

Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек Ag_2S в желатине

© О.В. Овчинников[†], М.С. Смирнов⁺, Б.И. Шапиро*, Т.С. Шатских⁺, А.С. Перепелица⁺, Н.В. Королев⁺

⁺ Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

* Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
119571 Москва, Россия

(Получена 22 апреля 2014 г. Принята к печати 12 мая 2014 г.)

Проанализированы размерные зависимости спектров поглощения и люминесценции для ансамблей гидрофильных коллоидных квантовых точек Ag_2S , приготовленных золь-гель методом и диспергированных в желатине. Методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии найдено формирование наночастиц типа ядро/оболочка (core/shell). Для них характерно образование кристаллических ядер размером 1.5–2.0 нм и оболочек из желатины и ее комплексов с компонентами синтеза. Обнаруженная слабая размерная зависимость положения полос инфракрасной фотолюминесценции (в области 1000–1400 нм) для исследуемых ансамблей коллоидных квантовых точек Ag_2S объяснена в рамках модели излучательной рекомбинации локализованных на уровнях структурно-примесных дефектов электронов со свободными дырками.

1. Введение

В настоящее время большой научный и практический интерес представляют полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ). Они обладают энергетическим и оптическим спектром, настраиваемым вариацией размеров, широкой полосой возбуждения люминесценции, высокой фотостабильностью и т. д. Перечисленные свойства делают коллоидные КТ перспективными материалами для фотовольтаики и фотокатализа, биомаркеров и сенсоров для медицины [1–8].

Требование низкой токсичности КТ в биотехнологиях делает актуальным поиск новых методик приготовления нанокристаллических форм различного состава при условии сохранения гидрофильности получаемых коллоидных растворов. Одним из перспективных соединений для биоприменений является сернистое серебро [9–28]. Благодаря его предельно низкой водорастворимости и возможности кристаллизации в гидрофильных малотоксичных средах вероятно достижение высокой биологической совместимости для коллоидных КТ Ag_2S при одновременном управлении их оптическими свойствами за счет размерного эффекта [9]. Однако большинство результатов исследований, посвященных анализу размерных зависимостей спектров оптического поглощения и фотолюминесценции КТ Ag_2S , как правило, нетривиальны в своей интерпретации [9–28]. Из их анализа вытекает ряд основных общих заключений.

Во-первых, к настоящему времени разработан ряд приемов приготовления наночастиц состава Ag_2S [9–14, 20–28] или Ag_2S -precursor [15–19]. Большинство используемых агентов низкотоксичны, широко используются в современных биотехнологиях и обеспечивают гидрофильность образующихся коллоидных

растворов. Управление размером в пределах 1–10 нм достигают изменением температуры синтеза в диапазоне 120–200 °С.

Во-вторых, значения средних размеров наночастиц, установленные по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции, крайне редко сопоставляют с их оценками по спектрам оптического поглощения [17]. При этом смещенную в коротковолновую область полосу поглощения для наночастиц Ag_2S относительно ее положения у поли- и микрокристаллов анализируют по-разному. В одних случаях значение эффективной запрещенной зоны устанавливают по характерному для коллоидных КТ перегибу в спектрах поглощения [11, 12, 15], в других — аппроксимируют края спектров степенными зависимостями, характерными для прямых и непрямых оптических переходов в протяженных кристаллах (моно- и поликристаллы, тонкие пленки) [12, 18, 19, 25].

В-третьих, значения эффективной запрещенной зоны, установленные по краю поглощения, зачастую не коррелируют с общей оценочной размерной зависимостью этого параметра [10, 12, 15]. Также наблюдаемые коротковолновые смещения пика поглощения для частиц большего размера оказываются превышающими аналогичные значения для частиц меньшего размера. Например, наночастицы Ag_2S со средним размером 15–20 нм [14, 15] обладают большим на 0.3–0.5 эВ синим сдвигом пика поглощения, чем наночастицы с размерами 1.5–5.0 нм [9, 12, 14, 15]. Кроме того, в большинстве из рассмотренных ситуаций спектр поглощения имеет протяженный длинноволновый „хвост“ [9–12, 15, 17], однозначная интерпретация которого пока не выполнена.

В-четвертых, положения спектров фотолюминесценции ансамблей коллоидных КТ Ag_2S также имеют размерную зависимость [9–11]. В одних случаях наблюдают тесную связь положения пика люминесцен-

[†] E-mail: Ovchinnikov_O_V@rambler.ru

ции и характерного перегиба (или максимума) в спектре поглощения при незначительном стоковом сдвиге (50–70 нм) [9–11]. Эти полосы, как правило, имеют незначительную полуширину и могут быть отнесены к излучательной аннигиляции экситонов. Для другой группы объектов инфракрасная (ИК) люминесценция в диапазоне 900–1300 нм имеет более слабую размерную зависимость [9–12, 15–17, 29]. Природа центров, ее вызывающих, а также механизмы излучательной рекомбинации пока не установлены.

Обсуждаемые закономерности требуют учета склонности сернистого серебра к нестехиометрии (Ag_{2-x}S), наличия непрямой запрещенной зоны, а также присутствия заметной концентрации дефектов решетки [30–33].

Таким образом, в научной литературе отсутствует исчерпывающий экспериментальный материал, позволяющий сформулировать основные закономерности размерных эффектов в оптических свойствах коллоидных КТ Ag_2S , приготовленных в разных условиях. Данная работа посвящена анализу спектров поглощения и люминесцентных свойств коллоидных КТ Ag_2S , приготовленных в желатине золь–гель методом, их зависимости от размеров и структуры.

2. Методика эксперимента

2.1. Исследуемые образцы коллоидных квантовых точек Ag_2S

В работе исследовали структурные и оптические свойства ансамблей коллоидных КТ Ag_2S , стабилизированных в желатине. Их синтез осуществляли золь–гель методом путем двухструйного сливания водных растворов исходных реагентов AgNO_3 и Na_2S с помощью перистальтического насоса в термостатируемый реактор при 70°C , содержащий 2%-й раствор инертной фотографической желатины. Смешивание указанных компонентов осуществляли роторной мешалкой, вращающейся со скоростью 300 об/мин. Значение показателя $\text{pH} = 7$ поддерживали постоянным в течение всего синтеза. Скорость поступления растворов была фиксированной и составляла 40 мл/мин. Лимитирования стадии роста КТ достигали обрыванием химической реакции путем прекращения поступления компонентов смеси в область реакции. Далее полученные золи выдерживали при 90°C и постоянном перемешивании в том же реакторе в течение 3 ч.

Вариации размеров КТ Ag_2S достигали изменением количества вводимых реагентов. Выбор количества и соотношения исходных реагентов осуществляли на основе литературных данных [14, 15], в которых установлены близкие к оптимальным соответствующие значения. В результате синтезировали и исследовали образцы, для которых отношения массы получаемых КТ к массе желатины составляли $3.82 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $9.3 \cdot 10^{-1}$, $3.82 \cdot 10^{-1}$ и $1.07 \cdot 10^{-1}$.

2.2. Методики исследований

Сведения о кристаллической структуре синтезированных образцов получали на дифрактометре ARL X'TRA (Switzerland) с использованием излучения $K_{\alpha 1}$ меди.

Средние размеры коллоидных КТ, их дисперсию в ансамбле определяли по данным электронной микроскопии, полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 912AB OMEGA (Carl Zeiss, Germany).

Для измерения спектров оптического поглощения КТ Ag_2S использовали спектрофотометр USB2000+ с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA).

Люминесцентные исследования проводили с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛМО). В качестве фотоприемника в ближней ИК области использовали высокостабильный малошумящий фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем. Управление работой комплекса осуществляли автоматически PC Celeron-433 с помощью блока сопряжения. Источником возбуждения фотолюминесценции служил лазерный диод NDB7412T-1W (Nichia, Japan) с излучением на длине волны 440 нм.

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Структурные характеристики квантовых точек Ag_2S

Приготовленные образцы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ (рис. 1) и рентгеновской дифракции (рис. 2). На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения синтезированных образцов. Видно, что они представляют собой ансамбли коллоидных КТ Ag_2S . Гистограммы, приведенные слева на рис. 1, свидетельствуют о формировании КТ Ag_2S со средними размерами от 2 до 5 нм и дисперсией от 20 до 50%. Отношения массы получаемых КТ к массе желатины, составляющим $3.82 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $9.3 \cdot 10^{-1}$, $3.82 \cdot 10^{-1}$ и $1.07 \cdot 10^{-1}$, соответствуют ансамбли наночастиц (рис. 1, распределения 1–5) со средними размерами (2.5 ± 1.1) , (3.2 ± 1.6) , (5.3 ± 2) , (2.2 ± 0.9) , (4 ± 1.5) нм (далее образцы 1–5). Имеющийся разброс по размерам, достигающий 25–50%, обусловлен избранным подходом к синтезу КТ Ag_2S в водном растворе полимера [34, 35].

Обратим внимание на неоднородную структуру изображения коллоидных КТ Ag_2S . Для наночастиц максимальных размеров (рис. 1) отчетливо наблюдали темное пятно в центре и светлое кольцо вокруг. Анализ темнопольных изображений тех же участков образца, для которых на рис. 1 представлены светлопольные изображения, позволил интерпретировать темное пятно как кристаллическое ядро Ag_2S . Отличающееся от него светлое кольцо — оболочка, состоящая, по-видимому,

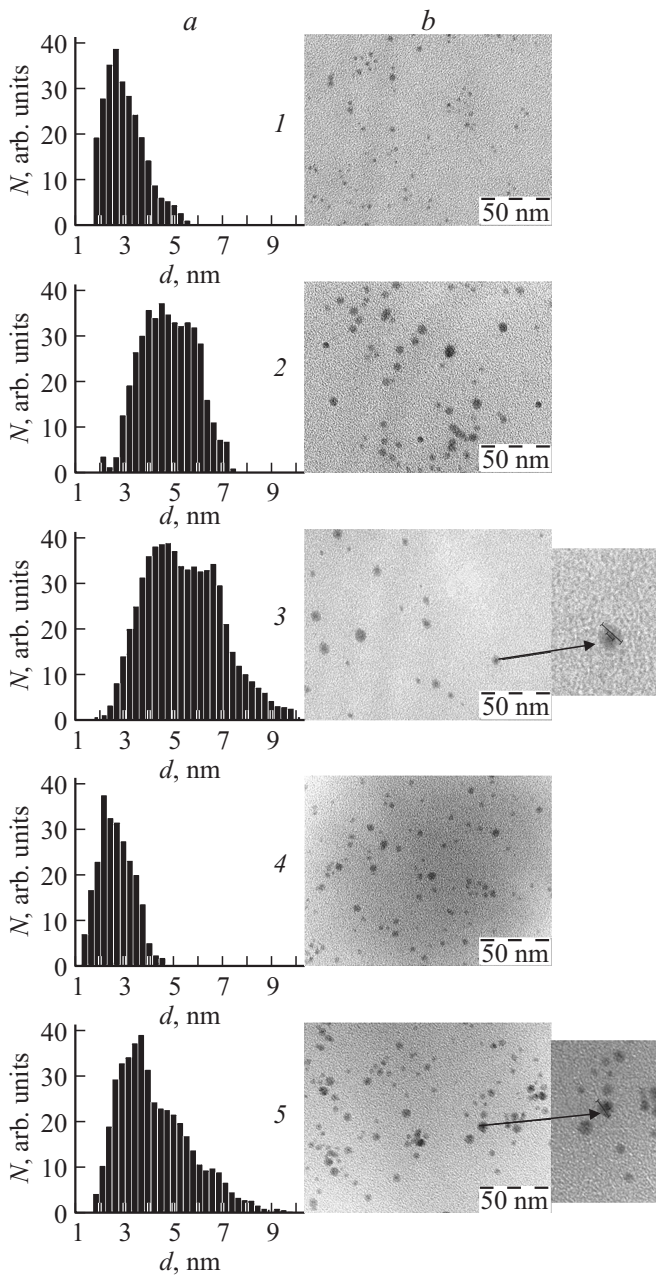


Рис. 1. ПЭМ-изображения коллоидных КТ Ag_2S и результаты их анализа. Номера изображений (b) и соответствующих им гистограмм (a) соответствуют номерам образцов 1–5.

из желатины и ее комплексов с компонентами синтеза. Следует заметить, что образование достаточно плотной оболочки толщиной 2.5–4.0 нм из желатины вокруг серебросодержащих полупроводниковых частиц, включая $AgNa$, известно [36]. Оно может возникать за счет взаимодействия нескольких полярных групп желатины с оборванными связями интерфейса КТ. Вероятно также образование вблизи наночастиц комплексов желатины и компонентов синтеза КТ, в том числе желатинатов серебра [36]. Оболочки указанного типа будут препят-

ствовать росту кристаллической решетки, типичной для нанокристаллов Ag_2S .

Необходимо также отметить, что формирование структур ядро/оболочка явно выражено для всех образцов, за исключением образца 1. Для него, по-видимому, размер оболочки минимален и на ПЭМ-изображениях явно не проявляется. Тогда следует ожидать, что размеры ядер образцов 2–5 должны быть меньше, чем представлено на рис. 1, a, и даже меньше, чем для образца 1.

По данным рентгеновской дифракции установлена кристаллическая структура синтезированных КТ Ag_2S (рис. 2). Кривая 1 представляет собой уширенные рефлексы, соответствующие моноклинной кристаллической решетке Ag_2S . Внизу показаны рефлексы, характерные для моноклинных кристаллов сернистого серебра. По мере продвижения от кривой 1 к кривой 5 наблюдали уширение рефлексов вплоть до расплывания дифрактограммы в одну широкую полосу начиная с кривой 3. Уширение рефлексов рентгеновской дифракции вызвано малым размером частиц в исследуемых ансамблях. Анализ кривых 1 и 2 по выражению Шеррера $d = 0.89\lambda / \beta \cos \theta_B$ [37], где d — средний диаметр наночастиц, λ — длина волны излучения $CuK\alpha_1$ (1.54056 Å), β (в радианах) — полуширина пика и θ_B — брэгговский угол рефлексов рентгеновской дифракции, подтверждает, что кристаллиты имеют размер $\sim (2 - 3)$ нм. Для кривых 3–5 рефлексы уширены настолько, что аналогичный прием неинформативен. Однако можно сделать качественное заключение о том, что их размер < 2 нм. Таким образом, размеры коллоидных КТ Ag_2S , определенные из ПЭМ-изображений, оказываются несколько завышенными по сравнению с их значениями, оцененными по формуле Шеррера. В свою очередь наличие широкого гало в области малых углов рентгеновской дифракции указывает на наличие неупорядоченной структуры в исследуемых образцах, что является косвенным под-

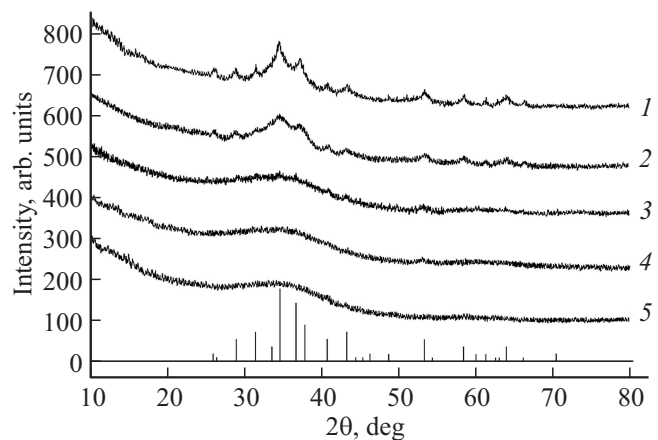


Рис. 2. Рентгеновская дифракция от ансамблей коллоидных КТ Ag_2S , охарактеризованных средними размерами (2.5 ± 1.1) (1), (3.2 ± 1.6) (2), (5.3 ± 2) (3), (2.2 ± 0.9) (4), (4 ± 1.5) нм (5).

тверждением заключения о формировании наночастиц типа ядро/оболочка.

3.2. Оптические свойства квантовых точек Ag_2S

На рис. 3 представлены спектры поглощения исследуемых ансамблей коллоидных КТ Ag_2S (образцы 1–5), записанные в области 250–800 нм. Спектральные полосы всех исследованных образцов имеют большую ширину и обнаруживают характерную особенность. Эта особенность расположена в области 2.50–2.58 эВ для образцов 1 и 2 (рис. 3, кривые 1, 2), а для образцов 3–5 эта область заключена в пределах 2.80–2.87 эВ (рис. 3, кривые 3–5). Ее появление является результатом преобладания в поглощении экситонного перехода, характерного для КТ. В свою очередь размывание отчетливого экситонного максимума в спектре поглощения вызвано дисперсией КТ по размерам. Реальный спектр представляет по сути суперпозицию спектров поглощения КТ разных размеров, сдвинутых друг относительно друга по шкале энергий [34,35]. Подобные закономерности характерны для ансамблей КТ, имеющих дисперсность по размерам, превышающую 10–15% [12,18,20,25,35]. Сделанное заключение подтверждается также тем, что для образцов 1, 4 и 5 ансамблей КТ Ag_2S , имеющих меньший разброс по размерам, возникают более ярко выраженные перегибы в спектре поглощения, чем для образцов 2 и 3, имеющих большую дисперсность. Еще одним важным фактором, оказывающим существенное влияние на форму спектра поглощения, являются дефекты кристаллической структуры. Их присутствие при-

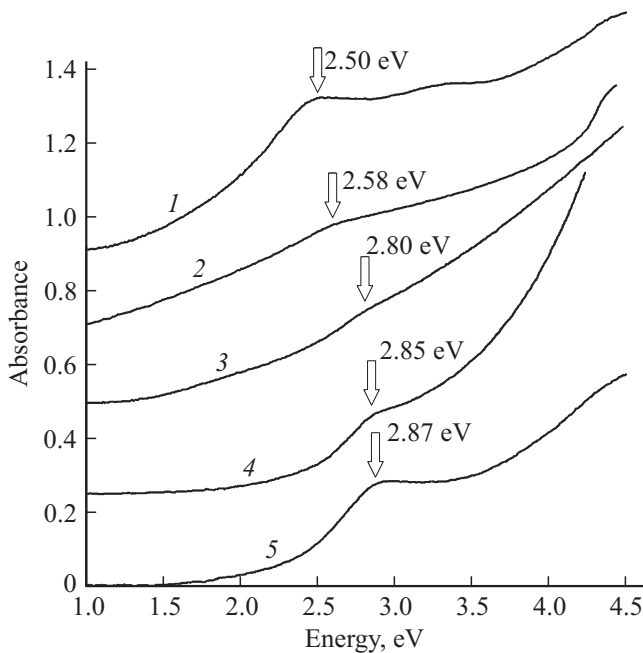


Рис. 3. Спектры оптического поглощения ансамблей коллоидных КТ Ag_2S . Номера спектров соответствуют номерам образцов.

Результаты оценок средних размеров \bar{d} квантовых точек Ag_2S

Номер образца	Спектры оптического поглощения		Данные ПЭМ
	$\hbar\omega$, эВ	\bar{d} , нм	\bar{d} , нм
1	2.50 ± 0.01	2.07 ± 0.02	2.50 ± 1.1
2	2.58 ± 0.01	2.01 ± 0.02	3.20 ± 1.6
3	2.80 ± 0.01	1.90 ± 0.02	5.30 ± 2.0
4	2.85 ± 0.01	1.88 ± 0.02	2.20 ± 0.9
5	2.87 ± 0.01	1.87 ± 0.02	4.00 ± 1.5

водит к заметному примесному поглощению с длинноволновой стороны относительно экситонного перехода. Положение этой области простирается от 2.2 до 1.2 эВ (рис. 3, кривые 2 и 3). Форма этих „хвостов“ индивидуальна. Наряду с влиянием дисперсии по размерам в исследуемых ансамблях КТ они обусловлены сравнительно мелкими ловушками, поглощение света электронами в которых приводит к размыванию спектров поглощения. Дефекты кристаллической структуры присущи этому соединению вследствие склонности сульфида серебра к нестехиометрии и имеют преимущественно структуру серебра [30,31].

Положение характерной особенности $\hbar\omega$ в каждом случае определяли по минимуму второй производной спектра поглощения по энергии $d^2A/d(\hbar\omega)^2$. Значения энергии экситонного перехода для исследованных образцов, установленные по второй производной от спектров поглощения КТ Ag_2S , составили (2.50 ± 0.02), (2.58 ± 0.02), (2.80 ± 0.02), (2.85 ± 0.02), (2.87 ± 0.02) эВ для образцов 1–5 соответственно.

Итак, для исследованных образцов экситонный пик поглощения сдвинут в коротковолновую область относительно края запрещенной зоны массивного кристалла Ag_2S (0.9–1.0 эВ) на 1.5–1.9 эВ. Эти данные позволили оценить средние размеры с использованием выражения Брюса [38]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{\text{Ry}}^*, \quad (1)$$

где $\Delta E = \hbar\omega - E_g$, $E_g = 1.0$ эВ [18,25], R — радиус КТ, $m_e^* = 0.22m_0$ и $m_h^* = 1.096m_0$ — эффективные массы электрона и дырки соответственно [17], $\epsilon = 5.95$ [14], $E_{\text{Ry}}^* = e^4/2\epsilon^2\hbar^2(m_e^{*-1} + m_h^{*-1})$ [38] — эффективная энергия Ридберга.

Результаты оценок средних размеров исследуемых образцов ансамблей КТ Ag_2S приведены в таблице и на рис. 4. Сравнительный анализ приведенных данных показывает заметные расхождения значения средних размеров КТ, установленных из спектров поглощения и ПЭМ-изображений. Все размеры, установленные из ПЭМ-изображений, значительно превышают их значения, полученные из спектров поглощения. Видно, что для образцов 3–5, средние размеры которых различаются более чем в 2 раза, положения перегибов в спектрах

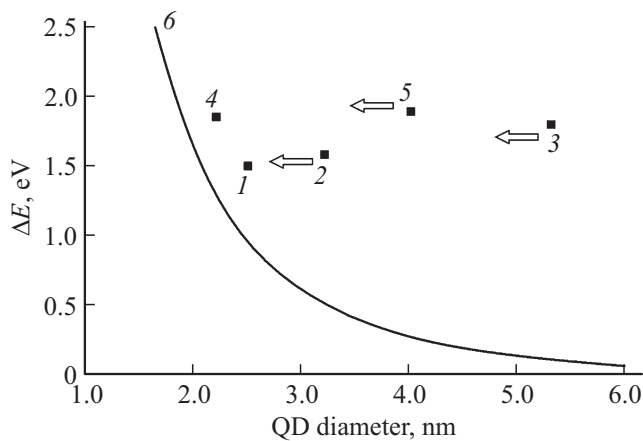


Рис. 4. Зависимость $\Delta E = \hbar\omega - E_g$ от размера КТ (QD) Ag_2S . Номера точек 1–5 соответствуют номерам образцов; 6 — кривая, рассчитанная по выражению (1).

поглощения практически одинаковы. Для образцов 1 и 4, напротив, характерны практически одинаковые размеры, найденные из анализа ПЭМ-изображений и значительно различающиеся энергии экситонных переходов в спектрах поглощения.

Перечисленные расхождения объяснимы на основе заключений о формировании КТ Ag_2S ядро/оболочка. В такой структуре электроны и дырки должны испытывать конфайнмент преимущественно в кристаллическом ядре, а его размеры должны определять энергетический и оптический спектры наночастиц. В свою очередь при учете толщины оболочки КТ Ag_2S экспериментальные точки на рис. 4 будут смещаться влево к теоретической кривой. Очевидно, именно это несоответствие приводит к аналогичным противоречиям между размерами и оптическими свойствами, наблюдаемым и другими авторами [9–12,15–18,29].

При возбуждении ансамблей коллоидных квантовых точек Ag_2S излучением с длиной волны, приходящейся на область их экситонного поглощения при 300 К (440 нм), наблюдали широкие полосы люминесценции в области 900–1400 нм. Для образца 1 можно отметить появление двух полос люминесценции с максимумами при 1085 и 1230 нм (рис. 5, кривая 1). Для образцов 3–5 проявлялась только одна полоса свечения, максимум которой расположен при 1215, 1190 и 1255 нм соответственно (рис. 5, кривые 3–5). Форма полосы свечения с максимумом при 1190 нм, характерной для образца 4, отличалась от формы полос для образцов 3 и 5. Можно связать эту закономерность с присутствием в спектре еще одной коротковолновой полосы (аналогично кривой 1 этого же рисунка), выделить которую из сложного контура пока не удалось.

Свечение имело заметную интенсивность для всех исследуемых образцов, кроме образца 2 (рис. 5). Для образцов 1, 3–5 стоксов сдвиг полосы люминесценции относительно особенности в спектре поглощения света

лежит в пределах 1.1–1.9 эВ. Столь значительная его величина, а также заметная полуширина спектра люминесценции указывают на участие в процессе люминесценции дефектов, на которых происходит излучательная рекомбинация. Заключение о рекомбинационном характере люминесценции коллоидных КТ Ag_2S подтверждается также данными других авторов [9–13,20,23].

Отсутствие в результирующем спектре заметного вклада от экситонной полосы люминесценции КТ Ag_2S свидетельствует о подавлении этого механизма свечения за счет быстрого захвата фотоносителей дефектно-примесными ловушками, конкурирующего с заполнением электронами низших экситонных состояний и связанными с этими состояниями излучательными переходами. Эта особенность характерна для существенно более экологичных низкотемпературных методик золь–гель синтеза коллоидных КТ [39–41].

Между интенсивностью люминесценции КТ Ag_2S и видом спектров поглощения наблюдали следующую корреляцию. Максимальную интенсивность люминесценции имели образцы 1 и 5, для которых характерен четкий перегиб в спектрах поглощения и слабый длинноволновый „хвост“, за который, как отмечалось выше, ответственны сравнительно мелкие электронные ловушки. Напротив, для образцов 3 и 4 интенсивность люминесценции очень слаба, и для образца 2 ее не удалось зафиксировать. Для них в спектрах поглощения имеется сильное длинноволновое крыло. Увеличение концентрации дефектов КТ приводит к снижению интенсивности свечения. Такое поведение свидетельствует о том, что уровни дефектов выступают преимущественно в роли центров безызлучательной рекомбинации. В свою очередь наблюдаемые спектры люминесценции, вероятно, неэлементарны и содержат в себе по меньшей мере две компоненты. Эта

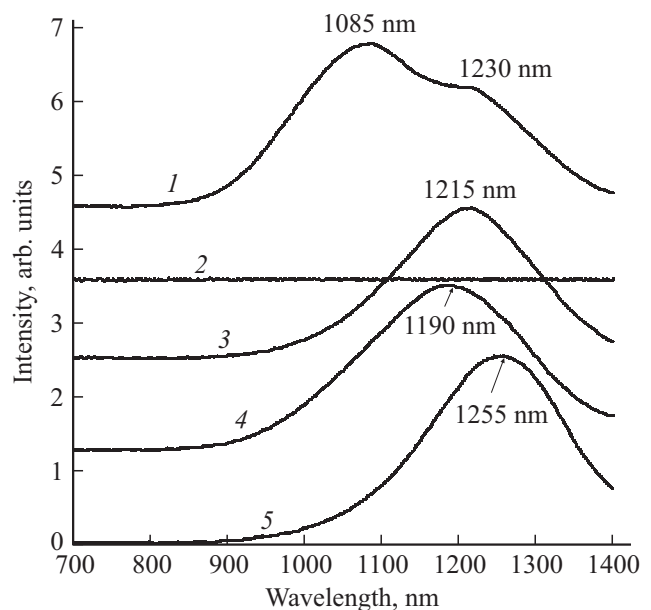


Рис. 5. Нормированные спектры люминесценции КТ Ag_2S . Номера кривых соответствуют номерам образцов.

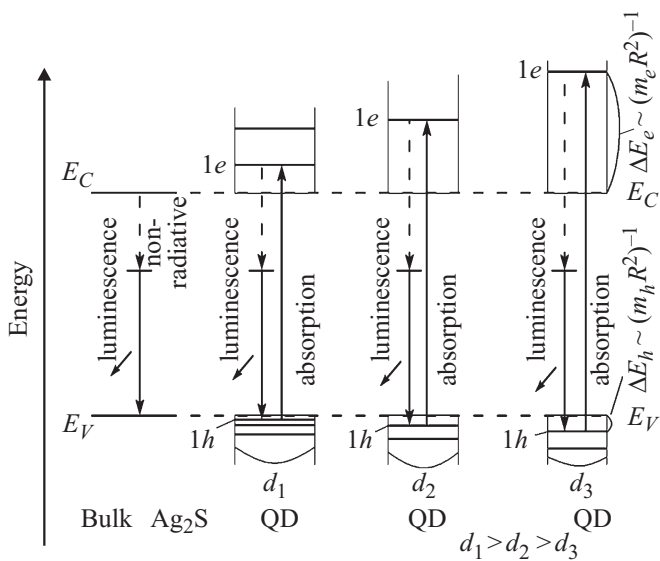


Рис. 6. Энергетическая диаграмма массивного кристалла Ag_2S и КТ (QD) Ag_2S в зависимости от диаметра.

особенность вносит определенный вклад в немонотонное изменение положения полосы люминесценции от образца к образцу.

Несмотря на то что энергия экситонного перехода в спектре поглощения при переходе от образца 1 к образцу 5 изменяется от 2.50 до 2.87 эВ, положение максимума полос люминесценции заключено в пределах 1.14–0.98 эВ. Столь слабую размерную зависимость полосы люминесценции для КТ Ag_2S наблюдали и другие авторы [9,10,17,20,23,29]. При этом однозначные объяснения этой закономерности пока отсутствуют для КТ Ag_2S , полученных разными способами. Так, в работе [32] наблюдали сдвиг пика люминесценции с увеличением среднего размера КТ Ag_2S лишь до 4 нм. Для КТ, размеры которых больше 4 нм, полоса люминесценции находится в одной и той же области. В ряде работ предполагается, что независимость люминесценции от размера определяется наличием оболочки из органического вещества [17,20,23]. Однако механизм такого влияния не найден.

Подобные зависимости могут быть обусловлены механизмом рекомбинации наблюдаемых полос свечения в КТ Ag_2S . На рис. 6 представлена эмпирическая диаграмма энергетических уровней в КТ Ag_2S , объясняющая особенности спектров люминесценции с учетом размерных эффектов в спектрах поглощения света. Она основывается на том, что центр люминесценции представляет собой электронную ловушку. Излучательный переход в этом случае вызван рекомбинацией локализованного электрона со свободной дыркой, т.е. по механизму Ламбэ–Клика.

Элементарные оценки показывают, что увеличение значения эффективной ширины запрещенной зоны для КТ Ag_2S с уменьшением радиусов до установленных значений обусловлено преимущественно размерным эффек-

том для состояний электронов в „зоне“ проводимости. Изменение энергии дырки, ввиду ее большой эффективной массы, при уменьшении размера КТ оказывается в 6 раз меньше. Далее, центр люминесценции является глубоким уровнем, волновая функция электрона на котором оказывается сосредоточенной в малой области, и влияние границ КТ на энергетическое положение центра люминесценции будет малым. По этой причине положение центра люминесценции в эффективной запрещенной зоне КТ с уменьшением ее размеров будет слабо меняться и остается близким к аналогичным значениям для массивного кристалла Ag_2S . В таком случае энергетическое расстояние между центром люминесценции и основным квантово-размерным дырочным уровнем, а следовательно, и положение максимума полосы люминесценции будут слабо зависеть от размера.

4. Заключение

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что применение золь–гель техники обеспечивает получение в желатине полупроводниковых КТ Ag_2S , имеющих сложную морфологию. Ее учет устраняет разногласия между их размерами и оптическими свойствами, в том числе наблюдаемыми нами в эксперименте и представленными в работах других авторов [9–18,25,29]. При этом оптические свойства КТ Ag_2S полностью определяются размерами их кристаллических ядер (1.5–2.0 нм) и не подвержены влиянию сформированных на ядрах оболочек из желатины и ее комплексов с компонентами синтеза. Существенное влияние на оптические свойства оказывают структурно-примесные дефекты кристаллического ядра, образующиеся на стадии синтеза, вследствие высокой степени нестехиометричности Ag_2S . Немонотонное изменение положения максимума полосы люминесценции и его слабая размерная зависимость объяснены в рамках неэлементарности наблюдаемых полос, а также рекомбинации локализованных на центрах свечения электронов со свободными дырками (механизм Ламбэ–Клика).

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 14-02-31278мол_а) и Министерством образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 1230).

Список литературы

- [1] H.-J. Eisler, V.C. Sundar, M.G. Bawendi, M. Walsh, H.I. Smith, V. Klimov. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (24), 4614 (2002).
- [2] B. Yang, J. Zhang, Y. Cui, K. Wang. *Appl. Optics*, **50** (31), G137 (2011).
- [3] А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов. *Письма ЖЭТФ*, **96** (1–2), 118 (2012).

- [4] A. Guchhait, A.K. Rath, A.J. Pal. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95** (2), 651 (2011).
- [5] A. Pourahmad. *Superlat. Microstruct.*, **52**, 276 (2012).
- [6] С.В. Ремпель, Н.С. Кожевникова, Н.Н. Александрова, А.А. Ремпель. *Неорг. матер.*, **47** (3), 271 (2011).
- [7] В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.Р. Набиев. *Рос. нанотехнол.*, **2** (1–2), 160 (2007).
- [8] В.А. Олейников. *Биоорганическая химия*, **37** (2), 171 (2011).
- [9] J. Peng, Ch.-N. Zhu, Zh.-L. Zhang, Zh.-Q. Tian, D.-W. Pang. *Biomaterials*, **33**, 5130 (2012).
- [10] J. Peng, Zh.-Q. Tian, Ch.-N. Zhu, Zh.-L. Zhang, D.-W. Pang. *Chem. Mater.*, **24**, 3 (2012).
- [11] Y. Du, B. Xu, T. Fu, M. Cai, F. Li, Y. Zhang, Q. Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (5), 1470 (2010).
- [12] H.-Y. Yang, Y.-W. Zhao, Zh.-Y. Zhang, H.-M. Xiong, Sh.-N. Yu. *Nanotechnology*, **24**, 055 706 (2013).
- [13] X.-F. Qian, J.Y. Shuang, Sh.-H. Lu, Z.-K. Zhu. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2504 (2001).
- [14] X. Lu, L. Li, W. Zhang, C. Wang. *Nanotechnology*, **16**, 2233 (2005).
- [15] J. Xiang, H. Cao, Q. Wu, S. Zhang, X. Zhang, A.A.R. Watt. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3580 (2008).
- [16] Y. Wang, X.-P. Yan. *Chem. Commun.*, **49**, 3324 (2013).
- [17] I. Hocaoglu, M.N. Cizmeciyan, R. Erdem, C. Ozen, A. Kurt, A. Sennaroglu, H.Y. Acar. *J. Mater. Chem.*, **22**, 14 674 (2012).
- [18] R. Chen, N.T. Nuhfer, L. Moussa, H.R. Morris, P.M. Whitmore. *Nanotechnology*, **19**, 455 604 (2008).
- [19] M. Yarema, S. Pichler, M. Sytnyk, R. Seyrkammer, R.T. Lechner, G. Fritz-Popovski, D. Jarzab, K. Szendrei, R. Resel, O. Korovyanko, M.A. Loi, O. Paris, G. Hesser, W. Heiss. *ASC Nano*, **5** (5), 3758 (2011).
- [20] Y. Zhang, G. Hong, Y. Zhang, G. Chen, F. Li, H. Dai, Q. Wang. *ASC Nano*, **6** (5), 3695 (2012).
- [21] M.S. León-Velázquez, R. Irizarry, M.E. Castro-Rosario. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5839 (2010).
- [22] R. de la Rica, A.H. Velders. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2875 (2011).
- [23] Ch. Wang, Y. Wang, L. Xu, D. Zhang, M. Liu, X. Li, H. Sun, Q. Lin, B. Yang. *Small*, **8** (20), 3137 (2012).
- [24] Sh. Yoan, M. Tomonari, D. Matsuo, K. Mori, T. Uruga, H. Yamashita. *Res. Chem. Intermed.*, **34** (5–7), 519 (2008).
- [25] K. Akamatsu, Sh. Takeji, M. Mizuhata, A. Kajinami, Sh. Deki, Sh. Takeoka, M. Fujii, Sh. Hayashi, K. Yamamoto. *Thin Sol. Films*, **359** (1), 55 (2000).
- [26] X. Zhang, Y. Gu, H. Chen. *J. Innovative Optical Health Sci.*, **7** (3), 135 059 (2014).
- [27] S.H. Liu, X.F. Qian, J. Yin, L. Hong, X.L. Wang, Z.K. Zhu. *J. Sol. St. Chem.*, **168**, 259 (2002).
- [28] J.-F. Zhu, Y.-J. Zhu, M.-G. Ma, L.-X. Yang, L. Gao. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3920 (2007).
- [29] Y. Zhang, Y. Liu, X. Chen, Q. Wang. *J. Phys. Chem. C*, **118** (9), 4918 (2014).
- [30] В.В. Горбачев. *Полупроводниковые соединения* (М., Металлургия, 1980) с. 12.
- [31] H. Reye, H. Schmalzried. *Zeitschrf Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd **128**, 93 (1981).
- [32] Ф.Ф. Алиев, М.Б. Джафаров, В.И. Эминова. *ФТП*, **44** (6), 749 (2010).
- [33] P. Junod. *Helvetica Phys. Acta*, **32** (6–7), 567 (1959).
- [34] О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, Т.С. Шатских, Е.Е. Бордюжа, С.А. Солдатенко. *Теор. exper. химия*, **48** (1), 48 (2012).
- [35] О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских, А.Н. Латышев, Pham Thi Hai Mien, В.Ю. Хохлов. *Опт. и спектр.*, **115** (3), 340 (2013).
- [36] Б.И. Шапиро. *Теоретические начала фотографического процесса* (М., Эдиториал, 2000) гл. 6, с. 59.
- [37] B.D. Cullity. *Element of X-ray diffraction* (Addison–Wesley, N.Y., 1978).
- [38] L.E. Brus. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4403 (1984).
- [39] G.W. Bryant, W. Jaskolski. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19 650 (2005).
- [40] M. Landoo, C. Delerue, G. Allan. *J. Luminesc.*, **70**, 170 (1996).
- [41] A. Hangleiter. *Phys. Rev. B*, **35** (17), 9149 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical and structural properties of ensembles of colloidal Ag_2S quantum dots in gelatin

O.V. Ovchinnikov⁺, M.S. Smirnov⁺, B.I. Shapiro^{*}, T.S. Shatskikh⁺, A.S. Perepelitsa⁺, N.V. Korolev⁺

⁺ Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

^{*} Lomonosov University of Fine Chemical Technologies,
119571 Moscow, Russia

Abstract The size dependence of the absorption and luminescence spectra for ensembles of hydrophilic colloidal Ag_2S quantum dots prepared by sol–gel method and dispersed in gelatin was analyzed. The formation of core/shell nanoparticles was found using X-ray diffraction, transmission electron microscopy methods. They are characterized by formation of crystal nuclei with size of 1.5–2.0 nm and a shell of gelatin and its complexes with synthetic components. The observed weak size dependence of the position of infrared photoluminescence bands (in the region 1000–1400 nm) for the ensembles of colloidal quantum dots Ag_2S was explained using the model of electrons radiative recombination at localized levels of structural and impurity defects with free holes.