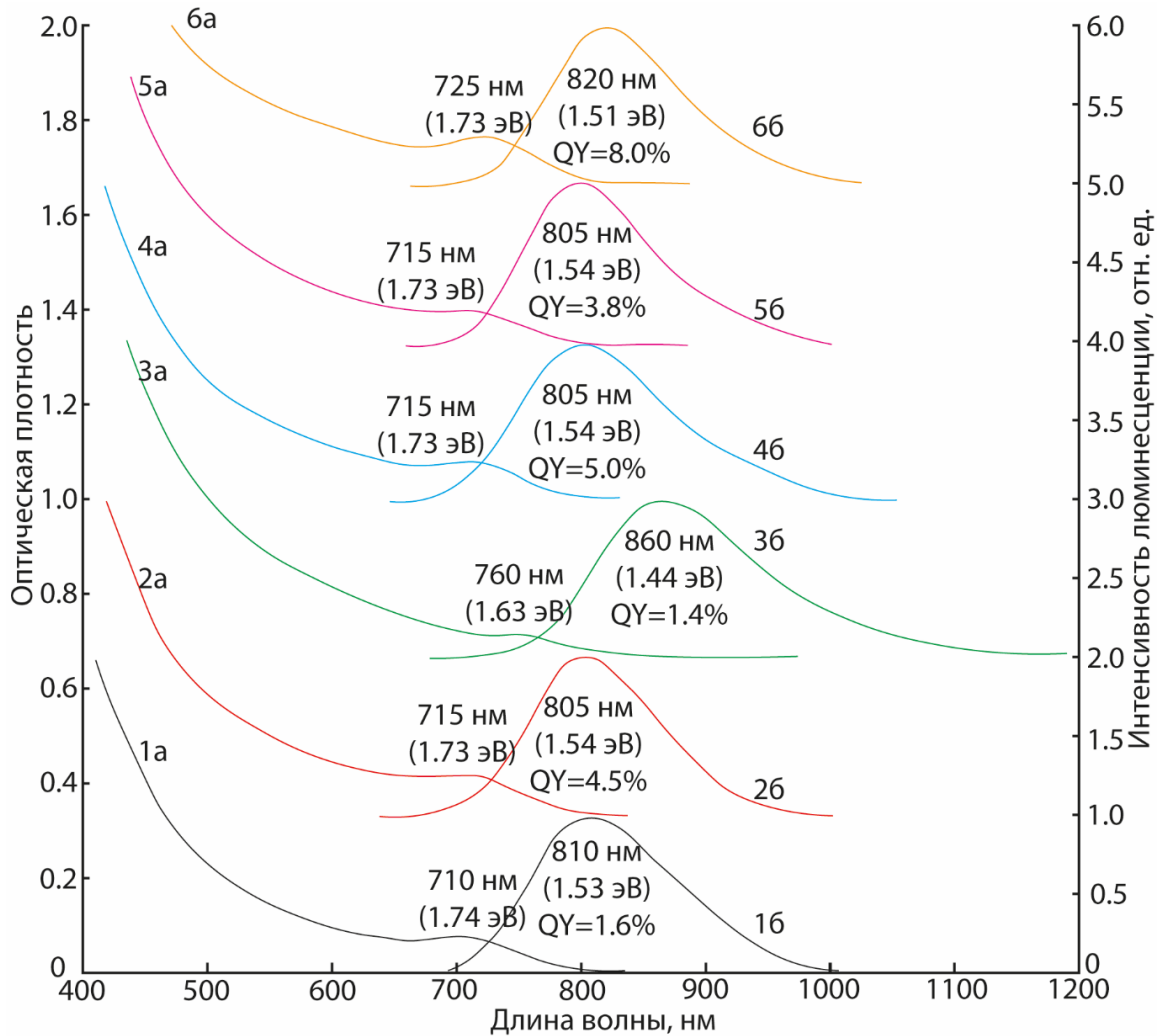


Рисунок 4.8 – Спектры оптического поглощения (а) и люминесценции (б) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ :  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  (EG) – 1;  $\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{MPTMS}$  (EG) – 2;  $\text{Ag}_2\text{S}/1.0 \text{MPTMS}$  (EG) – 3;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (W)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 4;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (EG)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 5;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (EG) TEOS – 6

Второй вероятной причиной смещения является увеличение среднего размера нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$ , вследствие использования  $\text{MPTMS}$ , играющего дополнительно роль прекурсора серы. Последнее заключение согласуется с данными анализа ТЕМ изображений, где в образцах 1.0  $\text{MPTMS}$  отмечено увеличение размера ядра нанокристаллов. К тому же, анализ темнопольных изображений показал отсутствие на данных образцах значительной оболочки  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, длинноволновое смещение полосы экситонного поглощения вызвано ростом нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для образцов с TEOS и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$



теоретическая оценка размеров ядра сильно расходится с данными ПЭМ. Отсюда можно сделать вывод о формировании оболочки  $\text{SiO}_2$  в данных образцах.

Для образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  (EG) наблюдалась ИК люминесценция с максимумом при 810 нм, полушириной полосы около 100 нм (0.21 эВ) и стоксовым сдвигом относительно положения основного экситонного поглощения, составляющим 0.21 эВ (рис 4.8, кривая 1). Квантовый выход люминесценции составляет 1.6%.

При монослойном покрытии  $\text{SiO}_2$  (образец КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{MPTMS}$  (EG) наблюдался слабый коротковолновой сдвиг максимума люминесценции от 810 к 805 нм, сопровождаемый увеличением квантового выхода люминесценции до 4.5%. Данный результат указывает на эффективную пассивацию интерфейсов КТ и изменение структуры центров люминесценции при адсорбции  $\text{MPTMS}$  на КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ (EG).

В образце с добавлением 1.0  $\text{MPTMS}$  максимум спектра люминесценции смещен к 860 нм без изменения стоксова сдвига (рис 4.8, кривая 3). Квантовый выход люминесценции при этом снижается в три раза с 4.5% до 1.4%. Подобная тенденция к снижению интенсивности люминесценции с ростом размера  $\text{Ag}_2\text{S}$  при увеличении концентрации ионов серы в растворе отмечена в литературе [63,65,69]. Исходя из данных, полученных при анализе темнопольных ПЭМ изображений (рис.2.10 врезка), можно сделать вывод о том, что в данном случае действительно происходит рост размера ядра  $\text{Ag}_2\text{S}$  за счет избытка серы и увеличение концентрации дефектов. Длинноволновое смещение максимума спектра люминесценции при этом является проявлением размерного эффекта в люминесценции.

Использование метасиликата натрия, растворенного в этиленгликоле (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (EG)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) для наращивания оболочки, не привело к изменениям в положении спектра люминесценции. Наблюдалось небольшое увеличение квантового выхода люминесценции с 4.5 до 5%, вследствие дополнительной пассивации интерфейсов КТ. В случае применения водного раствора метасиликата натрия ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (W)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) уменьшался квантовый выход люминесценции с 4.5% до 3.8%. Вероятной причиной является резко щелочная реакция водных

растворов метасиликата натрия. В щелочной среде оболочка  $\text{SiO}_2$  может образовываться с дефектами [209] и резкое добавление большого количества сильно щелочного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  будет приводить к образованию дефектной оболочки.

Наибольшего роста квантового выхода люминесценции до 8% достигли в образце с применением TEOS (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  TEOS тип EG) в качестве прекурсора  $\text{SiO}_2$  (рис. 4.8, кривая 6). При этом наблюдается длинноволновое смещение максимума спектра люминесценции от 805 нм к 820 нм. В данном образце выше было отмечено формирование оболочки  $\text{SiO}_2$ .

Изменения в интенсивностях люминесценции сопровождались изменениями среднего времени жизни люминесценции (рис. 4.8). Кривые затухания люминесценции для всех образцов во временном диапазоне до 1000 нс неэкспоненциальны. Для определения среднего времени жизни люминесценции экспериментальные кривые аппроксимировали суммой трех экспонент (выр. (3.5) и (3.6)). Данные о значениях среднего времени жизни люминесценции представлены в табл. 4.5. Видно, что значения средних времен жизни люминесценции лежат в пределах 45 – 90 нс. Сопоставление этих значений с данными о времени жизни экситонной люминесценции, составляющем для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  около 10 нс [76], свидетельствует в пользу рекомбинационного характера исследуемой ИК люминесценции, для которого по данным работ [84] значение среднего времени жизни рекомбинационной люминесценции составляет сотни нс.

Принципиальной обнаруженной закономерностью является увеличение среднего времени жизни люминесценции с ростом ее квантового выхода и наоборот. Предполагалось, что носители заряда (в случае  $\text{Ag}_2\text{S}$  люминесценция возникает при рекомбинации локализованного электрона со свободной дыркой и на центр люминесценции захватывается электрон) быстро локализуются на центре люминесценции и не претерпевают безызлучательной рекомбинации. Быстрый захват электрона на центр люминесценции может быть косвенно подтвержден отсутствием экситонной люминесценции. В таком случае будет потушен только центр люминесценции и для связи QY, констант излучательной и

безызлучательной рекомбинации можно воспользоваться выражениями (3.7) и (3.8).

Для исследованных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  измеренное среднее время жизни составило 58 нс при квантовом выходе люминесценции 1.6%. Вычисленные с использованием выражений (3.7) и (3.8) константы излучательной и безызлучательной рекомбинации составили  $2.76 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  и  $1.7 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  соответственно.

При замене лиганда (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{ MPTMS (EG)}$ ) наблюдалось увеличение среднего времени жизни люминесценции с 58 нс до 78.5 нс с увеличением константы излучательной рекомбинации вдвое и уменьшением константы безызлучательной рекомбинации в 1.4 раза. Дальнейшее увеличение концентрации MPTMS (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/1.0 \text{ MPTMS (EG)}$ ) привело к уменьшению среднего времени жизни до 45 нс и уменьшению константы излучательной рекомбинации с  $5.7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  до  $3.1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ , в то время как константа безызлучательной рекомбинации возросла в 1.8 раза. Этот факт согласуется с полученными структурными и спектрально-люминесцентными данными и свидетельствует об увеличении количества центров безызлучательной рекомбинации. Он также говорит в пользу гипотезы о росте размера нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  ввиду увеличения концентрации ионов серы в растворе при использовании MPTMS. Образующиеся при быстром росте нанокристаллов поверхностные дефекты являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации.

При добавлении метасиликата натрия, растворенного в этиленгликоле ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2 \text{ (EG) Na}_2\text{SiO}_3$ ), не произошло изменения среднего времени жизни люминесценции. Наблюдали незначительное увеличение квантового выхода люминесценции и константы излучательной рекомбинации, без изменения осталась константа безызлучательной.

Принимая во внимание обсуждаемые ранее данные ПЭМ, сделан вывод о том, что внесение растворенного в этиленгликоле метасиликата натрия никак не повлияло на квантовые точки  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2 \text{ (EG) Na}_2\text{SiO}_3$ . Образование оболочки,

очевидно, не происходит. Поэтому не наблюдается и значительных изменений в люминесцентных свойствах КТ.

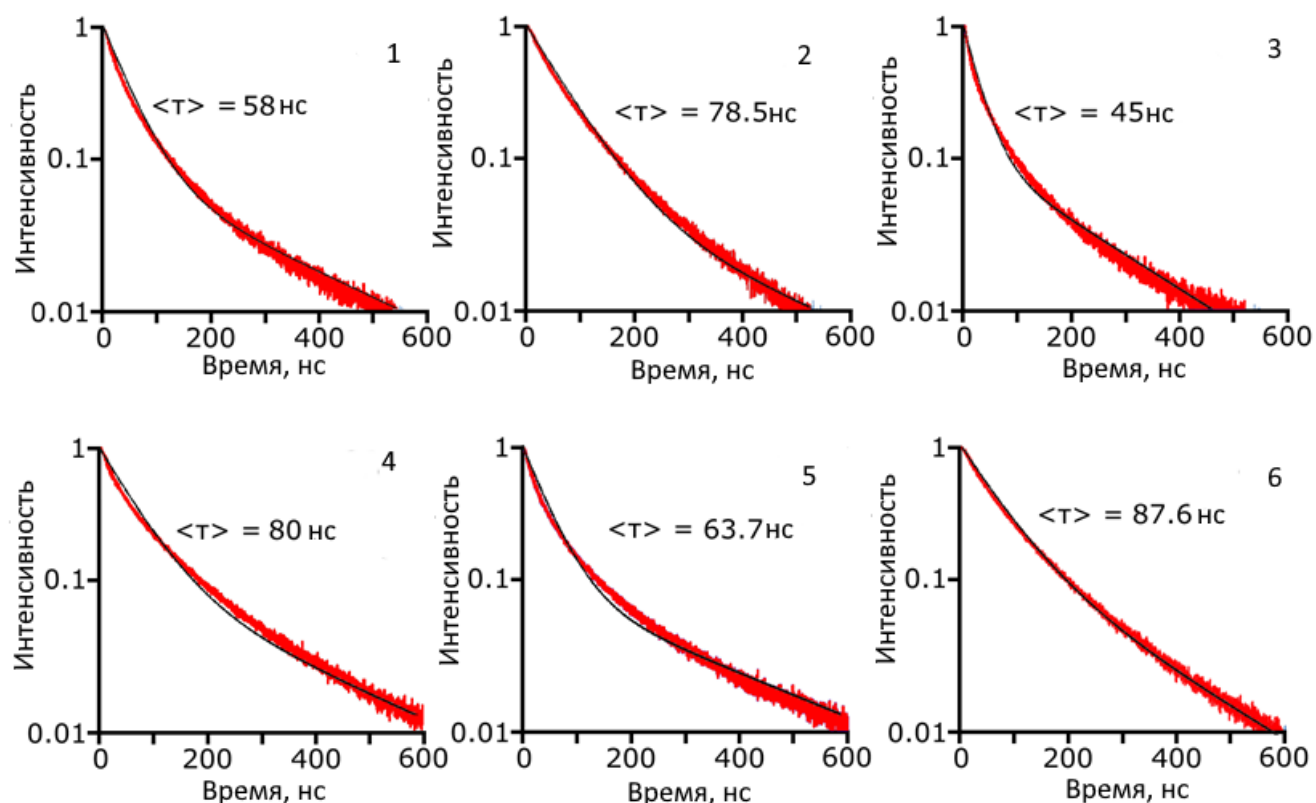


Рисунок 4.8 – Кривые затухания люминесценции образцов КТ:  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  EG – 1;  $\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{MPTMS}$  EG – 2;  $\text{Ag}_2\text{S}/1.0 \text{MPTMS}$  тип EG – 3;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (EG)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 4;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (W)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  EG – 5;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  TEOS EG – 6

Таблица 4.5 – Квантовый выход люминесценции, среднее время жизни и константы излучательной и безызлучательной рекомбинации изученных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в этиленгликоле

Образец	QY, %	$\langle \tau \rangle$ , нс	$k_r$ , $\text{с}^{-1}$	$k_{nr}$ , $\text{с}^{-1}$
$\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ (EG)	1.6	58	$2.8 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/0.1 \text{MPTMS}$ (EG)	4.5	79	$5.7 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/1.0 \text{MPTMS}$ (EG)	1.4	45	$3.1 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (EG) $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	5.0	80	$6.3 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (W) $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	3.8	64	$6.0 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ TEOS EG	8.0	88	$9.1 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^7$

Использование водного раствора метасиликата натрия (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (W)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) привело к уменьшению среднего времени жизни люминесценции до 63.7

нс и квантового выхода люминесценции до 3.8%. Константа безызлучательной рекомбинации практически не менялась, но увеличилась константа безызлучательной рекомбинации с  $1.2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  до  $1.5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , что подтверждает гипотезу об образовании дополнительных дефектов, которые служат центрами безызлучательной рекомбинации и снижают квантовый выход люминесценции.

Использование TEOS привело к формированию наиболее совершенной оболочки (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (EG) TEOS). Увеличение среднего времени жизни люминесценции с 78.5 до 87.6 нс сопровождалось увеличением квантового выхода в 1.7 раза (до 8%), увеличением константы излучательной рекомбинации в 1.6 раза с  $5.7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  до  $9.1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  и незначительным уменьшением константы безызлучательной рекомбинации. Эти изменения указывают на формирование относительно совершенной оболочки  $\text{SiO}_2$  с низкой концентрацией дефектов, обеспечивающей успешную локализацию носителей зарядов в ядре. В пользу этого заключения говорит малое изменение константы безызлучательной рекомбинации. Качественное изменение констант продемонстрировано на рис.4.9

Итак, оценка констант излучательной и безызлучательной рекомбинации приводит к неожиданному результату. По отношению к образцу сравнения 0.1 МРТМС константа безызлучательной рекомбинации при дальнейшем наращивании оболочки изменяется незначительно. Исключение составляет образец КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/1.0$  МРТМС (EG), в котором, по-видимому, при росте среднего размера формируется значительное число структурных дефектов. Напротив, константа излучательной рекомбинации заметно изменяется.

Это приводит к изменению квантового выхода. Кажущееся, на первый взгляд противоречие легко объяснить, если учесть сильную зависимость люминесцентных свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  от окружения (для отличающихся пассиваторов). В таком случае наращивание оболочки  $\text{SiO}_2$  также будет изменять константу рекомбинации для центра люминесценции. С другой стороны, при использовании выражений (3.7) и (3.8) мы полагали быстрый захват электрона и отсутствие безызлучательной рекомбинации экситона до локализации. Учёт безызлучательной рекомбинации экситона КТ приведёт к трёхуровневой модели. В этом случае квантовый выход рекомбинационной люминесценции будет

зависеть не только от константы излучательной и безызлучательной рекомбинации на центре люминесценции, но также определяться соотношением констант излучательной и безызлучательной рекомбинации экситона и константой захвата электрона на центр люминесценции.

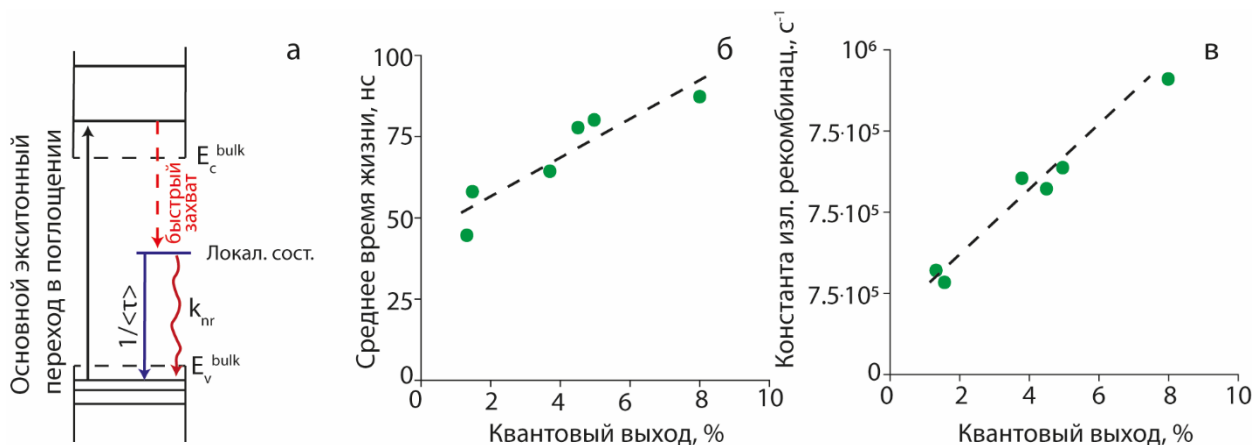


Рисунок 4.9 – Схема возникновения люминесценции в КТ (а), зависимость между квантовым выходом люминесценции и средним временем жизни (б) и между квантовым выходом люминесценции и константой излучательной рекомбинации (в)

Методом термостимулированной люминесценции для КТ  $Ag_2S$  и core/shell в этиленгликоле были установлены мелкие локализованные состояния. Приведенные на рис. 4.10 кривые представляют собой разницу между температурной зависимостью интенсивности люминесценции при плавном нагреве образца и его охлаждении. Данная зависимость имеет структуру, которую можно аппроксимировать двумя гауссовыми функциями с максимумами при 190 К и 240 К.

При формировании core/shell КТ  $Ag_2S/SiO_2$  (рис. 4.10, кривая 2) обнаружено снижение интенсивности пика термовысвечивания при температуре 250 К. При этом пик с максимумом при 190 К сохраняется.

Аппроксимация температурной зависимости интенсивности люминесценции образцов функцией, используемой в [72] при их охлаждении позволило определить энергию активации температурного тушения  $\Delta E_1$ . Величина параметра  $\Delta E_2$ , в свою очередь, определяется глубиной уровня центра

люминесценции относительно  $1S_e$  состояния и находится как разница эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g^{eff}$  и энергии кванта в максимуме полосы люминесценции  $E_{lum}^{max}$ . Полученные значения приведены в таблице 4.6.

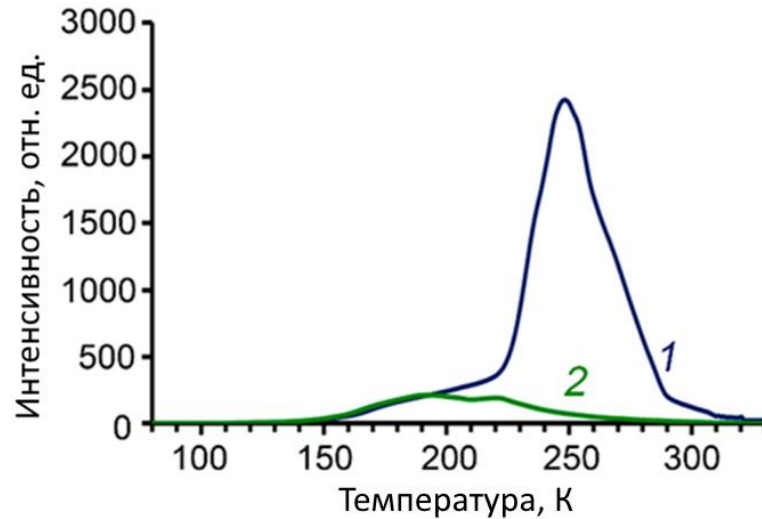


Рисунок 4.10 – Разностные кривые термостимулированной люминесценции КТ  $Ag_2S/2MPA$  EG – 1;  $Ag_2S/SiO$  TEOS EG – 2

Таблица 4.6 – Спектральные параметры и результаты фитирования кривых термостимулированной люминесценции КТ  $Ag_2S/2MPA$  (EG) и  $Ag_2S/SiO_2$  (EG).

Образец	$E_g^{eff}$ , эВ	$E_{lum}^{max}$ , эВ при 300К	Температурн. тушение		Энергия состояний	
			$\Delta E_1$ , эВ	$\Delta E_2$ , эВ	$E_3$ , эВ	$E_4$ , эВ
$Ag_2S/2MP$ А EG	$1.70 \pm 0.0$ 05	$1.43 \pm 0.00$ 5	0.167 $\pm 0.005$	0.270 $\pm 0.005$	0.117 $\pm 0.001$	0.135 $\pm 0.001$
$Ag_2S/SiO_2$ TEOS EG	$1.60 \pm 0.0$ 05	$1.33 \pm 0.00$ 5	0.160 $\pm 0.005$	0.270 $\pm 0.005$	0.117 $\pm 0.001$	-

Сравнение величины  $\Delta E_1$  для КТ  $Ag_2S$  и core/shell КТ  $Ag_2S/SiO_2$  показывает, что формирование  $SiO_2$  оболочки практически не меняет энергию активации температурного тушения.

Анализ результатов фитирования показывает, что за возникновение наблюдаемых пиков термовысвечивания отвечают дырочные ловушки с глубиной 0.117 эВ и 0.135 эВ (таблица 4.6). Формирование  $SiO_2$  оболочки приводит к исчезновению уровней с глубиной  $\sim 0.135$  эВ, что интерпретировано как

пассивации одного типа безызлучательных локализованных состояний, преимущественно локализованных на поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , что и приводит к росту квантового выхода люминесценции.

#### **Выводы к главе 4:**

1. Формирование core/shell систем КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  позволяет увеличить квантовый выход люминесценции до 35 раз. Для указанных образцов core/shell КТ достигали квантового выхода люминесценции, равного 8%.

2. Обнаружено, что формирование оболочки  $\text{ZnS}$  на интерфейсах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  приводит к увеличению квантового выхода люминесценции за счет пассивации поверхностных дефектов оболочкой и снижения эффективности безызлучательной рекомбинации.

3. Методом ИК спектров поглощения показано, что применяемая методика оболочки  $\text{SiO}_2$  позволяет на первой стадии осуществить замену лиганда и формирование субмонослойной оболочки  $\text{SiO}_2$  на поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при использовании  $\text{MPTMS}$ . Это сопровождается увеличением квантового выхода люминесценции, связанным как с локализацией носителей заряда в ядре за счет большой ширины запрещенной зоны оболочки  $\text{SiO}_2$  (core/shell I типа), так и с пассивацией центров безызлучательной рекомбинации. Увеличение серосодержащего прекурсора  $\text{MPTMS}$ , наоборот, способствует росту дефектного  $\text{Ag}_2\text{S}$ , и падению квантового выхода люминесценции.

4. Увеличение толщины оболочки кремния путем внесения тетраэтоксисилана привело к росту квантового выхода люминесценции за счет пассивации дефектов и улучшенной локализации зарядов в ядре  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Формирование core/shell КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  приводит одновременно к увеличению скорости излучательной рекомбинации вследствие локализации носителей заряда в ядре и к снижению константы безызлучательной рекомбинации.

5. Методом термостимулированной люминесценции обнаружено уменьшение концентрации мелких ловушек с энергией активации 0.135 эВ при формировании КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ .



## ГЛАВА 5 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ $\text{TiO}_2$ , ДЕКОРИРОВАННЫХ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ $\text{Ag}_2\text{S}$

Установление механизмов фото процессов в фотокаталитических агентах, используемых в системах очистки и обеззараживания воздуха и воды, бактерицидных составах, в настоящее время является актуальной задачей в связи с распространением различных заболеваний вирусной и бактериальной природы. Действие большинства подобных систем на сегодняшний день основано на фотоиндуцированном разделении носителей заряда (электронов и дырок) и генерации свободных электронов в кристаллах фотокатализатора, приводящем к продуцированию активных форм кислорода (АФК), включая пероксильные радикалы ( $\text{HO}_2\cdot$ ), супероксид-радикалы ( $\text{O}_2^-$ ), и перекись водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [211,212]. генерация свободных дырок способствует продуцированию гидроксильных радикалов ( $\cdot\text{OH}$ ) и синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ).

Наиболее часто используемыми соединениями в подобных системах, являются фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$ . Диоксид титана обладает его высокой фотокаталитической активностью, химической инертностью, низкой токсичностью. Однако использование  $\text{TiO}_2$  в чистом виде имеет ряд недостатков, среди которых низкий уровень поглощения света в видимой области спектра из-за большой ширины запрещенной зоны (3.2 эВ в структуре анатаза) [213].

Для устранения данного недостатка сначала использовали адсорбцию органических красителей, которые, как правило, отличает низкая фотостабильность [214]. В последние годы активно исследуется возможность сенсбилизации наночастиц  $\text{TiO}_2$  различного размера и геометрии с помощью полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек) с меньшей шириной эффективной запрещенной зоны [56, 62]. Перспективным представляется сенсбилизация  $\text{TiO}_2$  узкозонными полупроводниками с образованием структур с гетеропереходом, обеспечивающим разделение фотогенерированных носителей заряда. При этом обращается внимание на низкую токсичность материала

сенсibilизатора. По этой причине наиболее интересными являются нанокристаллы и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Однако и в этом случае встречаются трудности. Для пассивации квантовых точек необходимо использовать как можно более короткие молекулы, чтобы сохранять эффективный транспорт фотоиндуцированных зарядов в  $\text{TiO}_2$ . Имеется всего несколько работ, в которых рассматривается подобная ситуация [215,216]. Сопряжение или декорирование наночастиц  $\text{TiO}_2$  с нанокристаллами  $\text{Ag}_2\text{S}$  может значительно увеличивать область спектральной чувствительности фотокатализатора до 900-1000 нм и повышать его эффективность [59,215,216]. Однако эта проблема остается исследованной недостаточно для наносистем типа  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ .

В данной главе рассмотрены особенности трансформации оптических свойств коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных меркаптокислотами при декорировании ими наночастиц  $\text{TiO}_2$  в кристаллической модификации анатаза, а также фотокаталитические свойства разработанных наногетероструктур.

### 5.1 Спектральные свойства наноструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ [177]

В качестве сенсibilизаторов, использованных для декорирования НЧ  $\text{TiO}_2$ , применяли квантовые точки КТ сульфида серебра, пассивированные тиогликолевой кислотой ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ), 2-меркаптопропионовой кислотой ( $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  (в воде и этиленгликоле)) и L-цистеином ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$ )  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ . Методики синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  подробно описаны в главе 2.

Сборку гибридных наноструктур проводили путем высаживания КТ из раствора (см. главу 2). В случае использования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ , синтезированных в этиленгликоле, применять приведенный выше подход было невозможно ввиду низкой летучести этиленгликоля. Использовали длительное перемешивание смеси суспензии НЧ  $\text{TiO}_2$  в этаноле и концентрированного раствора КТ в этиленгликоле.

Напомним, что методом ПЭМ установлено скопление КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  непосредственно вблизи поверхности НЧ  $\text{TiO}_2$  для смесей НЧ  $\text{TiO}_2/\text{KTA}_{\text{g}_2\text{S}}/2\text{MPA}$  и НЧ  $\text{TiO}_2/\text{KTA}_{\text{g}_2\text{S}}/\text{SiO}_2/2\text{MPA}$  (в воде) (рис.2.14, 2,3), указывающее на адсорбцию

КТ и декорирование ими поверхности НЧ  $\text{TiO}_2$ . Для смесей НЧ  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  (в этиленгликоле) наблюдали скопление КТ близи НЧ на расстоянии 1-2 нм, что свидетельствует об адсорбции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в виде мицелл, препятствующих непосредственному контакту КТ с поверхностью НЧ  $\text{TiO}_2$  (рис.2.14, 4). В случае приготовления смесей НЧ  $\text{TiO}_2$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , а также  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  в ПЭМ-изображениях наблюдалось формирование агрегатов наночастиц  $\text{TiO}_2$  с фрагментарными включениями КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 2.14. 5,6).

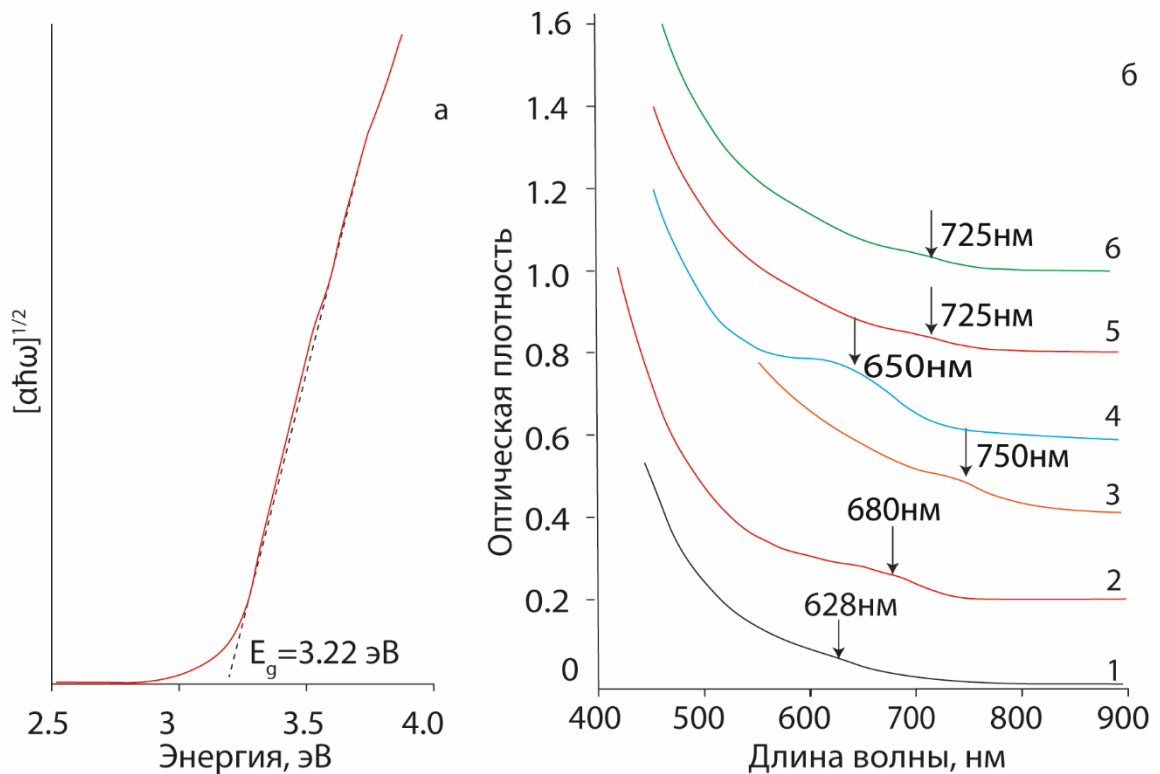


Рисунок 5.1 – Определение края поглощения НЧ  $\text{TiO}_2$  (а) и спектры оптического поглощения (б) исходных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ :  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде – 1,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле – 2,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  – 3,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  – 4,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$   $2\text{MPA}$  в воде – 5,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$   $2\text{MPA}$  в воде – 6

Вычисленное из спектров диффузного отражения (рис. 5.1 а) положение края фундаментального поглощения НЧ  $\text{TiO}_2$  составило 3.22 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны анатаза (3.2 эВ) [213]. В спектрах оптического поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  наблюдали широкие полосы, характерные для полупроводниковых КТ, смещенные в коротковолновую область относительно

края собственного поглощения монокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  (1.0 эВ) (подробная интерпретация выполнена в главе 3). Особенности были расположены в областях 628, 680, 750 и 650 нм для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  соответственно (рис. 5.1 б). Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS } 2\text{MPA}$  в воде и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  2MPA в воде особенности располагались в области 725 нм.

При декорировании НЧ  $\text{TiO}_2$  КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  в спектрах диффузного отражения обнаружено увеличение оптической плотности в более широкой, чем для КТ, области от 400 нм до 900 нм, что указывает на формирование наногетероструктур (рис. 5.2). Возникновение в спектрах поглощения дополнительных длинноволновых краев в области 700-900 нм указывает на формирование наногетероструктур и трансформацию вследствие этого системы оптических переходов.

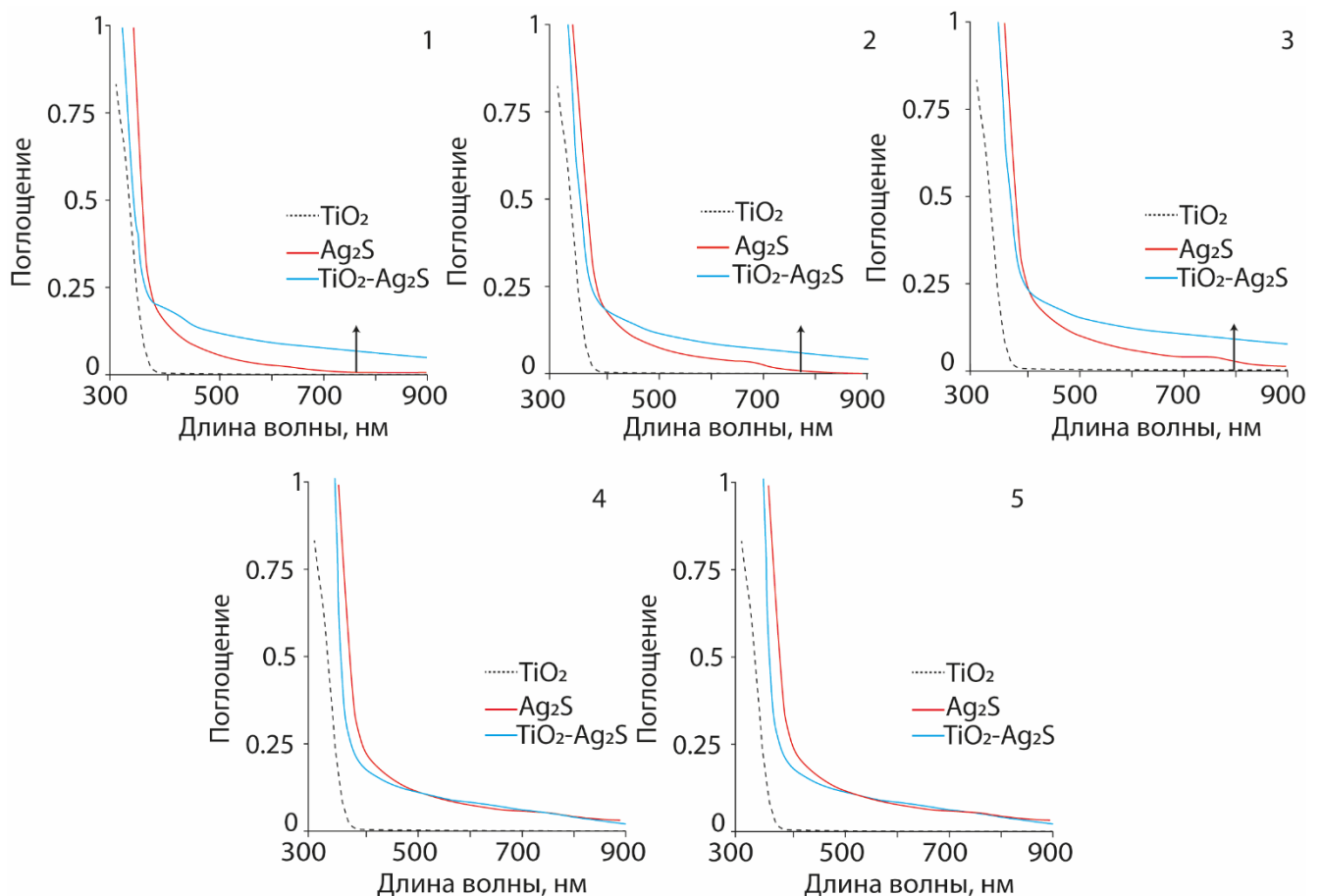


Рисунок 5.2 – Спектры оптического поглощения, полученные из спектров диффузного отражения НЧ  $\text{TiO}_2$  декорированных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в воде:  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  – 1,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  – 2,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  – 3,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS } 2\text{MPA}$  – 4,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  2MPA - 5

Образцы нанокристаллов  $\text{TiO}_2$  не имели заметной люминесценции, как при температуре 300К, так и при 77К. Изменения в спектре люминесценции КТ наблюдались только для образца  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде. В спектре люминесценции образца НЧ  $\text{TiO}_2/\text{KTAg}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде (рис. 5.3, 1) наблюдалось тушение люминесценции в 25 раз при температуре 300К, и в 3.5 раза при 77К, что, вероятно, является следствием фотопереноса заряда между компонентами гетеросистемы. В образцах  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  (рис. 5.3, 2,3) наблюдали полное тушение люминесценции КТ как при комнатной температуре, так и при температуре 77К.

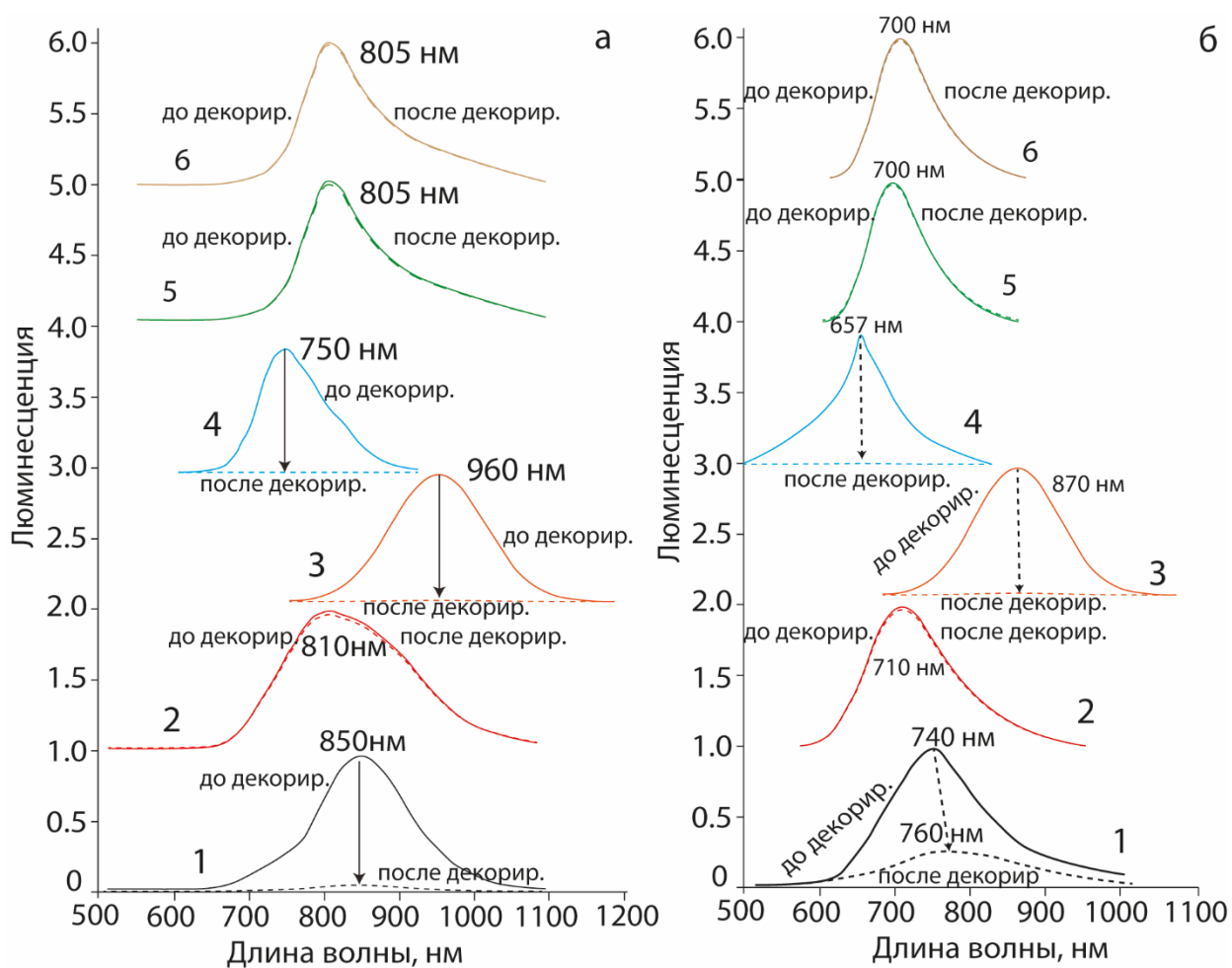


Рисунок 5.3 Спектры люминесценции при комнатной температуре (а), при температуре 77К (б) до и после декорирования  $\text{TiO}_2: \text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в воде – 1,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле – 2,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  – 3,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$  – 4,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  2MPA водн - 5,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  2 MPA водн. - 6

Напротив, для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , покрытых 2МРА в этиленгликоле при их адсорбции не обнаружено снижения интенсивности рекомбинационной люминесценции, как при 300К, так и при 77К. Неизменно оказалось и среднее время жизни люминесценции. Этот результат коррелирует с данными электронной микроскопии, которые демонстрируют сборку гетеросистем на заметном в 1-2 нм расстоянии, препятствующем фотопереносу носителей заряда.

При формировании оболочки  $\text{SiO}_2$ , как монослойной, так и толщиной 1 нм на поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  не наблюдалось изменений в спектре люминесценции КТ после декорирования НЧ  $\text{TiO}_2$ . Наблюдаемое сохранение люминесцентных свойств гетеросистем НЧ  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  2МРА и НЧ  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$  в этиленгликоле, указывает на отсутствие фотопереноса заряда в условиях разделения компонентов системы.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что в случае декорирования НЧ  $\text{TiO}_2$  КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$  в воде, в результате адсорбции формируется гетеросистема с переносом заряда.

## 5.2 Фотокаталитические свойства наноструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$

Фотокаталитическую активность КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и ассоциатов оценивали по скорости обесцвечивания метиленового голубого (рис. 5.4). Данная методика, основанная на фотокаталитическом разложении красителей (как правило метиленового голубого, родамина или метилоранжа) широко применяется [59, 217, 218]. Источники возбуждения имели длины волн 370 и 445 нм и 532 нм.

Все виды примененных в работе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  не проявляли заметной собственной фотокаталитической генерации активных форм кислорода.

Для ассоциатов НЧ  $\text{TiO}_2/\text{КТ } \text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$  в воде отмечена заметная фотокаталитическая активность, как при возбуждении в области интенсивного поглощения  $\text{TiO}_2$  (370 нм), так и за длинноволновым краем собственного поглощения (445 и 532 нм). При возбуждении в УФ области для ассоциатов НЧ  $\text{TiO}_2/\text{КТ } \text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$  наблюдалась большая эффективность фотосенсибилизации

активных форм кислорода, на что указывает ускорение фотодegradации метиленового голубого в 1.3 раза по сравнению с НЧ  $\text{TiO}_2$ .

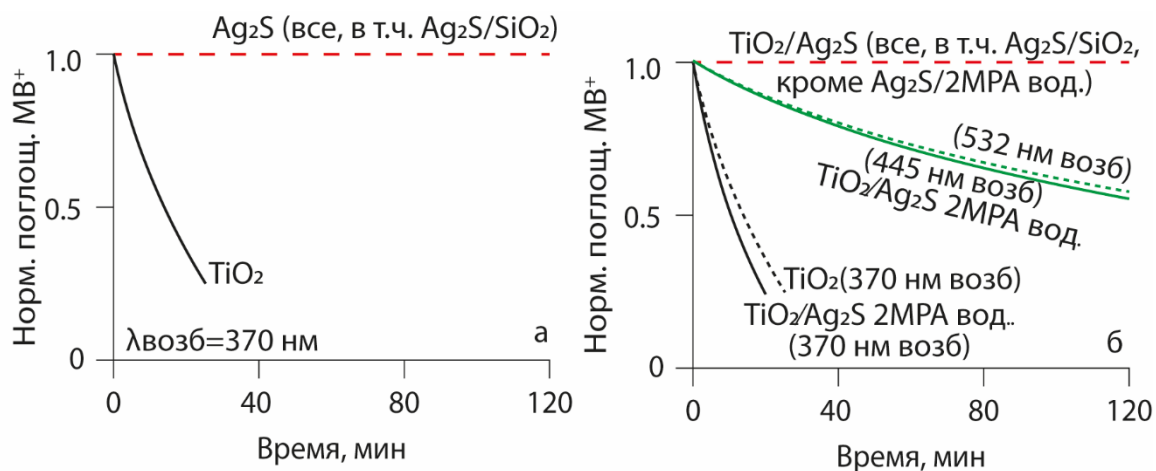


Рисунок 5.4. – Дegrадация  $\text{MB}^+$  в присутствии НЧ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$  в воде и этиленгликоле,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  2МРА в воде,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{МРА}$  в воде – а, и их ассоциатов с НЧ  $\text{TiO}_2$  – б

В случае НЧ  $\text{TiO}_2$ , декорированных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$  в этиленгликоле,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{МРА}$  фотокаталитическая активность при возбуждении в видимой области отсутствовала. При возбуждении в области поглощения  $\text{TiO}_2$  наблюдали замедление дegrадации  $\text{MB}^+$  по сравнению с чистыми НЧ  $\text{TiO}_2$ . Сделан вывод о том, что в данной ситуации замедление фотосенсибилизации связано с тем, что КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  поглощают часть возбуждающего излучения, снижая таким образом эффективность возбуждения  $\text{TiO}_2$ .

Для изучения механизмов переноса заряда, была разработана методика оценки эффективности фотоиндуцированного переноса носителей заряда в разрабатываемых гибридных наноструктурах по сенсибилизированной генерации АФК (супероксид радикалов, гидроксильных радикалов, перекиси водорода и синглетного кислорода), основанная на использовании селективных люминесцентных и абсорбционных сенсоров АФК (рис. 5.6).

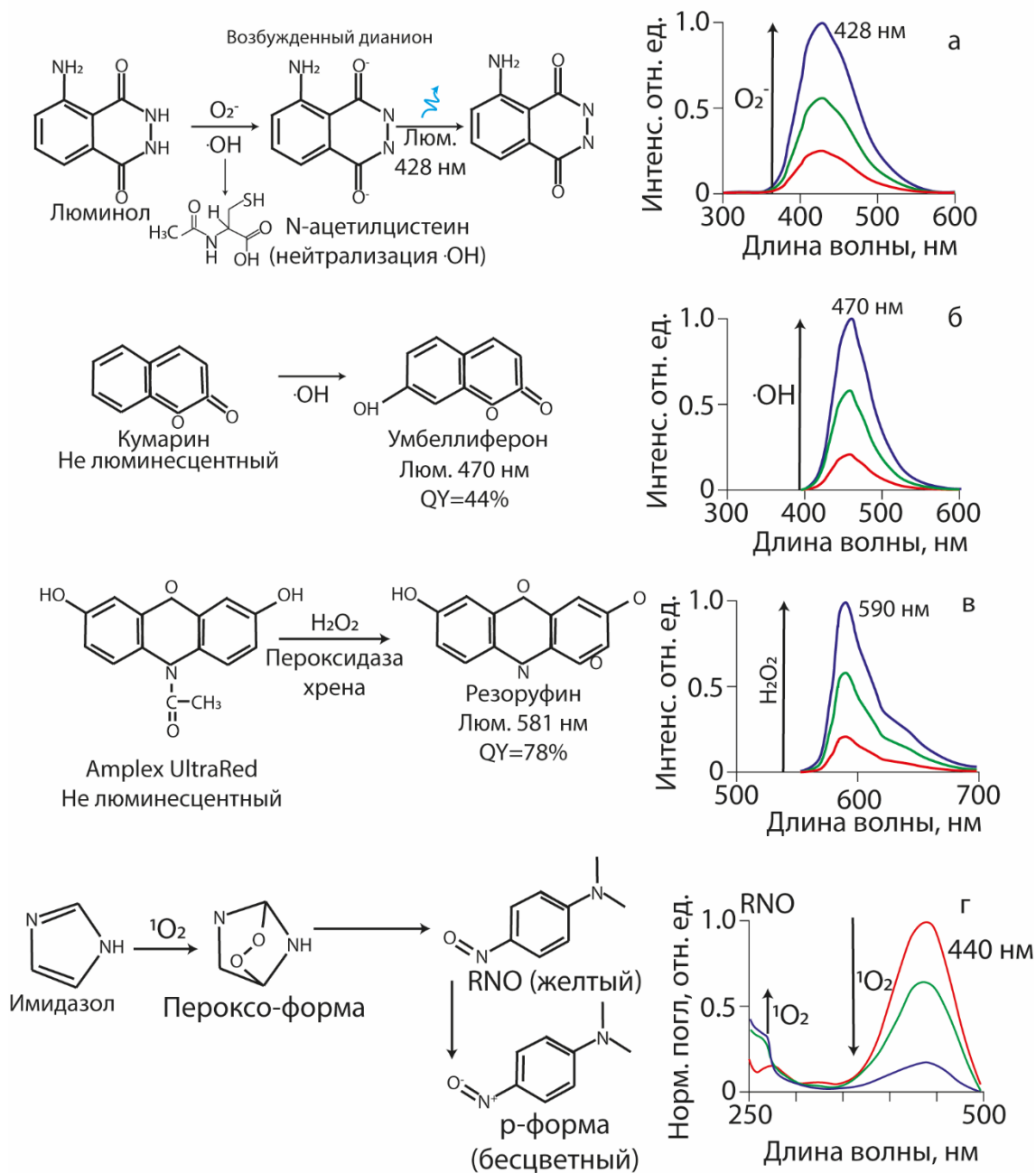


Рисунок 5.6 – Принципы действия селективных сенсоров активных форм кислорода: супероксид радикала – а, гидроксильного радикала – б, перекиси водорода – в, синглетного кислорода – г

Активность продуцирования супероксид-радикалов определяли по интенсивности хемилюминесценции люминола в области 428 нм [219]. Для детектирования супероксид-радикала использовали раствор 5-амино-2,3-дигидро-1,4-фталазиндиона (люминола) в диметилсульфоксиде в концентрации  $5 \times 10^{-5}$  моль/л. При взаимодействии с супероксид радикалом ( $O_2^{\cdot-}$ ) или гидроксильным



радикалом ( $^{\circ}\text{OH}$ ) люминол распадается на атом азота и молекулу 3-аминофталевой кислоты в возбужденном состоянии, которая испускает хемилюминесценцию в области 428 нм при  $\text{pH} > 8.2$ . Для измерения образец сенсбилизатора помещали в буферный раствор гидроксида натрия с  $\text{pH} = 11$ . Поскольку люминесценция люминола возможна как при взаимодействии с супероксид радикалом, так и с гидроксильным радикалом, в раствор люминола добавляли 1% N-ацетилцистеина, являющийся антиоксидантом-поглотителем гидроксильных радикалов [220]. Таким образом, избегается ошибка при измерении связанная с образованием гидроксильных радикалов.

Активность продуцирования гидроксильных радикалов устанавливали по скорости увеличения интенсивности люминесценции кумарина в области 460 нм [221]. Для детектирования гидроксильных радикалов ( $^{\circ}\text{OH}$ ) использовали водный раствор 2H-1-бензопиранона-2 (кумарина) в концентрации  $10^{-7}$  моль/л. Для проведения измерений образец помещали в фосфатный буферный раствор с  $\text{pH} = 7.4$ . Не люминесцирующий кумарин при взаимодействии с гидроксильным радикалом ( $^{\circ}\text{OH}$ ) при  $\text{pH} > 7$  переходит в 7-гидроксикумарин (умбеллиферон), обладающий интенсивной люминесценцией (квантовый выход 44%) в области 470 нм при возбуждении в области 370 нм.

Для детектирования перекиси водорода использовали люминесцентный сенсор на основе производной 10-ацетил-3,7-дигидроксифеноксазина (Amplex UltraRed) в концентрации  $10^{-7}$  моль/литр. При проведении измерений образец помещали в фосфатный буфер с  $\text{pH} = 7.4$  и добавкой  $10^{-4}$  молярных долей пероксидазы хрена. Amplex UltraRed не обладает люминесценцией, в присутствии пероксидазы хрена при  $\text{pH} = 7.2$  реагирует с перекисью водорода и переходит в резорурфин, интенсивно люминесцирующий в области 590 нм (квантовый выход 75%) [222]. Оценку активности генерации перекиси водорода производили по скорости увеличения интенсивности люминесценции резорурфина.

Для детектирования синглетного кислорода применялась восстановленная форма N,N-диметил-4-нитрозоанилина в виде раствора в фосфатном буфере при  $\text{pH} = 7.4$ , концентрацией  $4 \times 10^{-5}$  моль/литр с добавлением имидазола в соотношении

RNO:Имидазол, равного 1:160. Краситель имеет интенсивное поглощение в области 440 нм. Имидазол окисляется синглетным кислородом до пероксоформы, которая взаимодействует с красителем, восстанавливается обратно до имидазола и переводит RNO в бесцветный р-нитрозодиметиланилин [223]. По скорости обесцвечивания полосы поглощения в области 440 нм оценивали скорость продуцирования синглетного кислорода.

Результаты детектирования АФК в изученных нанокompозитах приведены на рис. 5.7.

При собственном возбуждении диоксида титана (370 нм) обнаружена сенсбилизация всех четырех измеряемых активных форм кислорода. При возбуждении НЧ  $\text{TiO}_2$  из видимой области АФК не детектировались. В гибридных наноструктурах НЧ  $\text{TiO}_2/\text{KTA}g_2\text{S}$  установлено усиление генерации супероксид радикалов и пероксида водорода, свидетельствующее о формировании каналов фотопереноса электрона между компонентами наноструктуры. Обнаруженное замедление генерации гидроксильных радикалов и синглетного кислорода указывает на фотоперенос дырки в гетеросистеме на квантовую точку, и её вероятное участие в фотокаталитической реакции разложения воды с образованием гидроксид-иона, а не гидроксильного радикала.

При возбуждении в видимой области (445 нм) в гибридных наноструктурах НЧ  $\text{TiO}_2/\text{KTA}g_2\text{S}$  возникает генерация всех детектируемых активных форм кислорода. При этом сенсбилизация синглетного кислорода и гидроксильного радикала имеет низкую эффективность. Таким образом, можно сделать вывод о наличии переноса электрона с КТ на диоксид титана, и переноса дырки с диоксида титана на КТ под действием видимого излучения, возбуждающего КТ.

Дальнейшим каналом оттока дырок с квантовой точки может быть реакция фотокаталитического разложения воды с образованием гидроксид-иона или гидроксильного радикала. Причем низкая эффективность генерации как синглетного кислорода, так и гидроксильных радикалов может свидетельствовать о том, что преимущественным каналом оттока дырок с КТ является реакция

разложения воды с образованием гидроксид-радикала, а не гидроксильного радикала.

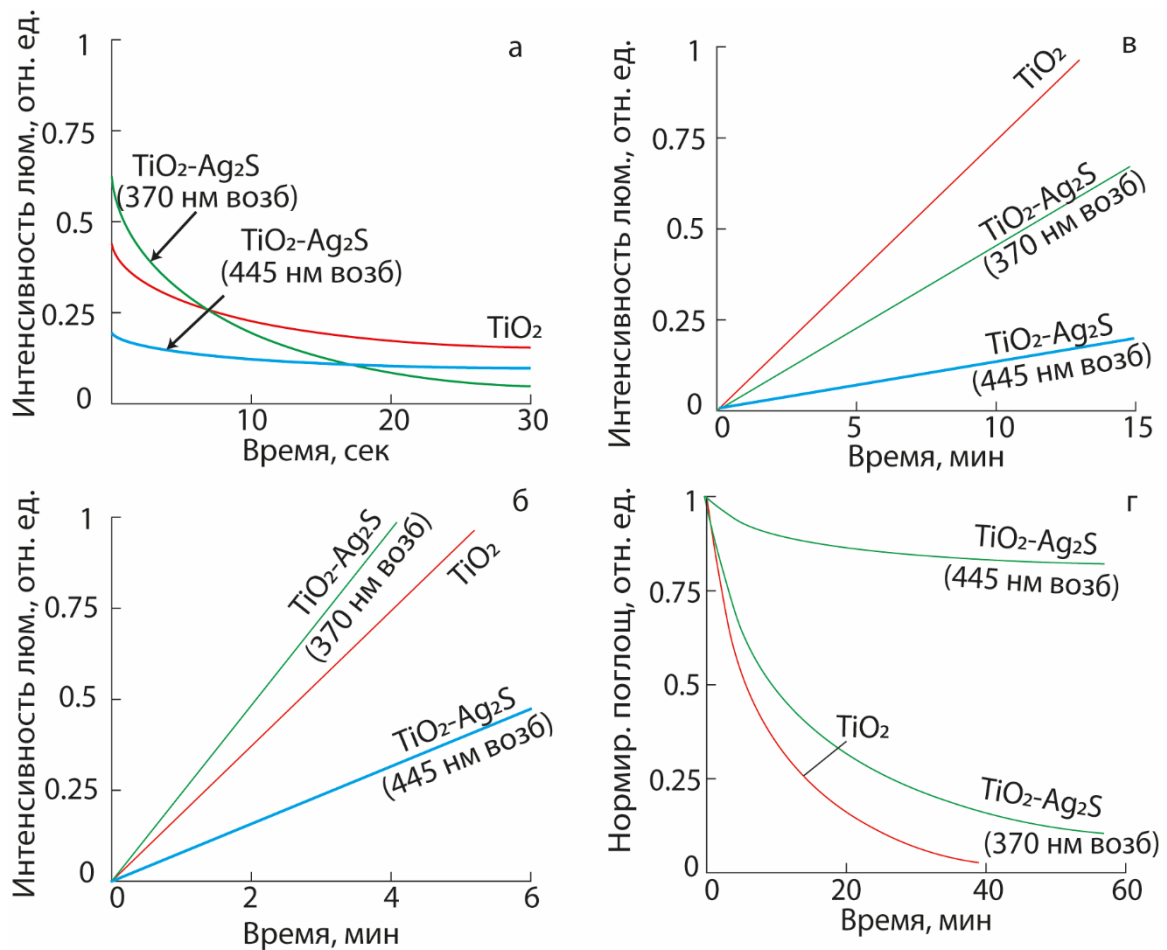


Рисунок 5.7 – Генерация активных форм кислорода изученными НЧ  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  водн.: супероксид радикала – 1, гидроксильного радикала – 2, перекиси водорода – 3, синглетного кислорода – 4

На основе полученных данных и литературных источников предложена схема фотокаталитических процессов в ассоциате (рис. 5.8).

Для стабильной работы сенсibilизатора требуется наличие фотопереноса дырок с квантовой точки. Согласно литературным данным квантовая точка способна за счёт переноса дырок сенсibilизировать реакции фотокаталитического разложения воды с образованием протона и гидроксид-радикала, либо гидроксильного радикала. Принимая во внимание низкую эффективность генерации последнего, можно сделать вывод о том, что доминирует первая реакция.

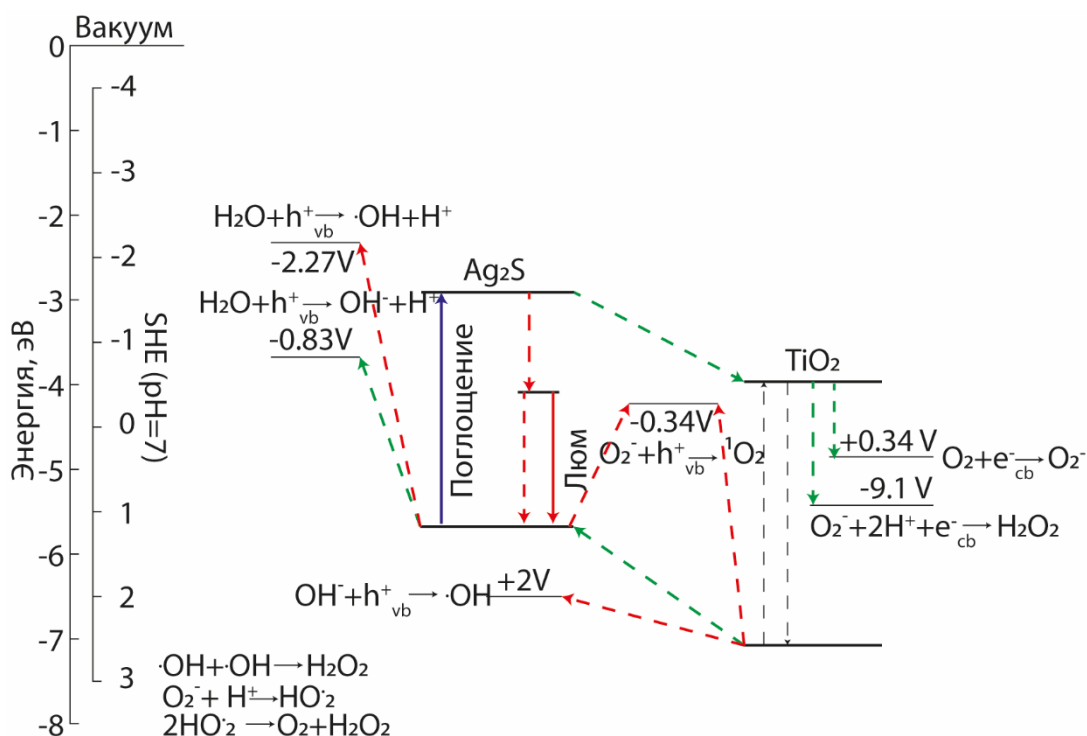


Рисунок 5.8 - Схема фотокаталитических реакций продуцирования активных форм кислорода в ассоциатах Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub>. Красными стрелками помечены менее вероятные реакции, зелеными – более вероятные. Данные о потенциалах взяты из [59,94,170, 224,225]

### Выводы к главе 5:

1. Сформированы гибридные ассоциаты коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S с наночастицами диоксида титана. Установлены спектральные признаки формирования наногетроструктуры и фотопереноса заряда. В области 700-900 нм возникают дополнительные длинноволновые полосы. В гибридных системах типа НЧ TiO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>S/2МРА в воде наблюдается снижение интенсивности люминесценции КТ, обусловленное фотопереносом заряда. При адсорбции мицеллярных структур из КТ Ag<sub>2</sub>S и этиленгликоля, а также core/shell КТ Ag<sub>2</sub>S/SiO<sub>2</sub> люминесцентные свойства сохраняются, а признаки фотопереноса заряда отсутствуют.

2. Полученные гибридные наноструктуры НЧ  $\text{TiO}_2/\text{КТ Ag}_2\text{S}$  проявляют фотокаталитическую активность при возбуждении излучением видимым излучением, что подтверждено фотообесцвечиванием метиленового голубого.

3. Разработана методика детектирования активных форм кислорода. Установлена фотосенсибилизация наноструктур НЧ  $\text{TiO}_2 / \text{КТ Ag}_2\text{S}$  к продцированию супероксид радикала, гидроксильного радикала, перекиси водорода, синглетного кислорода. При этом сенсибилизация синглетного кислорода и гидроксильного радикала имеет низкую эффективность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены новые закономерности люминесценции наноструктур, построенных на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных органическими лигандами тиолового ряда, покрытых оболочками  $\text{ZnS}$  и  $\text{SiO}_2$ , а также адсорбированных на поверхности нанокристаллов  $\text{TiO}_2$  и получены следующие наиболее важные результаты.

1. Разработаны приемы формирования коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиолового ряда (тиогликолевой кислотой, 2-меркаптопропионовой кислотой, L-цистеином), а также созданы на их основе core/shell системы  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , обладающие размерно-зависимой ИК экситонной и рекомбинационной люминесценцией с квантовым выходом до 8 % и временем жизни люминесценции в пределах от 1 нс до 77 нс.

2. Экспериментально установлен размерный эффект в спектрах рекомбинационной ИК люминесценции для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных с использованием поверхностных лигандов тиолового ряда

Показано, что положение максимумов полос ИК рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  зависит от размера нанокристаллов и типа используемого пассиватора, а центры локализованы вблизи интерфейсов нанокристаллов. Получены доказательства механизма ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , возникающей в результате излучательной рекомбинации электронов, локализованных на уровнях центров люминесценции с дырками.

3. Впервые реализовано фотоиндуцированное управление квантовым выходом люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  в этиленгликоле. Рост квантового выхода люминесценции в области 800 нм до 7.9% возникал при воздействии на коллоидный раствор излучения с длиной волны 405 нм и сопровождался увеличением среднего времени жизни люминесценции от 60 нс до 190 нс, что вызвано фотоиндуцированной докристаллизацией и снижением концентрации интерфейсных дефектов.

4. Методом ИК спектров поглощения выполнено обоснование пассивации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  тиолсодержащими молекулами и формирования  $\text{SiO}_2$  оболочки. Показано, что использование (3-меркаптопропил)триметоксисилана позволяет

сформировать субмонослойную оболочку  $\text{SiO}_2$  на интерфейсах  $\text{Ag}_2\text{S}$  в результате процедуры замены лиганда. По соотношению интенсивностей валентных колебаний силановых групп ( $1103 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ ) и  $1023 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ )) возможен контроль длины Si-O-Si цепей и толщины оболочки  $\text{SiO}_2$ .

5. Обнаружено изменение констант рекомбинации в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в процессе формирования оболочек. Наблюдаемое для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  снижение константы излучательной рекомбинации в 1.7-2.6 раза происходит за счет разделения зарядов на интерфейсе и снижение константы безызлучательной рекомбинации в 3.4-4.7 раз - за счет пассивации интерфейсных дефектов. Напротив, формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению константы излучательной рекомбинации в 3.3-6.5 раз и снижению константы безызлучательной рекомбинации в 1.6-5.4 раза вследствие уменьшения концентрации мелких ловушек, обнаруженного методом термостимулированной люминесценции.

6. Показана возможность создания гибридных наноструктур на основе наночастиц  $\text{TiO}_2$ , декорированных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обеспечивающих генерацию активных форм кислорода при возбуждении излучением в видимой области спектра. В гетеросистеме  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  фотосенсибилизация активных форм кислорода наблюдается при непосредственном контакте компонентов, обеспечивающих фотоперенос заряда.

**СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Ovchinnikov, O.V. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // RSC Adv. - 2019. - V.9. - Art. N. 37312224.

2. Гревцева И.Г. Спектрально-люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  пассивированных молекулами L-цистеина. / И.Г. Гревцева, С.В. Асланов. // Известия РАН. Серия Физическая. - 2020. - Т. 84, N.5. - С. 628-630.

3. Ovchinnikov, O.V. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, M.S. Smirnov, [et. al] // Optical and Quantum Electronics - 2020. - V.52. - Art. N.198.

4. Овчинников, О.В. Квантовый выход люминесценции и константы рекомбинации в коллоидных core/shell квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, С. В. Асланов // Оптика и спектроскопия. - 2020. - Т.128. В.12. - С. 1926-1932.

5. Ovchinnikov, O.V. Structural and optical properties of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  core/shell quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // Journal of Luminescence. - 2021. - V.231. - Art. N.117805.

6. Ovchinnikov, O.V. Colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  core/shell quantum dots with IR luminescence. / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // Optical Materials Express - 2021. - V.11, N. 1. - P. 89-104.

7. Овчинников, О.В.. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  для фотокаталитических приложений. / О.В. Овчинников, С.В. Асланов, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов // Физика твёрдого тела. - 2021. - Т. 63, В. 11. - С. 1766-1773.

8. Гревцева, И.Г. Влияние поверхностного окружения на фотостабильность люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, Л. Ю. Леонова, С. В. Асланов



// Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Материалы 24-й Международной конференции .— Краснодар, 2018 .— С. 303-307

9. Гревцева, И.Г. Обратимая фотодеградация ИК люминесценции коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, С. В. Асланов // Современные проблемы физики : сборник научных трудов : Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов, 13-15 июня 2018 г. — Минск, 2018 .— С. 196-201

10. О. В. Овчинников. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$ , пассивированных тиогликолевой кислотой / О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, И. Г. Гревцева, А. С. Перепелица, С. В. Асланов, В. Ю. Хохлов // Сборник трудов XI Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2019» .— Санкт-Петербург, 2019 .— С. 83-85 .

11. Гревцева, И.Г. Влияние поверхностного окружения на люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, Л. Ю. Леонова, С. В. Асланов // Взаимодействие излучений с твердым телом : 13-я Международная конференция, 30 сент. - 3 окт. 2019 г., г. Минск, Беларусь .— Минск, 2019 .— С. 239-241

12. Овчинников, О.В, С.В. Фотостабильность ИК люминесценции квантовых точек  $Ag_2S$  / О. В. Овчинников, И. Г. Гревцева, М. С. Смирнов, С. В. Асланов, А. С. Перепелица, Т. С. Кондратенко // Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах : сборник тезисов докладов и сообщений Всероссийской конференции-школы с международным участием .— Уфа, 2019 .— С. 16

13. Овчинников, О.В. Влияние молекул тиогликолевой кислоты на люминесцентные свойства квантовых точек  $Ag_2S$  / О. В. Овчинников, И. Г. Гревцева, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, А. С. Перепелица, С. В. Асланов, Л. Ю. Леонова // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы 25-й Международной научной конференции .— Краснодар, 2019 .— С. 304-308

14. Гревцева, И.Г. ИК люминесценция коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$ , пассивированных молекулами L-цистеина / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М.

С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, С. В. Асланов, Л. Ю. Леонова // Сборник трудов XI Международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики - 2019" .— Санкт-Петербург, 2019 .— С. 146-148

15. Гревцева, И.Г. Спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  пассивированных L-цистеином / И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, С. В. Асланов, Л. Ю. Леонова, Е. П. Татьяна // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы 25-й Международной научной конференции .— Краснодар, 2019 .— С. 314-317

16. Овчинников, О.В. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолевой кислотой / О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, М.А. Гревцева, А. С. Перепелица, С. В. Асланов, В. Ю. Хохлов // Сборник трудов XI Международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики - 2019" .— Санкт-Петербург, 2019 .— С. 83-85

17. Чевычелова Т.А. Квантовый выход и константы рекомбинации люминесценции в коллоидных CORE/SHELL квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  / Т. А. Чевычелова, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников, И. Г. Гревцева ; С. В. Асланов, // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы 26-й Международной научной конференции .— Краснодар, 2020 .— С. 143-147

18. Перепелица А.С. Оптические свойства core/shell квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , пассивированных тиогликолевой кислотой / А. С. Перепелица, И. Г. Гревцева, С. В. Асланов, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов // Сборник трудов XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2020» .— Санкт-Петербург, 2020 .— С. 235-237

19. Овчинников, О.В. Люминесцентные свойства квантовых точек CORE/SHELL  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , синтезированных в этиленгликоле / О. В. Овчинников, С. В. Асланов, М. С. Смирнов, А. С. Перепелица // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС--21), Екатеринбург, 18-25 марта 2021 г. — Екатеринбург, 2021 .— С. 276 .

20. Перепелица, А.С. ИК спектроскопические исследования формирования CORE/SHELL квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  / А. С. Перепелица, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, И. Г. Гревцева, С. В. Асланов, В. Ю. Хохлов // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС--21), Екатеринбург, 18-25 марта 2021 г. — Екатеринбург , 2021 .— С. 277

21. Перепелица А.С. Преобразование локализованных состояний при формировании люминесцирующих core/shell  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  квантовых точек / А. С. Перепелица, О. И. Овчинников, М. С. Смирнов, Т. С. Кондратенко, И. Г. Гревцева, С. В. Асланов // Материал VIII молодежной конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике, Иркутск, 5-10 июля 2021 г. - Иркутск, 2021. - С.163

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanomaterials Toxicity, Human Health and Environment / Intech Open; под ред. S. Clichici, G.A. Filip, G.M.D. Nascimento, 2020.
2. Nanocrystals Synthesis, Characterization and Applications / Intech Open; под ред. S. Neralla, 2012.
3. Mohamed, N.B.H. Use of MPA-capped CdS quantum dots for sensitive detection and quantification of Co<sup>2+</sup> ions in aqueous solution / N.B.H. Mohamed, H.B. Brahim, R. Mrad, [et. al] // *Analytica Chimica Acta*. - 2018. - V.1028, N.22. - P. 50-58.
4. Loss, D. Quantum computation with quantum dots / D. Loss, D.P. Vincenzo. // *Phys. Rev. A*. - 1998. - V. 57, Art. N. 120.
5. Reiss, P. Core/Shell semiconductor nanocrystals / P. Reiss, M. Protiere, L. Li // *Small*. - 2009. - V. 5, N.2. - P.154-168.
6. Martin, R. B. Optical limiting of silver-containing nanoparticles / R.B. Martin, M. J. Mezani, K. E. Riggs, [et. al] // *Optical Materials*. – 2007. – V.29. – P.788-793.
7. Bansal, A. K. Highly Luminescent Colloidal CdS Quantum Dots with Efficient Near-Infrared Electroluminescence in Light-Emitting Diodes / A.K. Bansal, F. Antolini, S. Zhang, [et. al] // *J. Phys. Chem. C* - 2016. - V.120, N.3. - P. 1871–1880.
8. Yarema, M. Infrared Emitting and Photoconducting Colloidal Silver Chalcogenide Nanocrystal Quantum Dots from a Silylamide-Promoted Synthesis / M. Yarema, S. Pichier, M. Sytnyk, [et. al] // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5, N. 5. – P. 3758-3765.
9. Liu, Y.-Y. Photodegradation of carbon dots cause cytotoxicity / Y.-Y. Liu, N.-Y. Yu, W.-D. Fang, [et. al] // *Nature Communications*. - 2021. - V.12. - Art. N. 812.
10. Xu, G. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine / G. Xu, S. Zeng, B. Zhang, [et. al] // *Chem. Rev.* - 2016. - V.116. - P. 12234-12327.
11. Zayed, D.G. Hybrid quantum dot-based theranostic nanomedicines for tumor-targeted drug delivery and cancer imaging / D. G. Zayed, A.S. Abdelhamid, M. S. Freag, [et. al] // *Nanomedicine*. - 2019. - V.14, N.3. - P.225-228.
12. Xu, G. Theranostic quantum dots for crossing blood–brain barrier in vitro and providing therapy of HIV-associated encephalopathy / G. Xu, S. Mahajan, I. Roy, [et al.] // *Frontiers in Pharmacology*. - 2013. - V.4. - Art. N. 140.
13. Dorfs, D. Type-I and Type-II Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization / D. Dorfs, S.G. Hickey, A. Eichmuller. // *Nanotechnologies for the Life Sciences*. - 2010. - P. 331-366.
14. Ranjbar-Navazi, Z. Cadmium-free quantum dot-based theranostics / Z. Ranjbar-Navazi, [et al.] // *Trends in Analytical Chemistry*. - 2019. - V.118. - P.386-400.
15. Lin, G. The future of quantum dots in drug discovery / G. Lin, F. Yin, K.-T. Yong // *Expert Opinion on Drug Discovery*. - 2014. V.9, N.9. - P.991-994
16. Reshak, A.H. Quantum dots in photocatalytic applications: efficiently enhancing visible light photocatalytic activity by integrating CdO quantum dots as

sensitizers / A. H. Reshak // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2017. - V.19. - P.24915-24927

17. Jouyande, M. Quantum dots for photocatalysis: synthesis and environmental applications / M. Jouyande, S. S. M. Khadem, S. Habibzadeh, [et. al] // *Green Chem.* - 2021.

18. Trauzettel, B. Spin qubits in graphene quantum dots / B. Trauzettel, D.V. Bulaev, D. Loss, [et. al] // *Nature Physics*. - 2007. - V.3. - P.192-196.

19. Norman, J.C. Quantum dot lasers—History and future prospects / J.C. Norman, R. P. Mirin, J. E. Bowers // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. - 2021. - V.39. - Art. N. 020802.

20. Geiregat, P. A bright future for colloidal quantum dot lasers / P. Geiregat, D.V. Thourhout, Z. Hens // *NPG Asia Materials*. - 2019. - V. 11. - Art. N. 41/

21. Karimzadeh, R. Thermal nonlinear refraction properties of Ag<sub>2</sub>S semiconductor nanocrystals with its application as a low power optical limiter / R. Karimzadeh, H. Aleali, N. Mansour // *Optics Communications*. – 2011. – V. 284. – P. 2370-2375.

22. Звягин, А.И. Нелинейно-оптические свойства ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов и молекул красителей: автореферат дис. канд. физ.- мат. наук: 01.04.05 / А.И. Звягин; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2020. – 16 с.

23. Aleali, H. Optical limiting response of Ag<sub>2</sub>S nanoparticles synthesized by laser ablation of silver target in DMSO/ H. Aleali, L. Sarkhosh, R. Karimzadeh, [et. al] // *Phys. Status Solidi B*. – 2011. – V.248, N.3. – P.680-685.

24. An, R. Photostability and Photodegradation Processes in Colloidal CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots / R. An, F. Zhang, X. Zou, [et. al] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. - 2018. - V.10, N.45. - P.39222–39227.

25. Labeau, O. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots / O. Labeau, Ph. Tamarat, B. Lounis // *Phys. Rev. Lett.* - 2003. - V.90, N.25. - Art. N. 257404.

26. Vokhmintcev, K.V. Quenching of quantum dots luminescence under light irradiation and its influence on the biological application / K. V. Vokhmintcev, C. Guhrenz, N. Gaponik, [et. al] // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. - 2017. - V.784. - Art. N. 012014.

27. Cheng, C.Y. Photo-stability and time-resolved photoluminescence study of colloidal CdSe/ZnS quantum dots passivated in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using atomic layer deposition / C.Y. Cheng, M.-H. Mao // *Journal of Applied Physics*. - 2016. - V.120, N.8. - Art. N. 083103.

28. Zidek, K. Quantum dot photodegradation due to CdSe-ZnO charge transfer: Transient absorption study / K. Zidek, K. Zheng, P. Chabera, [et. al] // *Appl. Phys. Lett.* - 2012. - V.100, Art. N. 243111.

29. Yuan, G. Two Mechanisms Determine Quantum Dot Blinking / G. Yuan, D.E. Gomez, N. Kirkwood, [et. al] // *ACS Nano* - 2018. - V. 12,N.4 - P. 3397-3405.

30. Efros, A.I. Origin and control of blinking in quantum dots / A. L. Efros, D. J. Nesbitt // *Nature Nanotechnology*. - 2016. - V.11. - P.661–671.

31. Pooja, P.C. Optical and electronic properties of CdTe quantum dots in their freezed solid matrix phase and solution phase / P. C. Pooja // *Materials Today Proceedings*. - 2020. - V. 28, N. 1 - P. 201-204.
32. Shen, M. Luminescent properties of CdTe quantum dots synthesized using 3-mercaptopropionic acid reduction of tellurium dioxide directly / M. Shen, W. Jia, Y. You, [et. al] // *Nanoscale Research Letters*. - 2013. - V.8. - Art. N. 253.
33. Li, G. Fluorescence and Optical Activity of Chiral CdTe Quantum Dots in Their Interaction with Amino Acids / G. Li, X. Fei, H. Liu, [et. al] // *ACS Nano*. - 2020. - V.14. - P. 4196-4205.
34. Li, Q. Silicon Nanoparticles with Surface Nitrogen: 90% Quantum Yield with Narrow Luminescence Bandwidth and the Ligand Structure Based Energy Law / Q. Li, T.-Y. Luo, M. Zhou, [et. al] // *ACS Nano* - 2016. - V.10, N.9. - P.8385–8393.
35. Bawendi, M.G. Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states / M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, L. E. Brus // *J. Chem. Phys.* - 1992. - V.96, Art. N. 946.
36. Nirmal, M. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton / M. Mirmal, C. B. Murray, M. G. Bawendi // *Phys. Rev. B* - 1994. - V.50, Art. N. 2293.
37. Li, Y. Stoichiometry-Controlled InP-Based Quantum Dots: Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence / Y. Li, X. Hou, X. Dai, [et. al] // *J. Am. Chem. Soc.* - 2019. - V.141, N.16 - P.6448–6452.
38. Шатских, Тамара Сергеевна. Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого : автореферат дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / Шатских Тамара Сергеевна; Воронеж. гос. ун-т. - Воронеж, 2015. - 16 с.
39. Greben, M. Photoluminescence quantum yield of PbS nanocrystals in colloidal suspensions / M. Greben, A. Fucikova, J. Valenta // *Journal of Applied Physics* - 2015. - V. 117, Art. N. 144306.
40. Dudka, T. Enhancement of the Fluorescence Quantum Yield of Thiol-Stabilized CdTe Quantum Dots Through Surface Passivation with Sodium Chloride and Bicarbonate / T. Dudka, S. V. Kershaw, S. Lin, [et. al] // *Zeitschrift für Physikalische Chemie* - 2018. - V.232, N.9-11, P. 1399-1412.
41. Li, G. Surface Ligand Engineering for Near-Unity Quantum Yield Inorganic Halide Perovskite QDs and High-Performance QLEDs / G. Li, J. Huang, H. Zhu, [et. al] // *Chem. Mater.* -2018. - V.30, N. 17. P.6099–6107.
42. Zhong, Q. L-Type Ligand-Assisted Acid-Free Synthesis of CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals with Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield and High Stability / Q. Zhong, M. Cao, Y. Xu, [et. al] // *Nano Letters*. - 2019. - V.19, N.6. P.4151-4157.
43. Jang, Y. Interface control of electronic and optical properties in IV–VI and II–VI core/shell colloidal quantum dots: a review / Y. Jang, A. Shapiro, M. Isarov, [et. al] // *Chem. Commun.* - 2017. - V.53. - P. 1002-1024.
44. Mirnajafizadeh, F. A Brief Review on Core/shell Quantum Dots / F. Mirnajafizadeh, J. A. Stride // *SDRP Journal of Nanotechnology & Material Science*. - 2020. - V.2, N.1. - P.121-126.

45. Xia, M. Surface Passivation of CdSe Quantum Dots in All Inorganic Amorphous Solid by Forming Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se Shell / M. Xia, C. Liu, Z. Zhao, [et. al] // *Scientific Reports*. - 2017. - V. 7. - Art. N.42359.
46. Hu, L. Luminescence Change of CdS and CdSe Quantum Dots on a Ag Film / L. Hu, T. Xu, H. Zhu, [et. al] // *ACS Omega*. - 2019. - V.4. - P. 14193-14201.
47. Seo, H. Unprecedented surface stabilized InP quantum dots with bidentate ligands / H. Seo, M. Bang, Y. Kim, [et. al] // *RSC Adv*. - 2020. - V.10. - Art. N. 11517.
48. Wen, Q. Impact of D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O Solvent Exchange on the Emission of HgTe and CdTe Quantum Dots: Polaron and Energy Transfer Effects / Q. Wen, S. V. Kershaw, S. Kalytchuk, [et. al] // *ACS Nano*. - 2016. - V.10. - P.4301-4311.
49. Semonin, O.E. Absolute Photoluminescence Quantum Yields of IR-26 Dye, PbS, and PbSe Quantum Dots / O. E. Semonin, J. C. Johnson, J.M. Luther, [et. al] // *J. Phys. Chem. Lett*. - 2010. - V.1, N.16. - P.2445–2450.
50. Gao, B. Synthesis of Highly Emissive CdSe Quantum Dots by Aqueous Precipitation Method / B. Gao, C. Shen, S. Tuan, [et. al] // *Nanomaterials*. - 2013. - V. 2013. - Art. N. 138526.
51. Brawand, N.P. Defect States and Charge Transport in Quantum Dot Solids / N. P. Brawand, M. B. Goldey, M. Voros, G. Gaili // *Chem. Mater*. - 2017. - V.29, N.3. P.1255–1262.
52. Giansante, C. Surface Traps in Colloidal Quantum Dots: A Combined Experimental and Theoretical Perspective / C. Giansante, I. Infante // *J. Phys. Chem. Lett*. - 2017. V. 8, N.20. - P.5209–5215.
53. Veamatahau, A. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states. / A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2015. - V.17, N.4 - P. 2850-2858.
54. Katsaba, A.V. Surface state effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals / A.V. Katsaba, S.A. Ambrozevich, A.G. Vitukhnovsky, [et. al] // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – P.184306-1-6.
55. Peng, H. Possible n-type carrier sources in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>k</sub> / H. Peng, J-H. Song, E. M. Hopper, [et. al] // *Chem. Mater*. - 2012. - V.24, N.1. - P. 106–114.
56. Tachan, Z. The importance of the TiO<sub>2</sub>/quantum dots interface in the recombination processes of quantum dot sensitized solar cells. / Z. Tachan, I. Hod, M. Shalom, [et. al] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2013. - V.15, N.11. - Art. N. 3841.
57. Raghavan, A. Decoration of graphene quantum dots on TiO<sub>2</sub> nanostructures: Photosensitizer and cocatalyst role for enhanced hydrogen generation / A. Raghavan, S. Sarkar, L. R. Nagappagari, [et. al] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2020. - V.59, N.29. - P.13060-13068.
58. Shariati, M.R. Dual cocatalyst loaded reverse type-I core/shell quantum dots for photocatalytic antibacterial applications / M. R. Shariati, A. Samadi-Maybodi, A. H. Colagar // *J. Mater. Chem. A*. - 2018. - V.6 - P. 20433-20443.
59. Ayodhya, D. Hydrothermally generated and highly efficient sunlight responsive SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> capped Ag<sub>2</sub>S nanocomposites for photocatalytic degradation

of organic dyes / D. Ayodhya, G. Veerabhadram // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2018. - V.6, N.1. - P.311–324.

60. Dargahzadeh, M. Completely quenching of the trap states emission of CdSe QDs by CdS/ZnS shell growth using a one pot photochemical approach and application for dye photo-degradation / M. Dargahzadeh, M. Molaei, M. Karimipour // *Journal of Luminescence*. - 2018. - V.203. - P. 723–729.

61. Liu, L. Optimizing the synthesis of CdS/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals for bioimaging applications / L. Liu, S. Hu, Y. Pan, [et. al] // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. - 2014. - V.5. - P.919–926.

62. Oberg, V.A. Hot-injection synthesized Ag<sub>2</sub>S CQDs with broad light absorption and high stability for solar cell applications / V. A. Oberg, X. Zhang, M. B. Johansson, [et. al] // *ChemNanoMat*. - 2018. - V. 4, N. 12. - Art. N.00263.

63. Yang, H.-Y. One-pot synthesis of water-dispersible Ag<sub>2</sub>S quantum dots with bright fluorescent emission in the second near-infrared window / H.-Y. Yang, Y.-W. Zhao, Z.-Y. Zhang, [et. al] // *Nanotechnology* – 2013. – V.24, N. 5. – Art. N. 055706.

64. Purushothaman, B. Ag<sub>2</sub>S quantum dot theragnostics / B. Purushothaman, J. M. Song // *Biomater. Sci*. - 2021. - V. 9. - P. 51-69.

65. Tang, R. Tunable Ultrasmall Visible-to-Extended Near-Infrared Emitting Silver Sulfide Quantum Dots for Integrin-Targeted Cancer Imaging / R. Tang, J. Xue, B. Xu, [et. al] // *ACS Nano*. - 2015. V.9, N.1. - P.220–230.

66. Rempel, S.V. The irradiation influence on the properties of silver sulfide (Ag<sub>2</sub>S) colloidal nanoparticles / S.V. Rempel, Y. V. Kuznetcova, E. Y. Gerasimov, [et. al] // *Phys. Solid State*. - 2017. - V.59, N.8. - P.1629-1636.

67. Hocaoglu, I. Emission tunable, cyto/hemocompatible, near-IR-emitting Ag<sub>2</sub>S quantum dots by aqueous decomposition of DMSA / I. Hocaoglu, F. Demir, O. Birer, [et. al] // *Nanoscale*. - 2014. - V. 6, P. 11921-11931.

68. Ding, C. Synthesis and Bioapplications of Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots with Near-Infrared Fluorescence / C. Ding, Y. Huang, Z. Shen, [et. al] // *Advanced Materials*. - 2021. - V. 33, N. 32. - Art. N. 2007768.

69. Jiang, P. Water-soluble Ag<sub>2</sub>S quantum dots for near-infrared fluorescence imaging in vivo / P. Jiang, C.-N. Zhu, Z.-L. Zhang, [et. al.] // *Biomaterials*. - 2012. - V.33, N.20. - P 5130-5135.

70. Xiang, J. L-Cysteine-Assisted Synthesis and Optical Properties of Ag<sub>2</sub>S Nanospheres / J. Xiang, H.Cao, Q. Wu, S.Zhang, X.Zhang, A.A. R. Watt // *J. Phys. Chem. C*. - 2008. - V.112. - P.3580-3584.

71. Wu, F.-F. A novel electrochemiluminescence immunosensor based on Mn doped Ag<sub>2</sub>S quantum dots probe for laminin detection / F.-F. Wu, Y. Zhou, J.-X. Wang, [et. al] // *Sensors and Actuators B*. - 2017. - V.243. - P. 1067–1074.

72. Perepelitsa, A.S. Thermostimulated luminescence of colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots / A.S. Perepelitsa, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, [et. al] // *Journal of Luminescence*. - 2018. - V.198. - P.357–363.



73. Hocaoglu, I. Development of highly luminescent and cytocompatible near-IR-emitting aqueous Ag<sub>2</sub>S quantum dots / I. Hocaoglu, M.N. Cizeciyan, R. Erdem, [et. al] // *J. Mater. Chem.* - 2012. - V. 22, - Art. N. 14674.

74. Zhang, Y. Ag<sub>2</sub>S Quantum Dot: A Bright and Biocompatible Fluorescent Nanoprobe in the Second Near-Infrared Window / Y. Zhang, G. Hong, Y. Zhang, [et. al] // *ACS Nano* - 2012. - V.6, N.5. - P. 3695-3702.

75. Duman, F. D. Highly luminescent and cytocompatible cationic Ag<sub>2</sub>S NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection / F. D. Duman, I. Hocaoglu, D. G. Ozturk, [et. al] // *Nanoscale.* - 2015. - V.7. - P.11352-11362

76. Mir, W. J. Origin of Unusual Excitonic Absorption and Emission from Colloidal Ag<sub>2</sub>S Nanocrystals: Ultrafast Photophysics and Solar Cell / W. J. Mir, A. Swamkar, R. Sharma, [et. al] // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2015. V.6, N.19. - P.3915-3922.

77. Wang, C. Facile Aqueous-Phase Synthesis of Biocompatible and Fluorescent Ag<sub>2</sub>S Nanoclusters for Bioimaging: Tunable Photoluminescence from Red to Near infrared / C. Wang, Y. Wang, L. Xu, [et. al] // *Small.* - 2012. - V.8,N.20. - P.3137–3142.

78. Du. Y. Near-Infrared Photoluminescent Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots from a Single Source Precursor / Y. Du, B. Xu, T. Fu, [et. al] // *Journal of the American Chemical Society.* - 2010. - V.132, N.5, P.1470–1471.

79. Ovchinnikov, O.V. Reverse photodegradation of infrared luminescence of colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots / O.V. Ovchinnikov, I. G. Grevtseva, M.S. Smirnov, [et. al] // *Journal of Luminescence.* - 2019. - V.207. - P. 626-632

80. Гревцева, И.Г. Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках Ag<sub>2</sub>S и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей: автореферат дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / И.Г. Гревцева; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2018. – 19 с.

81. Cao, Y. Thiolate-Mediated Photoinduced Synthesis of Ultrafine Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots from Silver Nanoparticles. / Y. Cao, W. Geng, R. Shi, [et. al] // *Angew and te Chemie International Edition.* - 2016. - V.55, N. 48. - P.14952-14957.

82. Buz, P.T. Development of near-infrared region luminescent N-acetyl-L-cysteine-coated Ag<sub>2</sub>S quantum dots with differential therapeutic effect. / P.T. Buz, F. D. Diman, M. Erkisa, [et. al] // *Nanomedicine.* - 2019. - V.14, N.8. - P.969-987.

83. Lim, W.P. Preparation of Ag<sub>2</sub>S Nanocrystals of Predictable Shape and Size / W.P. Lim, Z. Zhang, H.Y. Low, [et. al] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V.43. – P. 5685–5689.

84. Wang, Y. Fabrication of vascular endothelial growth factor antibody bioconjugated ultrasmall near-infrared fluorescent Ag<sub>2</sub>S quantum dots for targeted cancer imaging in vivo / Y. Wang, X.-P. Yan // *Chem. Commun.* - 2013. - V.49. - P.3324-3326

85. Yang, H.-Y. One-pot synthesis of water-dispersible Ag<sub>2</sub>S quantum dots with bright fluorescent emission in the second near-infrared window / H.-Y. Yang, Y-W. Zhao, Z-Y. Zhang, [et. al] // *Nanotechnology.* - 2013. - V. 24, N. 5. - Art. N. 055706.

86. Перепелица А.С. Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра: автореферат дис.

канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / А.С. Перепелица; Воронеж. гос. ун-т. - Воронеж, 2018. - 19 с.

87. Овчинников, О.В. Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в желатине / О. В. Овчинников, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов, [et. al] // Физика и техника полупроводников. - 2015. - Т. 49, В.3, С. 385-391.

88. Yang, H.-Y. One-pot synthesis of water-dispersible  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots with bright fluorescent emission in the second near-infrared window / H.-Y. Yang, Y-W. Zhao, Z-Y. Zhang, [et. al] // Nanotechnology. - 2013. - V. 24, N. 5. - Art. N. 055706.

89. Zeng, Y.-M. Interfacial Synthesis of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  Core/Shell Quantum Dots in a Droplet Microreactor / Y.-M. Zeng, L-J. Pan, J. Wang, [et. al] // ChemistrySelect - 2020. - V.5, N. 20. - P. 5889–5894.

90. Jiang, P. A room-temperature method for coating a ZnS shell on semiconductor quantum dots / P. Jiang, C.-N. Zhu, D.L. Zhu, [et. al] // Journal of Materials Chemistry C. - 2015. - V.3, N.5. - P. 964-967.

91. Karimipour, M. Strong NIR luminescent  $\text{Ag}_2\text{S}@/\text{ZnS}$  core-shells synthesized by a novel one pot pulsed microwave irradiation. / M. Karimipour, M. Moradi, M. Molaei // Journal of Luminescence. - 2017. - V. 182. - P.91-97.

92. Jiang, P. Thiol-based non-injection synthesis of near-infrared  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  core/shell quantum dots / P. Jiang, R. Wang, Z. Chen. // RSC Advances. - 2015. - V. 5, N.70. - P.56789-56793.

93. Karimipour, M. Reviving near infra-red emission of  $\text{Ag}_2\text{S}$  nanoparticles using interfacial defects in the  $\text{Ag}_2\text{S}@/\text{CdS}$  core-shell structure / M. Karimipour, L. Izadian, M. Molaei. // Luminescence. - 2017. - V.33, N.1. - P. 202-208.

94. He, H. Synthesis and characterization of robust  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  composite microrods with enhanced photocatalytic performance / H. He, S. Xue, Z. Wu, [et. al] // Journal of Materials Research. - 2016. - V. 31, N. 17. P.2598-2607.

95. Ovchinnikov, O.V. Luminescence of colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$  core/shell quantum dots capped with thioglycolic acid / O.V. Ovchinnikov, A.S. Perepelitsa, M.S. Smirnov, [et. al] // Journal of Luminescence. - 2020. - V.220. - Art. N. 117008.

96. Kayanuma, Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape / Y. Kayanuma // Phys. Rev. B. – V. 38, N. 14. – P. 9797-9805.

97. Brus, L.E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state / L. E. Brus // J. Chem. Phys. – 1984. – V.80. – P. 4403-4409.

98. Brus, L.E. Electronic wave functions in semiconductor custers: Experiment and Theory / L. E. Brus // J. Phys. Chem. - 1986. - V.90. - P.2555-2560.

99. Эфрос, А.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре / Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос // Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16, № 7. – С. 1209-1214.

100. Franceschetti, A. GaAs quantum structures: Comparison between direct pseudopotential and single-band truncated crystal calculations / A. Franceschetti, A. Zunger // J. Chem. Phys. - 1996. - V.104. - Art. N.5572.

101. Rama Krishna, M.V. Exciton spectra of semiconductor clusters / M. V. Rama Krishna, R. A. Friesner // *Phys. Rev. Lett.* - 1991. - V.67. - Art. N. 629.
102. Ferreyra, J. Quantum size effects on excitonic Coulomb and exchange energies in finite-barrier semiconductor quantum dots / J. Ferreyra, C. R. Proetto // *Phys. Rev. B* - 1999. - V.60. - Art N. 10672.
103. Gebreselassie, H. M. Multiple Exciton Generation Solar Cells Using CdSe Quantum Dots / H. M. Gebreselassie, R. B. Sharma, N. Chander // *AIP Conference Proceedings.* - 2011. - V.1391. - Art. N. 579.
104. Mezrag, F. Pseudopotential Study of CdTe Quantum Dots: Electronic and Optical Properties / F. Mezrag, N. Bouarissa // *Materials Research.* - 2019. - V. 22, N.3. - Art. N. e20171146.
105. Yu, W. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals / W. Yu, L. Qu, W. Guo, [et al.] // *Chem. Mater.* - 2003. - V.15, N.14. - P.2854–2860.
106. Moreels, I. Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots / I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, [et. al] // *ACS Nano.* - 2009. - V.3, N.10. - P.3023–3030.
107. Masumoto, Y. Size-dependent energy levels of CdTe quantum dots / Y. Masumoto, K. Sonobe // *Phys Rev B.* - 1997. - V.56, N.15. - P. 9734-9737.
108. Goryunova, M.A. Photostability of CdTe Quantum Dots and Graphene Quantum Dots under their Continuous Visible and UV Irradiation / M.A. Goryunova, A.S. Tsiporan, V. V. Slabko // *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics.* - 2021. - V.14, N.2. - P.249–257105.
109. Sousa, J.C.L. Determination of particle size distribution of water-soluble CdTe quantum dots by optical spectroscopy / J.C.L. Sousa, M.G. Vivas, J.L. Ferrari, [et. al] // *RSC Adv.* - 2014. - V.4. - P.36024–36030.
110. Kiprotich, S. Structural, optical and luminescence properties of CdTe quantum dots: Investigation on the effect of capping ligand ratio / S. Kiprotich, B.F. Dejene, M.O. Onani // *Mater. Res. Express.* - 2018. - V.5, N.6. - Art. N. 065028.
111. Wuister. S.F. Luminescence and growth of CdTe quantum dots and clusters / S.F. Wuister, F. van Deiel, A. Meijerink // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2003. - V.5. - P.1253–1258.
112. Chen, B. InP Quantum Dots: Synthesis and Lighting Applications / B. Chen, D. Li, F. Wang // *Small.* - 2020. - V. 16, N.32. - Art. N. 2002454.
113. Ekimov, A. I. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions / A. I. Ekimov, F. Hache, A. Efros, [et. al.] // *Journal of the Optical Society of America B.* - 1993. - V.10, N.1. - Art. N. 100.
114. Rosetti, R. J. Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites / R.J. Rossetti, J.L. Ellison, L.E. Brus, [et. al] // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 80, N.9. – P. 4464-4469.
115. Lippens, P.E. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites / P.E. Lippens, M. Lannoo // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39, N.15. – P. 10935-10942.

116. Liu, S. Synthesis of CdTe Quantum Dots with Tunable Photoluminescence Using Tellurium Dioxide as Tellurium Source / S. Liu, Y. Wang, K. Yang, [et. al] // Chinese Journal of Chemistry. - 2012. - V.30. - P.2440—2444.
117. Rosetti, R. J. Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites / R.J. Rosetti, J.L. Ellison, L.E. Brus, [et. al] // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 80, N.9. – P. 4464-4469.
118. Pellegrini, G. Finite depth square well model: Applicability and limitations / G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi // Journal of Applied Physics. – 2005. – V.97, N.7. – Art. N. 073706.
119. Nair. S.V. Electron states in a quantum dot in an effective-bond-orbital model / S. V. Nair, L. M. Ramaniah, K. C. Rustagi // Physical Review B. – 1992. – V.45, N.11. – P. 4969-5979.
120. Kayanuma, Y. Incomplete confinement of electrons and holes in microcrystals / Y. Kayanuma, H. Momiji // Physical Review B. – 1990. – V. 41, N.14. – P.10261-10263.
121. Fu, H. Local-density-derived semiempirical nonlocal pseudopotentials for InP with applications to large quantum dots / H. Fu, A. Zunger // Physical Review B. – 1997. – V. 55, N.14. – P. 1642-1653.
122. Kirkwood, N. Finding and Fixing Traps in II–VI and III–V Colloidal Quantum Dots: The Importance of Z-Type Ligand Passivation / N. Kirkwood, J. O. V. Monchen, R. W. Crisp, [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. - 2018. V.140, N.46 - P.15712–15723.
123. Masumoto, Y. Size-dependent energy levels of CdTe quantum dots / Y. Masumoto, K. Sonobe // Psys Rev B. - 1997. - V.56, N.15. - P. 9734-9737
124. Nideep, T.K. MSA capped CdTe quantum dots for pH sensing application / T. K. Nideep, M. Ramya, U. Sony, [et. al] // Mater. Res. Express. - 2019. - V.6, N.10. - Art. N. 105002
125. Lee, T. Surface modification effects on defect-related photoluminescence in colloidal CdS quantum dots / T. Lee, K. Shimura, D. Kim // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2018. - V.20, N.17. - P. 11954-11958.
126. Nirmal, M. Observation of the "Dark Exciton" in CdSe Quantum Dots / M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi // Phys. Rev. Lett. - 1995. - V.75, N.20. - P.3728-3731.
127. Efros, Al.L. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, [et. al] // Physical Review B. – 1996. – V. 54, N.5. – P. 4843-4856.
128. Wehrenberg, B.L. Interband and Intraband Optical Studies of PbSe Colloidal Quantum Dots. / B.L. Wehrenberg, C. Wang, P. Cuyot-Sionnest // The Journal of Physical Chemistry B. - 2002. - V.106, N.41, P. 10634–10640.
129. Fernee, M. J. Highly efficient luminescence from a hybrid state found in strongly quantum confined PbS nanocrystals / M. J. Fernee, E. Thompsen, P.C. Jensen, [et. al.] // Nanotechnology. - 2006. - V. 17, N.4. - P.956–962.

130. Hasselbarth, A. Detection of shallow electron traps in quantum sized CdS by fluorescence quenching experiments / A. Hasselbarth, A. Eychmuller, H. Weller // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – V. 203, N.2-3. – P. 271-276.

131. Voznyy, O. Dynamic Trap Formation and Elimination in Colloidal Quantum / O. Voznyy, S.M. Thon, A.H. Ip, E.H. Sargent // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – V 4, N.6. – P. 987-992.

132. Ермолаев, В. Л. Влияние лигандов и растворителя на безызлучательные переходы в полупроводниковых квантовых точках / В.Л. Ермолаев // *Оптика и спектроскопия*. - 2018. - Т. 125, В. 2, С. 247-263

133. Ortega-Rodriguez, A. 10-Fold Quantum Yield Improvement of Ag<sub>2</sub>S Nanoparticles by Fine Compositional Tuning / A. Ortega-Rodriguez, Y. Shen, I. Z. Gutierrez, [et. al] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. - 2020. - V.12, N. 11. - P.12500-12509.

134. Литвин, А.П. Исследование кинетики люминесценции квантовых точек сульфида свинца / А. П. Литвин, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова, А.В. Баранов // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. - 2012. - Т. 5 - С. 32-38.

135. Litvin, A. P. Size and Temperature Dependencies of the Low-Energy Electronic Structure of PbS Quantum Dots / A.P. Litvin, P.S. Parfenov, E.V. Ushakova, [et. al] // *The Journal of Physical Chemistry C* - 2014. - V.118, N.35, P.20721-20726.

136. Su, G. Size-dependent photoluminescence of PbS QDs embedded in silicate glasses / G. Su, C. Liu, Z. Deng, [et. al] // *Optical Materials Express*. - 2017. - V.7, N.7. - Art. N. 2197.

137. Ahamad, T. CdS quantum dots: growth, microstructural, optical and electrical characteristics / T. Ahamad, M.A. Majeed Khan, S. Kumar, [et. al] // *Appl. Phys. B* - 2016. - V.122, Art. N. 179.

138. Aharoni, A. Long-Range Electronic-to-Vibrational Energy Transfer from Nanocrystals to Their Surrounding Matrix Environment / A. Aharoni, D. Oron, U. Banin, [et. al] // *Phys. Rev. Lett.* - 2008. - V.100. - Art. N. 057404.

139. Du, H. Optical Properties of Colloidal PbSe Nanocrystals / H. Du, C. Chen, R. Krishnan, [et. al] // *Nano Letters*. - 2002. - V.2, N.11. - P. 1321–1324.

140. Lin, S. Theoretical and Experimental Investigation of the Electronic Structure and Quantum Confinement of Wet-Chemistry Synthesized Ag<sub>2</sub>S Nanocrystals / S. Lin, Y. Feng, X. Wen, [et. al] // *J. Phys. Chem. C*. - 2015. - V.119, N.1. - P.867-872.

141. Полупроводниковые соединения АПВVI / В. В. Горбачев. — М.: Металлургия, 1980. — 132 с.

142. Sadovnikov, S. I. Nonstoichiometry of nanocrystalline monoclinic silver sulfide / S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, A. A. Rempel // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2015. - V. 17. - P. 12466-12471.

143. Sadovnikov, S. I. Recent progress in nanostructured silver sulfide: from synthesis and nonstoichiometry to properties / S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev // *J. Mater. Chem. A*. - 2017. - V.5. - Art. N. 17676.

144. Sadovnikov, S. I. Structure and stoichiometry of nanocrystalline silver sulfide / S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, A. A. Rempel // *Doklady Physical Chemistry* – 2015. - V. 464, N.2. – P.238-243.
145. Sadovnikov, S. I. Synthesis of Ag<sub>2</sub>S colloidal solutions in D<sub>2</sub>O heavy water / S.I. Sadovnikov, A. I. Gusev / *RSC Advances*. - 2020. – V.10. - Art. N. 40171.
146. Junod, P. Metal-non-metal transition in silver chalcogenides / P. Junod, H. Hediger, B. Kilchor, J. Wulschleger // *Philosophical Magazine*. - 1977. - V.36, N.4. - P.941-958.
147. Zhang, Y. Controlled synthesis of Ag<sub>2</sub>S quantum dots and experimental determination of the exciton Bohr radius / Y. Zhang, Y. Liu, C. Li, [et. al] // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118, N. 9. – P. 4918–4923.
148. El-Nahass, M.M. Structural, optical and electrical properties of thermally evaporated Ag<sub>2</sub>S thin films / M.M. El-Nahass, A.A.M. Farag, E.M. Ibrahim, S. Abd-El-Rahman // *Vacuum*. – 2004. – V.72, N.4. – P. 453-460.
149. Zamiri, R. The structural and optical constants of Ag<sub>2</sub>S semiconductor nanostructure in the Far-Infrared / R. Zamiri, H. A. Ahangar, A. Zakaria, [et. al] // *Chemistry Central Journal*. - 2015. - V.9. - Art. N. 28
150. Jiang, P. Emission-tunable near-infrared Ag<sub>2</sub>S quantum dots / J. Peng, Z.-Q. Tian, C.-N. Zhu, [et. al] // *Chem. Mater*. – 2012. – V.24, N.1. – P.3-5.
151. Brelle, M.C. Synthesis and Ultrafast Study of Cysteine- and Glutathione-Capped Ag<sub>2</sub>S Semiconductor Colloidal Nanoparticles / M.C. Brelle, J. Z. Zhang, L. Nguen, R.L. Mehra // *J. Phys. Chem. A*. - 1999. - V.103, N.49. - P.10194–10201.
152. Asik, D. One step emission tunable synthesis of PEG coated Ag<sub>2</sub>S NIR quantum dots and the development of receptor targeted drug delivery vehicles thereof. / D. Asik, M.B. Yagci, F. Demir Duman, H. Yagci Acar // *Journal of Materials Chemistry B* - 2016. - V.4, N.11, P. 1941–1950.
153. AbouElhamd, A. R. Review of Core/Shell Quantum Dots Technology Integrated into Building's Glazing / A. R. AbouElhamd, K. A. Al-Sallai, A. Hassan. // *Energies*. - 2019. - V.12. - Art. N. 1058.
154. Baranov, A.V. Effect of ZnS shell thickness on the phonon spectra in CdSe quantum dots / A. V. Baranov, Y.P. Rakovich, J.F. Donegan, [et. al] // *Phys. Rev. B*. - 2003. - V.68. - Art. N. 165306.
155. Controlled synthesis of high quality type-II/type-I CdS/ZnSe/ZnS core/shell1/shell2 nanocrystals / J.Z. Niu, H. Shen, C. Zhou, [et. al] // *Dalton Trans*. - 2010. - V. 39. - P. 3308-3314
156. Rafipoor, M. Strain in InP/ZnSe, S core/shell quantum dots from lattice mismatch and shell thickness—Material stiffness influence / M. Rafipoor, H. Tarnatsky, D. Dupont, [et. al] // *J. Chem. Phys*. - 2019. - V.151. - Art. N. 154704.
157. Smith, A.M. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain / A.M. Smith, A. M. Mohs, S. Nie // *Nature Nanotechnology*. - 2009. - V.4. - P. 56–63.
158. Cheng, C.-T. Syntheses and photophysical properties of type-II CdSe/ZnTe/ZnS (core/shell/shell) quantum dots / C.-T. Cheng, C.-Y. Chen, C.-W. Lai, [et. al.] // *J. Mater. Chem*. - 2005. - V.15. - P.3409-3414.

159. Niu, J.Z. Controlled synthesis of high quality type-II/type-I CdS/ZnSe/ZnS core/shell1/shell2 nanocrystals / J.Z. Niu, H. Shen, C. Zhou, [et. al] // Dalton Trans. - 2010. - V. 39. - P. 3308-3314.

160. Abdellah, M. Balancing Electron Transfer and Surface Passivation in Gradient CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots Attached to ZnO / M. Abdellah, K. Zidek, K. Zheng, [et. al.] // J. Phys. Chem. Lett. - 2013. - V.4, N. 11, P. 1760–1765

161. Hyldahl, M.G. Photo-stability and performance of CdSe/ZnS quantum dots in luminescent solar concentrators / M.G. Hyldahl, S.T. Bailey, B.P. Wittmershaus // Solar Energy. - 2009. - V.83, N.4. - P.566–573

162. Greytak, A.B. Alternating layer addition approach to CdSe/CdS core/shell quantum dots with near-unity quantum yield and high on-time fractions / A. B. Greytak, P.M. Allen, W. Liu, [et. al] // Chem. Sci. - 2012. - V.3 - P.2028-2034.

163. Hanifi, D.A. Redefining near-unity luminescence in quantum dots with photothermal threshold quantum yield / D. A. Hanifi, N.D. Bronshein, B.A. Kosher, [et. al] // Science. - 2019 - V. 363, N.6432. - P.1199-1202.

164. Hines, M.A. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS - Capped CdSe nanocrystals / M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest // Journal of Physical Chemistry. - 1996. - V.100. - P.468-471.

165. Dabbousi, B.O. (CdSe)ZnS core - shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites / B.O. Dabbousi, F.V. Mikuilec, J.R. Heine, [et. al] // Journal of Physical Chemistry B. - 1997. - V. 101. - P. 9463-9475.

166. Физика соединений АИВVI. / Георгобиани А.Н., Шейнкман М.К. (ред.). - М.:Наука, 1986. — С. 289.

167. Yang, P. Highly Luminescent CdSe/CdxZn1-xS Quantum Dots Coated with Thickness-Controlled SiO<sub>2</sub> Shell through Silanization. / P. Yang, M. Ando, N. Murase // Langmuir - 2011. V.27, N.15. - P. 9535–9540.

168. Pan, Z. Highly Efficient Inverted Type-I CdS/CdSe Core/Shell Structure QD-Sensitized Solar Cells / Z. Pan, H. Zhang, K. Cheng, [et. al.] // ACS Nano. - 2012. - V.6, N.5. - P.3982–3991.

169. Nemchinov, A. Synthesis and Characterization of Type II ZnSe/CdS Core/Shell Nanocrystals / A. Nemchinov, M. Kirsanova, M. Zamkov, [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. - 2008. - V.112, N. 25. - P. 9301-9307.

170. Karimipour, M. Stabilizing NIR emission of Ag<sub>2</sub>S quantum dots in water using SnS<sub>2</sub> Shell / M. Karimipour, A. Keshavarz , M. Molaei // Journal of Luminescence. - 2018. - V.195. - P.339–343.

171. Гревцева И.Г. Спектрально-люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек Ag<sub>2</sub>S пассивированных молекулами L-цистеина. / И.Г. Гревцева, С.В. Асланов. // Известия РАН. Серия Физическая. - 2020. - Т. 84, N.5. - С. 628-630.

172. Ovchinnikov, O.V. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal Ag<sub>2</sub>S/2-MPA quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // RSC Adv. - 2019. - V.9. - Art. N. 37312224.

173. Ovchinnikov, O.V. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag<sub>2</sub>S quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, M.S. Smirnov, [et. al] // *Optical and Quantum Electronics* - 2020. - V.52. - Art. N.198.

174. Ovchinnikov, O.V. Structural and optical properties of Ag<sub>2</sub>S/SiO<sub>2</sub> core/shell quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // *Journal of Luminescence*. - 2021. - V.231. - Art. N.117805.

175. Ovchinnikov, O.V. Colloidal Ag<sub>2</sub>S/SiO<sub>2</sub> core/shell quantum dots with IR luminescence. / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // *Optical Materials Express* - 2021. - V.11, N. 1. - P. 89-104.

176. Овчинников, О.В. Квантовый выход люминесценции и константы рекомбинации в коллоидных core/shell квантовых точках Ag<sub>2</sub>S/ZnS и Ag<sub>2</sub>S/SiO<sub>2</sub> / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, С. В. Асланов // *Оптика и спектроскопия*. - 2020. - Т.128. В.12. - С. 1926-1932.

177. Овчинников, О.В. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек Ag<sub>2</sub>S для фотокаталитических приложений. / О.В. Овчинников, С.В. Асланов, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов // *Физика твёрдого тела*. - 2021. - Т. 63, В. 11. - С. 1766-1773.

178. Iravani, S. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods / S. Iravani, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari // *Res Pharm Sci*.- 2014. - V. 9, N 6. - P.385–406.

179. Nazar, R. Silver polymer nanocomposites by photoreduction of AgNO<sub>3</sub> and simultaneous photocrosslinking of the acrylic matrix: effect of PVP on Ag particle formation / R. Nazar, M. Sangermano, A. Vitale, [et. al] // *Journal of Polymer Engineering* - 2018. - V. 38, N.8. - P. 803-809.

180. Mallick, K. Polymer stabilized silver nanoparticles: A photochemical synthesis route. / K. Mallick, M.J. Witcomb, M.S. Scurell // *Journal of Materials Science*. - 2004. - V.39, N.14. - P. 4459-4463.

181. Hada, H. Photoreduction of silver ion in aqueous and alcoholic solutions / H. Hada, Y. Younezawa, A. Youshida, A. Kurakake // *The Journal of Physical Chemistry*. - 1976. - V. 80, N. 25. - P. 2728-2731.

182. Mileknin, A. Optical Phonons in Nanoclusters Formed by the Langmuir-Blodgett Technique / A. Mileknin, L.Sveshnikova, T.Duda, [et. al] // *Chinese Journal of Physics - Taipei* - 2011. - V. 49, N.1. - P.63-70.

183. Minceva-Shurakova, B. Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides / B. Minceva-Shurakova, M.Hajdoski, I.Grozdanov, C.J. Chunnillall // *J. Mol. Struct.* - 1997. - V. 410-411. - P. 267-270.

184. Кубелка, П. Статья по оптике красочных слоев. / П. Кубелка, Ф. Мунк. / *Z. Tech. Phys* - 1931. - V. 12 - P.595-611

185. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3ed. / Springer US; под ред. J. R. Lakowicz, 954 с.

186. Reindl, S. Quantum yield of triplet formation for indocyanine green. / S. Reindl, A. Penzkofer, S.-H. Gong, [et. al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. - 1997. - V. 105, N.1. - P.65-68



187. Chaudhry, M. The adverse role of excess negative ions in reducing the photoluminescence from water soluble MAA–CdSe/ZnS quantum dots in various phosphate buffers / M. Chaudhry, D.-K. Lim, R. Qamar, A.S. Bhatti // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2018. - V.20. - P.29446-29451
188. Banizi, Z.T. Optical properties of hydrothermally synthesized TGA-capped CdS nanoparticles: controlling crystalline size and phase / Z. T. Banizi, M. Seifi. // *Materials Research Express.* - 2017. - V.4, N.10. - 2017. - Art. N.105007
189. Piven, N.G. Effect of SH-containing ligands on the growth of CdS nanoparticles / N.G. Piven, Yu.B. Khalavka, L.P. Shcherbak. // *Inorganic Materials* - 2008. - V.44, N.10. - Art. N. 1047
190. Sousa, J. C. L. Effect of Mercaptosuccinic Acid Stabilizer Agent on the Optical Properties of Colloidal CdTe Quantum Dots / J. C. L. Sousa, M. G. Vivas, B. R. C. Vale, J. L. Ferrari, M. A. Schiavo. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* - 2018. - V.18, N.1, P.651-658
191. Sun, Q. Aqueous Synthesis and Characterization of TGA-capped CdSe Quantum Dots at Freezing Temperature / Q. Sun, Sh. Fu, T. Dong, Sh. Liu, Ch. Huang // *Molecules.* - 2012. - V.17. - P.8430-8438
192. Moradian, R. Structural, optical, and electrical properties of thioglycolic acid-capped CdTe quantum dots thin films / R. Moradian, M. Elahi, A. Hadizadeh, [et. al] // *International Nano Letters.* - 2013. - V.3. - Art. N.56
193. Zhang, Y. Overview of Stabilizing Ligands for Biocompatible Quantum Dot Nanocrystals / Y. Zhang, A. Clapp // *Sensors.* - 2011. - V.11. - P.11036-11055
194. Silva, F.O. Effect of surface ligands on the optical properties of aqueous soluble CdTe quantum dots / F. O. Silva, M.S. Carvalho, R. Mendonça, [et. al] // *Nanoscale Res Lett.* - 2012. - V.7, N.1. - P.536-1-536-10
195. Wageh, S. Effect of Environment on the Preparation of CdSe Quantum Dots Capped with Mercaptoacetic Acid / S. Wageh, A.A. Higazy, A.A. Al-Ghamdi, A.S. Hassouna // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* - 2014. - V.14. - P.6442–6451
196. Turakowsky, Ch. M. A primer on the synthesis, water-solubilization, and functionalization of quantum dots, their use as biological sensing agents, and present status / Ch.M. Tyrakowski, P.T. Snee // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. - V.16. - P.837-855
197. Gui. R. Recent advances in synthetic methods and applications of colloidal silver chalcogenide quantum dots / R. Gui, H. Jin, Z. Wang, L. Tan // *Coordination Chemistry Reviews* - 2015. - V.296. - P.91–124.
198. Ovchinnikov, O.V. Optical power limiting in ensembles of colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots. // O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa, T.S. Shatskikh, B.I. Shapiro. // *Quant. Electron.* - 2015. - V.45, N.2. - P.1143-1150
199. Ovchinnikov, O.V. Optical and structural properties of ensembles of colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots in gelatin / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, B.I. Shapiro, [et. al] // *Semiconductors.* - 2015. - V.49, N.3. - P.373-379
200. Tachiya, M. Kinetics of quenching of luminescent probes in micellar systems / M. Tachiya // *J. Chem. Phys.* - 1982. - V.76, Art. N. 340

201. Sadhu, S. Spectral and Kinetic Features of Nonradiative Energy Transfer in Hybrid Associates of Colloidal Quantum Dots and Organic Dyes. / S. Sadhu, M. Tachiya, A. Patra // *J. Phys. Chem. C*. - 2009. - V.113. - P.19488
202. Ovchinnikov, O.V. The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin. / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, N.V. Korolev, P.A. Golovinski, A.G.Vitukhnovsky // *Journal of Luminescence*. -2016. - V.179. - P.413-419
203. Chung, Ch. Self-Assembled Monolayers of Mercaptoacetic Acid on Ag Powder: Characterization by FT-IR Diffuse Reflection Spectroscopy / Ch. Chung, M. Lee. // *Bull. Korean Chem. Soc.* - 2004. - V.25, N.10. - P.1461-1462
204. Castro, J.L. Surface-enhanced raman scattering of 3-mercaptopropionic acid adsorbed on a colloidal silver surface. / J. L. Castro, M. R. Lopez-Ramirez, S. P. Centeno, J. C. Otero // *J. Raman Spectroscopy*. - 2004. - V.35. - P.997-1000.
205. Ihs, A. Chemisorption of L-Cysteine and 3-Mercaptopropionic Acid on Gold and Copper Surfaces: An Infrared Reflection-Absorption Study / A. Ihs, B. Liedberg // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 1991. - V.144, N.1. - P.282-292
206. Chen, S. Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water / S. Chen, K. Kimura // *Langmuir*. - 1999. - V.15, N.4. - P.1075-1082
207. Koneswaran, M. Mercaptoacetic acid capped CdS quantum dots as fluorescence single shot probe for mercury(II) / M. Koneswaran, R. Narayanaswamy. // *Sensors and Actuators B*. - 2009. - V.139, P.91–96
208. Fujimura, J. Evaluation of valence band top and electron affinity of SiO<sub>2</sub> and Si-based semiconductors using X-ray photoelectron spectroscopy / N. Fujimura, A. Ohta, K. Makihara, S. Miyazaki // *Japanese Journal of Applied Physics* - 2016. - V.55, Art. N. 08PC06
209. Tian, X.-D. SHINERS and plasmonic properties of Au Core SiO<sub>2</sub> shell nanoparticles with optimal core size and shell thickness / X.-D. Tian, B.-J. Liu, J.-F. Li, [et al.] // *Journal of Raman Spectroscopy*. - 2013. - V.44, N.7. - P.994-998.
210. Mousset, E. An unprecedented route of radical dot OH radical reactivity evidenced by an electrocatalytical process: Ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds. / E.Mousset, N.Oturana, M.A.Oturan // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2018. - V.226. - P.135-146
211. Li, M. Mechanistic characterization of titanium dioxide nanoparticle-induced toxicity using electron spin resonance / M. Li, J.-J. Yin, W.G. Wamer, Y.M. Lo // *Journal of Food and Drug Analysis*. – 2014. – V. 22, N.1. – P.76-85
212. Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena /A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk // *Surface Science Reports*. – 2008. – V. 63. – P. 515-582
213. Welte, A. Application of optical for the investigation of electronic and structural properties of sol-gel processed TiO<sub>2</sub> films / A. Welte, C. Waldauf, C. Brabec, P. Wellmann // *Thin Solid Films* – 2008 – V.516. – P. 7256-7259

214. Wu, K. / Resonant Raman study of dye instability in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> system: The effect of surface states // *Physica Status Solidi A*. – 2012. – V. 209, N. 7. – P.1396-1375.
215. Liu, Z. Enhanced charge-carrier transfer by CdS and Ag<sub>2</sub>S quantum dots co-sensitization for TiO<sub>2</sub> nanotube arrays // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – V.457. – P. 1-8.
216. Liu, B. Photoelectrical properties of Ag<sub>2</sub>S quantum dot-modified TiO<sub>2</sub> nanorod arrays and their application for photovoltaic devices / B. Liu, D. Wang, Y. Zhang, [et. al] // *Dalton Trans.* – 2013. – V.42, N.6. – P. 2232-2237.
217. Yadav, S.K. Synthesis of Ag<sub>2</sub>S–TiO<sub>2</sub> nanocomposites and their catalytic activity towards rhodamine B photodegradation / S.K. Yadav, P. Jeevanandam // *J. of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 649, N. 15. – P.483-490
218. Li, Z. Role of Ag<sub>2</sub>S coupling on enhancing the visible-light-induced catalytic property of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays / Z. Li, S. Xiong, G.Wang, Z. Xie, Z.Zhang // *Scientific Reports*. – 2016. – V.6. – Art. N. 19754.
219. Bedouhene, S. Luminol-amplified chemiluminescence detects mainly superoxide anion produced by human neutrophils /S. Bedouhene, F. M. Mati, M.Hurtado-Nedelec, [et. al] // *Am J Bood Res*. – 2017. – V.7, N.4.- P.41-48
220. Zhitkovich, A. N-Acetylcysteine: Antioxidant, Aldehyde Scavenger, and More / A. Zhnitkovich // *Chem. Res. Toxicol.* – 2019. – V.32, N.7. - P.1318-1319
221. Leandri, V. Coumarin as a Quantitative Probe for Hydroxyl Radical Formation in Heterogeneous Photocatalysis / V. Leandri, J. M. Gardner, M. Jonsson // *J. Phys. Chem. C*. -2019. – V.123, N.11. – P.6667-6674.
222. Mohanty. J.G. A highly sensitive fluorescent micro-assay of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> release from activated human leukocytes using a dihydroxyphenoxazine derivative./ J. G. Mohanty, J.S. Jaffe, E. S. Schulman, D.G. Raible // *J. Immunol Meth* – 1997 – V.202. – P.133-141.
223. Herman, J. Efficiency comparison of the imidazole plus RNO method for singlet oxygen detection in biorelevant solvents / J. Herman, S.L. Neal // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2019. - V. 411. - P. 5287-5296.
224. Kshirsagar, A.S. CuSbSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: novel type-II heterojunction nano-photocatalyst / A.S. Kshirsagar, P. K. Khanna // *Mater. Chem. Front.* - 2019. - V.3. - P.437-449
225. Xue, D.-J. CuSbSe<sub>2</sub> as a Potential Photovoltaic Absorber Material: Studies from Theory to Experiment. / D.-J. Xue, D. Yang, G. Wang. // *Adv. Energy Mater.* - 2015. - V.5. - Art. N. 1501203.