

Фотостабильность люминесценции квантовых точек Ag_2S и структур ядро/оболочка $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$

© И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, В.Н. Дерепко, А.М.Х. Хуссейн, Н.Е. Егоров, Е.А. Возгорькова

Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия

e-mail: grevtseva_ig@inbox.ru

Поступила в редакцию 09.09.2022 г.

В окончательной редакции 09.09.2022 г.

Принята к публикации 24.10.2022 г.

Представлены закономерности, демонстрирующие влияние формирования на поверхности нанокристаллов Ag_2S пассивирующих лигандов тиогликолевой кислоты и L-цистеина (TGA, L-Cys) и диэлектрической оболочки (SiO_2) на фотостабильность их ИК люминесценции. Методом ИК спектроскопии поглощения установлены проявления взаимодействия молекул пассивирующих лигандов TGA и L-Cys с нанокристаллами Ag_2S , а также формирования оболочки SiO_2 за счет процесса замены органических лигандов на кремнеземный лиганд (MPTMS) („ligand exchange“). В случае замены TGA на MPTMS найдено увеличение квантового выхода люминесценции формируемых квантовых точек (КТ) Ag_2S и его устойчивости к длительному воздействию возбуждающего излучения. В случае замены L-Cys на MPTMS установлено формирование фрагментарной оболочки $\text{SiO}_2/\text{L-Cys}$ на нанокристаллах Ag_2S за счет частичной замены L-Cys на MPTMS, что способствует необратимой фотодеградации люминесценции КТ Ag_2S в результате фотодеструкции $\text{SiO}_2/\text{L-Cys}$ оболочки.

Ключевые слова: фотолюминесценция, фотостабильность люминесценции, квантовый выход, квантовая точка, структуры ядро/оболочка, ИК спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54100.4106-22

Введение

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ), представляющие собой полупроводниковые нанокристаллы, покрытые органическими молекулами пассиваторов или оболочками из широкозонных неорганических полупроводников или диэлектриков, являются перспективными материалами для разнообразных устройств фотоники. В их числе детекторы излучений, излучатели, фотокаталитические и сенсорные системы, люминесцентные маркеры [1–10]. Одной из фундаментальных проблем, возникающих на пути прикладного использования КТ в приложениях, построенных на люминесценции, является ее деградация под действием фотовозбуждающих квантов [11–37]. Отмечено существенное влияние нестехиометрии соединения, из которого синтезированы КТ [11–18]. Фотодеградация ИК люминесценции неоднократно наблюдалась в коллоидных КТ Ag_2S , состав которых обладает высокой степенью нестехиометрии [21–28]. При этом обнаружено влияние на параметры люминесценции КТ поверхностного окружения (растворитель, пассивирующие лиганды, стабилизирующие полимеры, молекулы органических красителей и др.) [21–27]. Однако роль фотохимических процессов как в самих нанокристаллах, так и с участием молекул поверхностного окружения, остается практически не выясненной, что значительно затрудняет оптимизацию условий синтеза,

обеспечивающих сохранение люминесцентных параметров КТ при фотовозбуждении.

Отдельный научный и практический интерес представляет решение задачи управления люминесцентными свойствами КТ за счет модификации поверхности коллоидных КТ посредством формирования оболочки из широкозонных полупроводников (структуры ядро/оболочка) [28–38]. Для структур ядро/оболочка вопрос стабильности люминесценции также имеет существенное значение. Несмотря на увеличение квантового выхода люминесценции при формировании гидрофильных структур ядро/оболочка, длительное воздействие возбуждающего излучения приводит к фотодеградации их люминесцентных свойств [28–38]. Подобные закономерности наблюдали для КТ CdSe/ZnS , CdSe/CdS , $\text{CdSe}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ и др. При этом причины и механизмы процессов, лежащих в основе фотодеградации люминесценции коллоидных КТ ядро/оболочка, как правило, подробно не обсуждаются. Авторы работы [29] предполагают, что эффективным путем тушения люминесценции КТ CdSe/ZnS является перенос возбужденных носителей заряда из ядра КТ в поверхностные лиганды или окружающие молекулы, что обусловлено взаимным расположением энергетических уровней Highest energy Occupied Molecular Orbital (HOMO) — Lowest energy Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) поверхностных лигандов и КТ CdSe/ZnS . В работе [30] показано, что наибольшую фотостабильность люминесценции нано-

кристаллов $CdSe/ZnS$ обеспечивает прочная связь амфифильных полимеров с их поверхностью за счет высокой степени гидрофобности упаковки КТ в полимере. Поперечные связи в структуре полимера затрудняют диффузию кислорода к поверхности нанокристалла, тем самым предотвращая фотоокисление оболочки ZnS и снижение фотостабильности люминесценции. К аналогичным выводам пришли авторы работы [32,33]. Они показали, что в условиях вакуума активация фотоиндуцированных процессов $CdSe/ZnS$ не происходит. При этом уменьшение эффективности люминесценции происходит на воздухе из-за преобладания фотоокисления над пассивацией поверхностных дефектов оболочкой ZnS , что способствует увеличению вероятности безызлучательных переходов и уменьшению интенсивности люминесценции.

Таким образом, актуальным остается вопрос о влиянии формирования оболочек и их толщины на фотостабильность люминесценции КТ, а также выявление основных причин ее фотодеградаций.

Настоящая работа посвящена установлению эмпирических закономерностей фотостабильности люминесценции КТ ядро/оболочка Ag_2S/SiO_2 , сформированных в условиях различных механизмов пассивации поверхности КТ Ag_2S молекулами тиолсодержащих кислот (тиогликолевой кислотой (TGA) и L-цистеином (L-Cys)).

Материалы и методы исследования

Образцы коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных молекулами TGA и L-Cys (далее КТ Ag_2S/TGA и КТ $Ag_2S/L-Cys$), были получены в рамках водного коллоидного синтеза. Синтез коллоидных КТ Ag_2S/TGA заключался в смешивании водных растворов двух прекурсоров. Первый — смесь водных растворов $AgNO_3$ и TGA в молярном соотношении 1 : 1 при pH 10, а второй — водный раствор Na_2S , концентрация которого соответствовала молярному соотношению $[AgNO_3] : [TGA] : [Na_2S]$, равному 1 : 1 : 0.33. Коллоидный раствор выдерживали 24 h при температуре 25°C и постоянном перемешивании (300 rot/min) [21–24]. Синтез коллоидных КТ $Ag_2S/L-Cys$ осуществляли путем смешивания водных растворов $AgNO_3$ и L-Cys в молярном соотношении, равном 1 : 2 с последующим доведением уровня pH до 10. Далее коллоидную смесь выдерживали 1.5 h при температуре 90°C и постоянном перемешивании (300 rot/min) [25]. Для удаления побочных продуктов реакции коллоидные КТ Ag_2S/TGA и $Ag_2S/L-Cys$ центрифугировали с добавлением ацетона в соотношении 1 : 1.

Формирование КТ ядро/оболочка Ag_2S/SiO_2 и управление толщиной диэлектрической оболочки SiO_2 на поверхности КТ Ag_2S в рамках водной методики синтеза основано на использовании кремнеземного лиганда 3-меркаптопропил-триметоксисилана (MPTMS) в роли связующего агента и метасиликата натрия (Na_2SiO_3) в качестве прекурсора основного слоя SiO_2 [38]. Концентрация вносимого раствора MPTMS в каждом кон-

кретном случае рассчитывалась исходя из концентрации и средних размеров КТ в ансамбле и составляла для КТ Ag_2S/TGA — 8 mM (далее КТ $Ag_2S(TGA)/MPTMS$), а для КТ $Ag_2S/L-Cys$ — 4 mM (далее КТ $Ag_2S(L-Cys)/MPTMS$). Таким образом, на данном этапе на поверхности КТ Ag_2S формируется 1–2 слоя SiO_2 ($\sim 0.7–1.5$ nm, согласно данным о размерах молекулы MPTMS [39]). Далее в реакционную смесь вносили водный раствор Na_2SiO_3 . В зависимости от вносимой концентрации Na_2SiO_3 в реакционную смесь (10–70 mM) варьировалась толщина слоя SiO_2 на поверхности КТ (далее КТ $Ag_2S(TGA)/SiO_2$ и КТ $Ag_2S(L-Cys)/SiO_2$), время реакции — 24 h.

В качестве модельного образца КТ ядро/оболочка был синтезирован образец, для которого кремнеземный лиганд MPTMS выполнял одновременно роль пассивирующего лиганда и прекурсора оболочки SiO_2 . Данный подход позволяет формировать структуры ядро/оболочка на основе КТ Ag_2S без использования молекул тиокарбоновых кислот (далее КТ Ag_2S/SiO_2). Метод синтеза КТ Ag_2S/SiO_2 заключался в смешивании водных растворов $AgNO_3$ и MPTMS в молярном соотношении 1 : 2 при pH 10 и последующего внесения в реакционную смесь водного раствора Na_2S , концентрация которого соответствовала молярному соотношению $[AgNO_3] : [MPTMS] : [Na_2S]$ как 1 : 2 : 0.6.

Используемые в работе химические реагенты фирмы Sigma-Aldrich имели степень чистоты ОСЧ.

Размер структур ядро/оболочка на основе КТ Ag_2S устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany). Данные о кристаллической структуре КТ были получены с помощью ПЭМ высокого разрешения — JEOL 2000FX (JEOL Ltd., Japan).

Исследование абсорбционных свойств осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником непрерывного излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Регистрацию спектров люминесценции осуществляли при помощи спектрального комплекта на базе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) с фотоприемником в ближней ИК области — фотодиодом PDF10C/M (Thorlabs Inc., USA). Фотостабильность люминесцентных свойств структур ядро/оболочка на основе КТ Ag_2S была оценена путем контроля интенсивности свечения в пике люминесценции с течением времени воздействия излучения. Возбуждение фотолюминесценции осуществляли лазерными диодами LD PLTB450 (Osram, Germany) с длиной волны 445 nm и оптической мощностью 400 mW и LPC-836 (Mitsubishi Electric, Japan) с длиной волны 660 nm и оптической мощностью 250 mW.

Регистрацию спектров ИК поглощения осуществляли на ИК фурье-спектрометре Tensor 37 (BrukerOptik GmbH, Germany). Для исследования ИК спектров поглощения коллоидные растворы КТ наносили на подложки KCl и удаляли свободную воду посредством выпаривания в сушильном шкафу

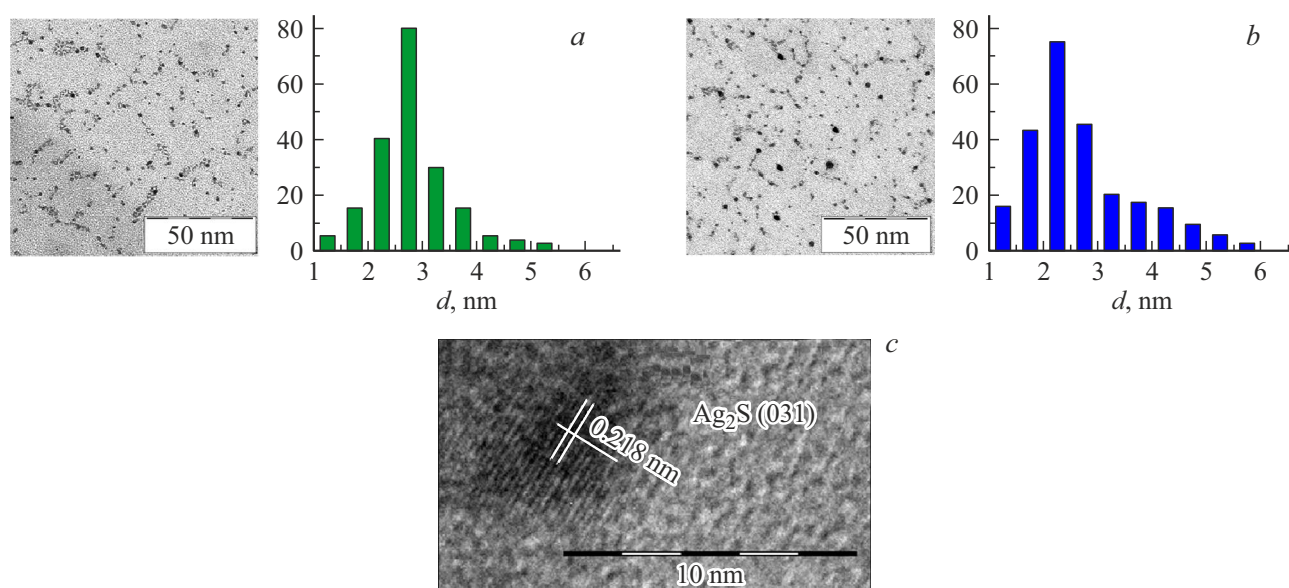


Рис. 1. ПЭМ-изображения и гистограммы распределения по размерам ансамблей КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (*a*) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ (*b*). ПЭМ-изображение с высоким разрешением КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$) (*c*).

при температуре 60°C . Осажденные на подложку КС1 растворы имели равные объемы.

Результаты и обсуждение

Структурные характеристики исследуемых образцов

Для всех синтезированных образцов получены данные о структурных свойствах, размерах, морфологии и о кристаллической структуре. Прежде всего исследования, выполненные на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ Libra-120, показали формирование в указанных случаях ансамблей отдельных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ размером 2.5 ± 0.5 nm и дисперсией 20% (рис. 1, *a*), а также КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ — 2.5 ± 0.7 nm, дисперсия 30% (рис. 1, *b*).

ПЭМ-изображения высокого разрешения синтезированных образцов показали дифракцию электронов преимущественно от кристаллографической плоскости (031), указывающей на формирование нанокристаллов с межатомными расстояниями 0.218 nm (рис. 1, *c*). Таким образом, методом ПЭМ высокого разрешения для всех перечисленных выше образцов установлено, что КТ Ag_2S формируются в моноклинной решетке (пространственная группа $P21/c$).

Образование структур ядро/оболочка КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{SiO}_2$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{SiO}_2$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ подтверждено путем сопоставления темнопольных и светлопольных ПЭМ-изображений от одного и того же фрагмента подложки (рис. 2, *a, b, c*).

На темнопольных изображениях наблюдали интенсивную электронную дифракцию от КТ Ag_2S . При этом

изображение от аморфного диэлектрика SiO_2 было малоконтрастным. Таким образом, полученные различия в размерах КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{SiO}_2$ при максимальной концентрации Na_2SiO_3 на темнопольных ($2.8\text{--}0.5$ nm) и светлопольных изображениях (10.2 ± 2.5 nm) обусловлены формированием аморфной оболочки SiO_2 толщиной $\sim 3.5 \pm 1.2$ nm (рис. 2, *a*). Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{SiO}_2$ различия в размерах при максимальной концентрации Na_2SiO_3 на темнопольных (3.0 ± 0.5 nm) и светлопольных изображениях (5.5 ± 1.5 nm) отнесены к формированию оболочки SiO_2 толщиной $\sim 2.5 \pm 0.5$ nm (рис. 2, *b*). Отметим, что в некоторых случаях наблюдали формирование агломератов КТ Ag_2S , покрытых общим слоем SiO_2 толщиной до 3 nm для КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{SiO}_2$ и толщиной до 1.5 nm для КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{SiO}_2$. Кроме формирования оболочки SiO_2 наблюдали незначительный рост ядер Ag_2S в пределах 0.5 nm, обусловленный присутствием активной серы в МРТМС. Дисперсия по размерам КТ в ансамбле достигала 35%.

Анализ ПЭМ-изображений модельного образца КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, для которых кремнеземный лиганд МРТМС выполнял одновременно роль пассивирующего лиганда и прекурсора оболочки SiO_2 , показал различия в размерах на темнопольных (1.8 ± 0.5 nm) и светлопольных изображениях (5.0 ± 1.5 nm), что обусловлено формированием оболочки SiO_2 толщиной $\sim 1.6 \pm 0.8$ nm (рис. 2, *c*) при дисперсии КТ по размеру около 30%.

Спектрально-люминесцентные свойства исследуемых образцов

Для КТ и структур ядро/оболочка на их основе был выполнен анализ спектров оптического поглощения и

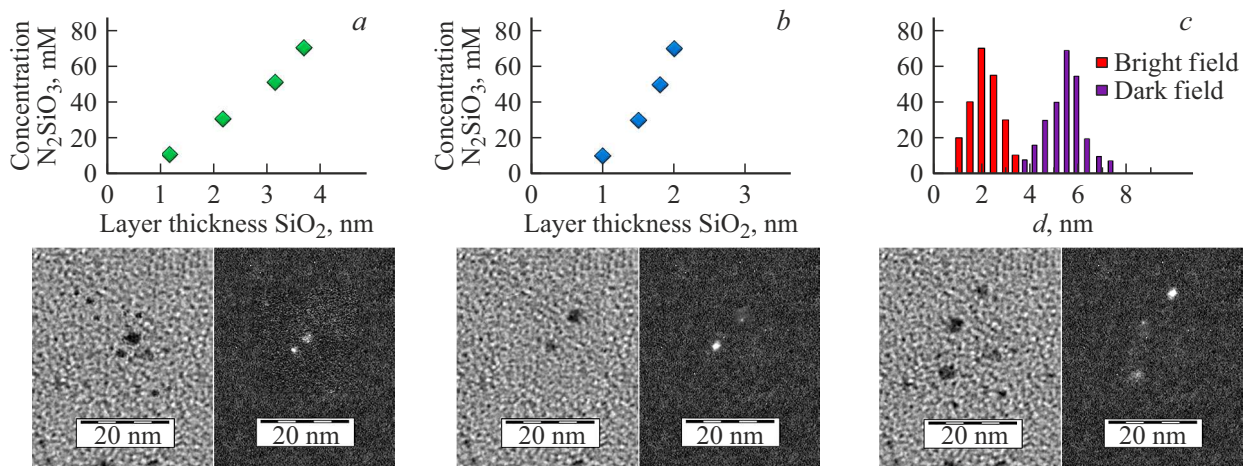


Рис. 2. Светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения (внизу) для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ (a), КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{L-Cys}$ (b) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (c). Зависимости толщины слоя SiO_2 на поверхности КТ от концентрации Na_2SiO_3 (вверху) для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ (a), КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{L-Cys}$ (b) и гистограмма распределения по размерам (вверху) для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (c).

люминесценции (рис. 3, a, b), врезка. Положение полосы, обусловленной наиболее вероятным экситонным переходом в оптическом поглощении КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, заметно превышало ширину запрещенной зоны для массивных кристаллов Ag_2S с моноклинной кристаллической структурой (1.0 eV) (рис. 3, a, b, c, кривая 1) [40]. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ средним размером порядка 2.5 nm пик экситонного перехода расположен в области 1.9 eV (650 nm). Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ со средним размером ядра 1.8 nm в спектре оптического поглощения наблюдается особенность в области 2.1 eV (рис. 3, c, врезка). Таким образом, показано, что величина размерного эффекта в спектрах оптического поглощения лежит в пределах 0.8–1.0 eV, а значение величины экситонного перехода одинаково для КТ близких средних размеров в ансамбле вне зависимости от типа пассивирующего лиганда.

При формировании КТ Ag_2S ядро/оболочка в спектрах оптического поглощения наблюдали некоторые изменения (рис. 3, a, b, врезка). В результате формирования структур КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{MPTMS}$ происходило незначительное изменение формы спектра поглощения — слабый рост оптической плотности в области 2.1 и 1.3 eV (рис. 3, a, врезка, кривая 2). Особенность в области 1.9 eV исчезала. Последующее формирование структур КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{SiO}_2$ приводило к увеличению оптической плотности в области 1.3 eV. При этом формировалась особенность в области 1.6 eV, а в области 1.9 eV, наоборот, исчезала (рис. 3, a, врезка, кривая 3). Наблюдаемые закономерности являются результатом изменения распределения по размерам КТ Ag_2S в растворе, а также формирования агломератов КТ Ag_2S , покрытых общим слоем SiO_2 , в результате добавления серосодержащего кремнеземного лиганда MPTMS в коллоидный раствор [38]. При формировании КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{MPTMS}$ наблюдается рост оптической плотности

по всему спектру с одновременным размыванием и смещением особенности от 1.9 к 1.8 eV (рис. 3, b, врезка, кривая 2). Увеличение толщины слоя SiO_2 на поверхности КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{SiO}_2$ приводит к исчезновению особенности в спектре поглощения (рис. 3, b, врезка, кривая 3). Такое поведение абсорбционных свойств КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{MPTMS}$ и $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{SiO}_2$ также является результатом роста КТ и увеличения их дисперсии по размеру в ансамбле, что согласуется с данными ПЭМ.

Для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ наблюдали полосу люминесценции с полушириной около 100 nm и максимумами в области 960 и 750 nm соответственно. Существенный стоксов сдвиг, составляющий ~ 0.3 – 0.5 eV, свидетельствуют о рекомбинационной природе свечения в ИК области для этих образцов [21–23, 25]. Ранее для ИК люминесценции коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных тиокарбонными кислотами, установлено, что свечение возникает в результате рекомбинации электронов, локализованных на уровнях интерфейсных дефектов со свободными дырками [41].

Обнаружено, что для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, схожего с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ размера, максимум люминесценции расположен в более коротковолновой области спектра при 750 nm (рис. 3). Такое поведение указывает на локализацию центров рекомбинационной люминесценции вблизи интерфейсов нанокристаллов и влияние типа лиганда на люминесцентные свойства КТ Ag_2S [41].

Максимум спектра люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (960 nm) при формировании КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{MPTMS}$ смещается в длинноволновую область к 992 nm. При этом квантовый выход люминесценции увеличивается в 7 раз (рис. 3, a, кривая 2). Последующее увеличение толщины слоя SiO_2 на интерфейсах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ способствует коротковолновому сдвигу максимума люминесценции (950 nm) и увеличению квантового выхода в 35 раз (рис. 3, a, кривая 2). Формирование структур

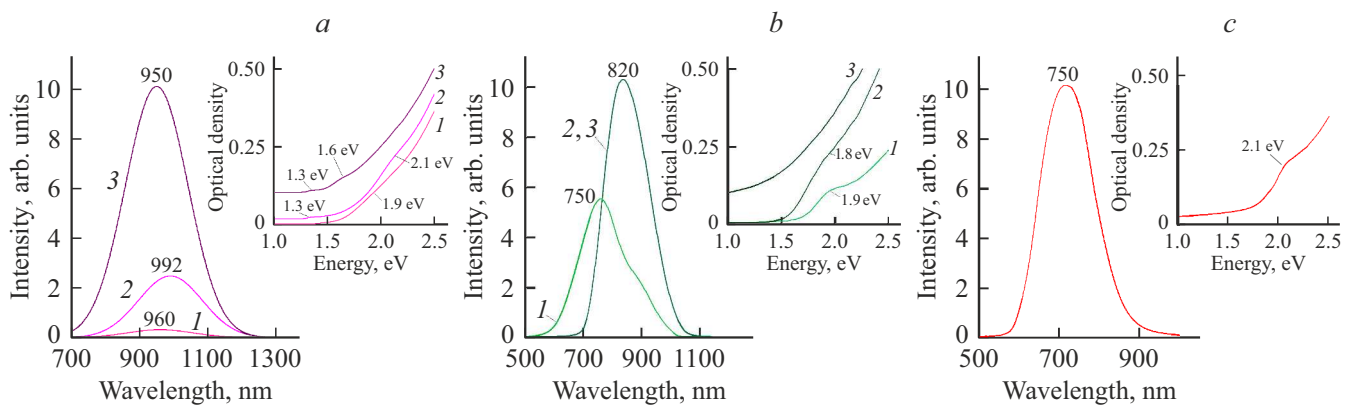


Рис. 3. Спектры оптического поглощения (врезка) и люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (а) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ (б), а также структур ядро/оболочка на их основе: КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ (1); КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{MPTMS}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{MPTMS}$ (2), КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{SiO}_2$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{SiO}_2$ (3). Спектры оптического поглощения (врезка) и люминесценции структур ядро/оболочка КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (с).

КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{MPTMS}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{SiO}_2$ также способствует длинноволновому смещению полосы люминесценции от 750 к 820 нм и увеличению при этом ее квантового выхода в 3 раза (рис. 3, б). Спектральный сдвиг пика люминесценции при формировании оболочки SiO_2 и увеличении её толщины подтверждает предположение о локализации центра люминесценции вблизи интерфейсов КТ (рис. 3, а, б, врезка).

Для всех исследуемых образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ формирование структур ядро/оболочка приводит к увеличению среднего времени жизни люминесценции КТ и уменьшению константы безызлучательной рекомбинации, вычисляемой в рамках двухуровневой модели (таблица). Наблюдаемые особенности связаны с пассивацией поверхностных дефектов и увеличением эффективности излучательной рекомбинации за счёт локализации носителей заряда в ядре Ag_2S ввиду большой разницы в ширине запрещенных зон КТ и оболочки SiO_2 [40–42].

Фотостабильность люминесцентных свойств исследуемых образцов

По мере увеличения времени действия возбуждающего излучения на исследуемые образцы ансамблей коллоидных КТ Ag_2S в большинстве случаев наблюдали деградацию ИК люминесценции (рис. 4). Характерные времена спада интенсивности люминесценции для КТ Ag_2S под действием излучения с длиной волны 445 нм ($35 \cdot 10^{17}$ quant/cm²·s) и 660 нм ($5 \cdot 10^{17}$ quant/cm²·s), приходящегося на область экситонного поглощения КТ Ag_2S , составляют 5–10 мин (рис. 4). Следует обратить внимание на то, что спектры оптического поглощения после фотозасветки не изменяются. Это указывает на отсутствие влияния процесса фототравления КТ Ag_2S .

Наиболее заметный процесс фотодеградации люминесценции отмечен в случае КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ с рекомбинационной люминесценцией в области 870–1000 нм,

рассматриваемой в настоящей работе. Для данного образца процесс фотодеградации является обратимым (рис. 4, а, кривая 1). Интенсивность люминесценции восстанавливается при выдерживании образца в темноте в течении 24 h. Отметим, что в случае КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих с экситонной люминесценцией с максимумом при 620 нм, процесс деградации не превышал 10–15% и оказался необратим (рис. 4, а, кривая 2). Эти закономерности полностью согласуются с аналогичными исследованиями [21–24].

Нормированные зависимости интенсивности люминесценции от времени воздействия возбуждающего излучения для ансамблей коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ показали ее фотостабильность (рис. 4, б, кривая 1) аналогично данным работы [25].

Модельный образец КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, для которого кремнеземный лиганд МРТМС выполнял одновременно роль пассивирующего лиганда и прекурсора оболочки SiO_2 , демонстрирует стабильную люминесценцию при длительном воздействии возбуждающего излучения (рис. 4, с).

Формирование оболочки SiO_2 на КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ приводит к блокировке процесса деградации ИК люминесценции на фоне увеличения квантового выхода люминесценции (таблица) как при толщине оболочки в несколько монослоев SiO_2 для КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{MPTMS}$, так и в несколько нанометров для КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TGA})/\text{SiO}_2$ (рис. 4, а, кривые 3, 4). Причем в последнем случае фотостабильность люминесценции оказалась выше, чем при покрытии SiO_2 оболочкой в несколько монослоев.

Продемонстрированная для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ устойчивость интенсивности люминесценции к длительному воздействию излучения различной мощности и длины волны (рис. 4, б, кривая 1) [25], наоборот, нарушалась при формировании оболочки SiO_2 . При этом формирование оболочки SiO_2 в несколько монослоев в случае КТ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{L-Cys})/\text{MPTMS}$ приводит к деградации ИК люми-

Параметры люминесценции КТ Ag_2S и структур ядро/оболочка на их основе (в скобках указаны параметры люминесценции после экспонирования)

Тип образца	λ_{lum}, nm	QY, %	τ, ns	r_r, s^{-1}	r_{nr}, s^{-1}
КТ Ag_2S/TGA	960	0.1 (0.04)	3.5 (2.0)	$3 \cdot 10^5$ ($2 \cdot 10^5$)	$3 \cdot 10^8$ ($5 \cdot 10^8$)
КТ $Ag_2S/MPTMS/TGA$	992	0.7 (0.6)	7.7 (6.8)	$9 \cdot 10^5$ ($9 \cdot 10^5$)	10^8 (10^8)
КТ $Ag_2S/SiO_2/TGA$	950	3.5 (3.5)	17.7 (17.3)	$2 \cdot 10^6$ ($2 \cdot 10^6$)	$5 \cdot 10^7$ ($5 \cdot 10^7$)
КТ $Ag_2S/L-Cys$	750	0.3 (0.3)	7.2 (7.2)	$4 \cdot 10^5$ ($4 \cdot 10^5$)	10^8 (10^8)
КТ $Ag_2S/MPTMS/L-Cys$	820	0.7 (0.2)	9.4 (3.2)	$7 \cdot 10^5$ ($6 \cdot 10^5$)	10^8 ($3 \cdot 10^8$)
КТ $Ag_2S/SiO_2/L-Cys$	820	0.9 (0.01)	9.8 (2.1)	10^6 ($5 \cdot 10^4$)	10^7 ($5 \cdot 10^8$)
КТ Ag_2S/SiO_2	750	1.0 (0.9)	4.0 (4.0)	$3 \cdot 10^6$ ($2 \cdot 10^6$)	$2 \cdot 10^8$ ($2 \cdot 10^8$)

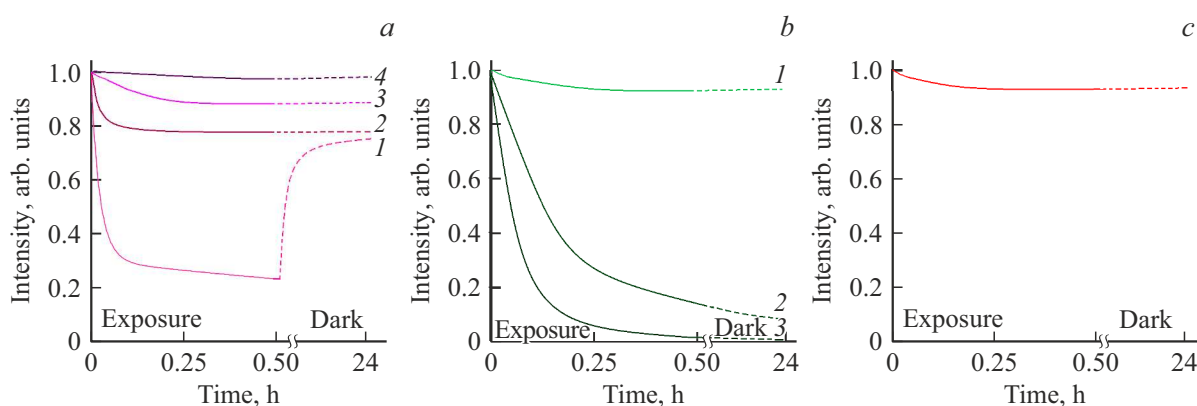


Рис. 4. Нормированные зависимости интенсивности люминесценции от времени воздействия возбуждающего излучения для ансамблей коллоидных КТ Ag_2S/TGA с рекомбинационной люминесценцией в области 870–1000 nm (1), КТ Ag_2S/TGA с экситонной люминесценцией при 620 nm (2), КТ $Ag_2S(TGA)/MPTMS$ (3), КТ $Ag_2S(TGA)/SiO_2$ (4) — *a*. Нормированные зависимости интенсивности люминесценции от времени воздействия возбуждающего излучения для ансамблей коллоидных КТ $Ag_2S/L-Cys$ (1), КТ $Ag_2S(L-Cys)/MPTMS$ (2), КТ $Ag_2S(L-Cys)/SiO_2$ (3) *b*. Нормированные зависимости интенсивности люминесценции от времени воздействия возбуждающего излучения для ансамблей коллоидных КТ Ag_2S/SiO_2 *c*.

несценции на 70–80% и еще большей деградации $\sim 95\%$ при попытке увеличения толщины оболочки за счет участия в реакции Na_2SiO_3 (КТ $Ag_2S(L-Cys)/SiO_2$) (рис. 4, *b*, кривые 2, 3). Установлено, что фотодegradация люминесценции КТ $Ag_2S(L-Cys)/MPTMS$ и $Ag_2S(L-Cys)/SiO_2$ является необратимой. Выдерживание после экспонирования КТ $Ag_2S(L-Cys)/MPTMS$ и $Ag_2S(L-Cys)/SiO_2$ в темноте в течение 24 h не приводит к восстановлению интенсивности их свечения.

Таким образом, фотостабильность люминесценции КТ Ag_2S и структур ядро/оболочка на их основе определяется не только типом пассивирующих лигандов, но и подходом к формированию структур ядро/оболочка. К тому же известно, что состояние поверхности микро- и нанокристаллов (особенно концентрация адатомов и малоатомных кластеров) оказывает существенное влияние на фотостабильность люминесценции различных кристаллов, таких как галогениды серебра, сульфиды цинка и кадмия [43–48]. Этот эффект получил название „усталости люминесценции“ и объяснен фотостимулиро-

ванным формированием кластеров металла — каналов безызлучательной рекомбинации на поверхности кристаллов, в том числе за счет начальной стадии фотолиза, развивающегося на поверхности. К аналогичному заключению пришли авторы [23] в случае формирования КТ Ag_2S в желатине. Факт фотодegradации интенсивности люминесценции анализировали и в случае КТ Ag_2S/TGA , включая фотостабильность, в зависимости от механизма взаимодействия пассивирующего лиганда TGA с интерфейсом КТ [22–24]. Наряду с вероятностью фотолиза нанокристаллов Ag_2S выдвинуто предположение о возможной фотодесорбции молекул пассиватора (TGA), а также их фотодеструкции.

ИК спектры поверхностного окружения КТ Ag_2S и структур ядро/оболочка на их основе

Как уже отмечалось, анализ данных, демонстрирующих проявления воздействия возбуждающего излучения на ансамбли КТ Ag_2S , показал, что фотостабильность

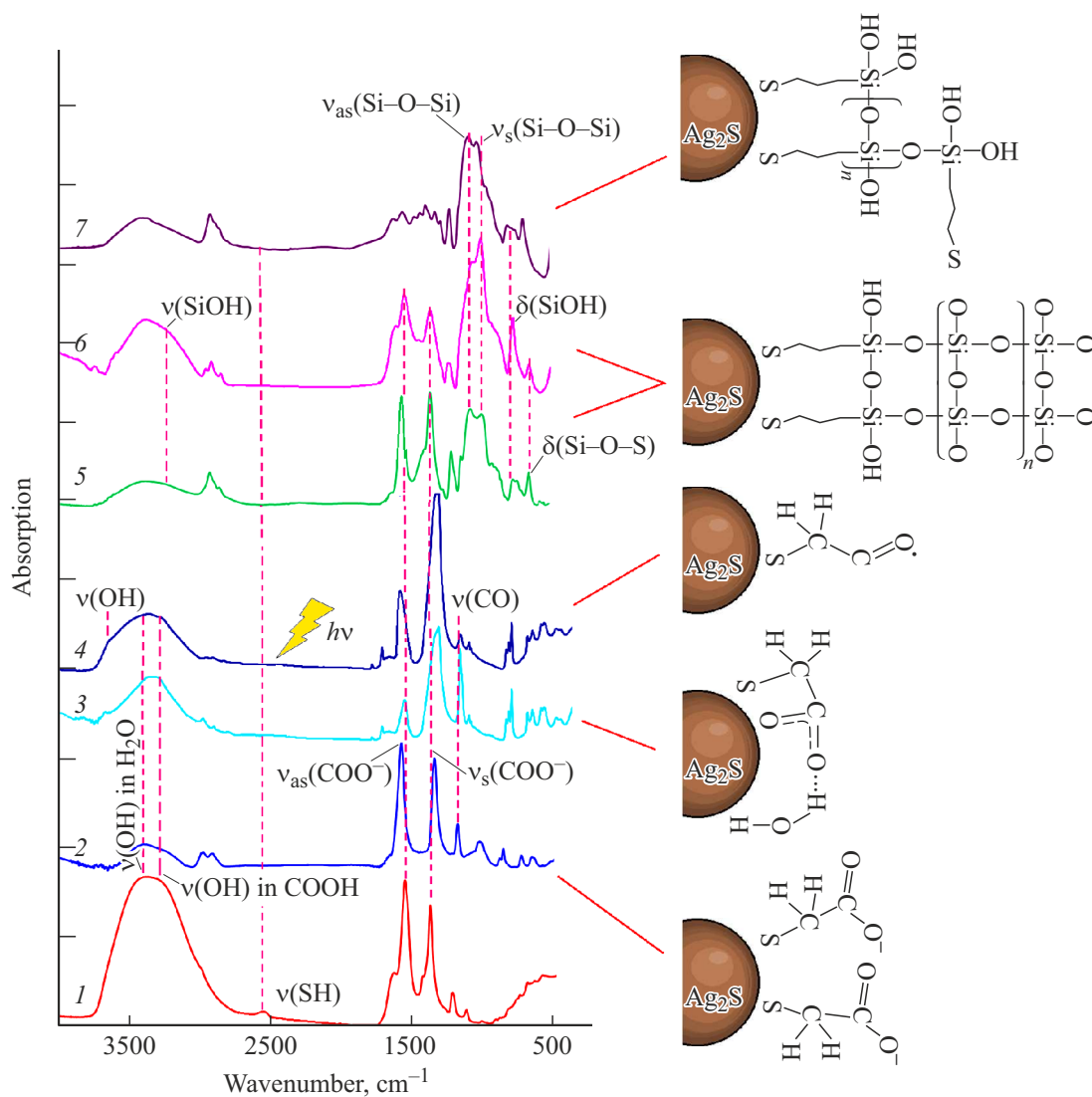


Рис. 5. ИК спектры поглощения TGA (pH 10) — 1; КТ Ag₂S/TGA с рекомбинационной люминесценцией в области 870 – 1000 нм (до и после экспонирования) — 2; КТ Ag₂S/TGA с экситонной люминесценцией при 620 нм (до экспонирования) — 3; КТ Ag₂S/TGA с экситонной люминесценцией при 620 нм (после экспонирования) — 4; КТ Ag₂S(TGA)/MPTMS (до и после экспонирования) — 5; КТ Ag₂S(TGA)/SiO₂ (до и после экспонирования) — 6; КТ Ag₂S/SiO₂ (до и после экспонирования) 7.

люминесценции определяется преимущественно состоянием интерфейса нанокристаллов Ag₂S. Роль лиганда в указанном процессе может быть выяснена с помощью ИК спектров поглощения. Для детализации изменений состояния интерфейсов КТ AgS были исследованы ИК спектры поглощения до и после воздействия возбуждающего излучения, приводящего к деградации ИК люминесценции (рис. 5 и 6).

Прежде всего по ИК спектрам были установлены механизмы взаимодействия пассивирующих молекул лигандов TGA и L-Cys с поверхностью нанокристаллов Ag₂S. В каждом из анализируемых ИК спектров этих образцов отмечено исчезновение пика, соответствующего валентным колебаниям S–H-группы молекул TGA и L-Cys (2559 cm⁻¹), указывающим на присоединение молекулы лиганда тиольной концевой группой к ин-

терфейсу КТ Ag₂S (рис. 5 и 6, кривые 2) [22,24,49–51]. Пассивация КТ Ag₂S молекулами TGA и L-Cys приводит к появлению в ИК спектрах пиков асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы ($\nu^{\text{as}}(\text{COO}^-)$ –1567 cm⁻¹ для TGA, 1581 cm⁻¹ для L-Cys; $\nu^{\text{s}}(\text{COO}^-)$ — 1388 cm⁻¹ для TGA, 1399 cm⁻¹ для L-Cys). Эти закономерности указывают на адсорбцию молекул пассиваторов на поверхности КТ Ag₂S со свободной карбоксильной концевой группой COO⁻ (рис. 5, рис. 6, кривые 2) [22,24,49–51]. В случае КТ Ag₂S/L-Cys пассивация интерфейсов КТ молекулами L-Cys осуществляется не только посредством S–H-группы, но и ковалентного связывания NH-группы пассиватора с оборванными связями на поверхности нанокристаллов. Несмотря на то, что валентные колебания группы -NH₂ скрыты присутствием валентных колебаний связанных OH-групп

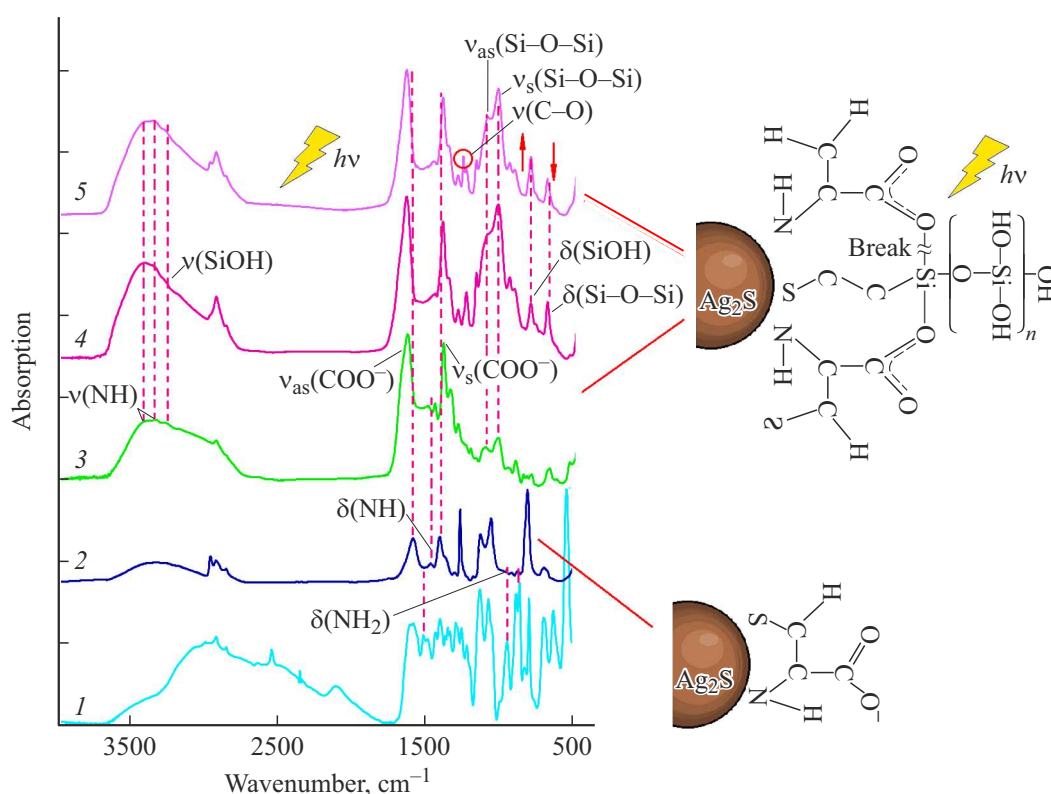


Рис. 6. ИК спектры поглощения L-Cys (pH 10) — 1; КТ Ag_2S /L-Cys (до и после экспонирования) — 2; КТ Ag_2S (L-Cys)/MPTMS (до экспонирования) — 3; КТ Ag_2S (L-Cys)/ SiO_2 (до экспонирования) — 4; КТ Ag_2S (L-Cys)/ SiO_2 (после экспонирования) — 5.

(область $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$), найдено снижение интенсивности и высокочастотное смещение внеплоскостных деформационных колебаний группы $-NH_2$ (879 cm^{-1} и 855 cm^{-1} к 911 cm^{-1} и 865 cm^{-1} соответственно), а также низкочастотное смещение полосы деформационных колебаний $-NH$ (от 1510 к 1460 cm^{-1}) молекулы L-Cys, указывающее на ее взаимодействие с поверхностью нанокристаллов через аминогруппы (рис. 6, кривая 2) [52]. В случае КТ Ag_2S /TGA и Ag_2S /L-Cys данный тип пассивации определяет рекомбинационный характер ИК люминесценции (рис. 5, кривая 2) [22,24].

Для КТ Ag_2S /TGA, обладающих экситонной люминесценцией, характерно низкочастотное смещение пика симметричных валентных колебаний группы COO^- с 1388 до 1359 cm^{-1} с одновременным высокочастотным сдвигом пика асимметричных валентных колебаний группы COO^- с 1567 до 1579 cm^{-1} . Эта особенность указывает на участие групп COO^- в межмолекулярных взаимодействиях, например, с интерфейсами КТ Ag_2S (рис. 5, кривая 3) [22,24]. Кроме того, отмечено изменение соотношения интенсивностей асимметричных и симметричных валентных колебаний COO^- (рис. 5, кривая 3). Эта особенность связана с изменением симметрии колебаний молекул TGA при их адсорбции карбоксильными группами на твердой подложке и характерна для образования карбоксилатных комплексов с оборванными связями КТ Ag_2S [51].

Таким образом, для различных типов лигандов и условий пассивации одним лигандом оказались характерны отличающиеся конфигурации интерфейсов КТ Ag_2S .

Воздействие возбуждающего излучения на КТ Ag_2S /TGA, полученных посредством адсорбции тиоловых групп, не приводит к видимым изменениям в ИК спектре поглощения (рис. 5, кривая 2) на фоне фотодегradации интенсивности люминесценции порядка 80% (рис. 4, а, кривая 1). Таким образом, процесс фотодеструкции молекулы TGA при данной ее конфигурации на интерфейсе КТ не наблюдается. Вероятно лишь фотодесорбция TGA. Напротив, воздействие возбуждающего излучения на КТ Ag_2S /TGA, полученные путем адсорбции тиоловых и карбоксильных групп одновременно, приводит к фотодегradации интенсивности люминесценции (рис. 4, а, кривая 2), сопровождающейся изменением ИК спектра поглощения (рис. 5, кривые 3, 4). После экспонирования в ИК спектре поглощения возникает пик около 3600 cm^{-1} , обусловленный колебаниями свободных или слабо связанных ОН-групп, а также значительное снижение интенсивности в полосе валентных колебаний СО-групп при 1222 cm^{-1} (рис. 5, кривая 4). Наблюдаемые изменения являются следствием изменения характера взаимодействия молекул TGA с интерфейсом КТ Ag_2S в результате фотодеструкции TGA, по-видимому, с образованием α -тиолзамещенного ацильного радикала ($S-CH_2-CO^*$) [22,24,53]. В случае КТ

Ag₂S/L-Cys, полученных путем адсорбции одновременно двух функциональных групп (тиольной и аминогруппой), воздействие возбуждающего излучения практически не приводит к потере интенсивности их люминесценции (рис. 4, *b*, кривая 1). При этом в ИК спектре поглощения изменения также не обнаружены (рис. 6, кривая 2).

Формирование структур ядро/оболочка на основе КТ Ag₂S/TGA и Ag₂S/L-Cys приводит к значительной трансформации ИК спектров (рис. 5, кривые 5 и 6, рис. 6, кривые 3 и 4). Отмечается изменение структуры и интенсивности полос характеристических частот молекул пассиваторов TGA и L-Cys, определяющих структуру интерфейсов КТ.

В случае КТ Ag₂S(TGA)/MPTMS интенсивность характеристических частот карбоксилатной группы TGA (COO⁻) снижается. При этом отсутствует спектральный сдвиг полос $\nu^{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu^{\text{s}}(\text{COO}^-)$ относительно их положения для свободной от взаимодействия молекулы кислоты, что свидетельствует о переходе молекул TGA в свободное от взаимодействия с нанокристаллами Ag₂S состояние (рис. 5, кривые 5 и 6). Эти данные подтверждают наличие в системе КТ Ag₂S(TGA)/MPTMS процесса замены лиганда на интерфейсе КТ (ligand exchange) при формировании слоя SiO₂, когда более реакционноспособная молекула MPTMS заменяет молекулу TGA [38]. Отсутствие пика в области колебаний S–H-группы (2560 см⁻¹) для КТ Ag₂S(TGA)/MPTMS и Ag₂S(L-Cys)/MPTMS свидетельствует о том, что гидролизованная форма MPTMS также взаимодействует с поверхностью нанокристалла Ag₂S посредством тиольной группы (рис. 5, кривые 5 и 6, рис. 6, кривые 3 и 4).

Однако в случае КТ Ag₂S(L-Cys)/MPTMS молекулы пассиватора L-Cys остаются на поверхности нанокристаллов за счет взаимодействия с аминогруппой, что подтверждает наличие в ИК спектре полос валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ в области 3200–3300 см⁻¹ и деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$ в области 1460 см⁻¹, характерных для адсорбированных NH₂-групп (рис. 6, кривые 3 и 4). При этом сдвиг частоты асимметричных и симметричных валентных колебаний группы COO⁻ от 1581 к 1588 см⁻¹ и от 1399 к 1386 см⁻¹, вероятно, может свидетельствовать о вовлечении карбоксилатаниона молекулы L-Cys в слабое взаимодействие с атомами кремния и воды. Указанные закономерности свидетельствуют о формировании фрагментарной оболочки SiO₂/L-Cys на поверхности КТ Ag₂S/L-Cys.

В результате формирования КТ Ag₂S(TGA)/MPTMS и Ag₂S(L-Cys)/MPTMS в ИК спектре также возникают максимумы с частотами, соответствующими колебаниям силоксановых (1103 см⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$), 1023 см⁻¹ ($\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$) и 800 см⁻¹ ($\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$)) и силанольных групп 3260 ($\nu(\text{SiOH})$) и 928 см⁻¹ ($\delta(\text{SiOH})$) (рис. 5, кривая 5, рис. 6, кривая 3). При этом интенсивность полосы асимметричных колебаний силоксановой группы ($\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) = 1103 \text{ см}^{-1}$) превосходит интенсивность полосы симметричных валентных колебаний ($\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) = 1023 \text{ см}^{-1}$). Для модельного образца КТ

Ag₂S/SiO₂, в котором кремнеземный лиганд MPTMS выполнял одновременно роль как пассивирующего лиганда, так и прекурсора оболочки SiO₂, интенсивность полосы колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ также превосходит интенсивность симметричных колебаний $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ (рис. 5, кривая 7). Данная закономерность свидетельствует в пользу формирования циклических силоксановых структур молекулами MPTMS, которые образуют длинноцепочечные полимеры, завершённые сульфогруппой, что препятствует росту толщины оболочки SiO₂ [54,55].

Таким образом, для КТ Ag₂S(TGA)/MPTMS, Ag₂S(L-Cys)/MPTMS и Ag₂S/SiO₂ характерно формирование тонкой оболочки SiO₂ (~1–2 монослоя) ввиду особенности строения молекул MPTMS, что согласуется с анализом ПЭМ-изображений. Увеличение толщины оболочки SiO₂ на интерфейсах КТ при внесении Na₂SiO₃ демонстрирует перераспределение интенсивности в полосах валентных колебаний силоксановой группы (рис. 5, кривые 6, рис. 6, кривые 4). Эта особенность может быть связана с удлинением Si–O–Si-цепей на поверхности КТ [54].

Для образцов КТ Ag₂S(L-Cys)/MPTMS и Ag₂S(L-Cys)/SiO₂, демонстрирующих значительный спад интенсивности свечения под действием возбуждающего излучения (рис. 4, *b*), в ИК спектрах поглощения на фоне полос в области 1230–1260 см⁻¹ отмечается появление еще одной более интенсивной полосы с максимумом 1260 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям C–O-группы [22,24], а также перераспределение интенсивности полос $\delta(\text{SiOH})$ и $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ групп в области 660–950 см⁻¹. Данный факт может свидетельствовать о деструкции фрагментарной оболочки (L-Cys)/SiO₂ под действием возбуждающего излучения посредством „разрыва“ Si–O–C-связи (рис. 6, кривая 5). Для КТ Ag₂S(TGA)/MPTMS, Ag₂S(TGA)/SiO₂ и Ag₂S/SiO₂, демонстрирующих стабильность интенсивности люминесценции к воздействию возбуждающего излучения, изменения в ИК спектрах отсутствуют.

Обсуждение результатов

Полученные эмпирические результаты свидетельствуют о влиянии типа лиганда и его координации на фотостабильность люминесцентных свойств КТ Ag₂S. Так, для КТ Ag₂S/TGA анализ ИК спектров поглощения указывает на два возможных механизма связывания молекул TGA с интерфейсом КТ.

Первый механизм обусловлен адсорбцией тиоловых групп молекул TGA на интерфейсе КТ. Данный механизм пассивации приводит к значительной фотодеградации ИК люминесценции КТ Ag₂S/TGA (~80%). Однако в данном случае фотодеградация люминесценции КТ Ag₂S/TGA является обратимой. Обратимая фотодеградация КТ Ag₂S/TGA обусловлена фотохимической реакцией формирования дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации за счет начальной стадии

фотолиза интерфейсов КТ, предположительно связанного с преобразованием малоатомных кластеров серебра, которые фото- и термонестабильны [22–24].

Второй механизм реализуется, по-видимому, за счет адсорбции одновременно тиоловых и карбоксильных групп молекул TGA на интерфейсе КТ. Наблюдаемая при этом необратимая фотодеградация люминесценции КТ Ag_2S/TGA , согласно данным ИК спектров поглощения, обусловлена изменением характера взаимодействия молекул TGA с интерфейсом КТ Ag_2S в результате фотодеструкции TGA с образованием радикала $S-CH_2-CO^\bullet$ [22,24].

Для КТ $Ag_2S/L-Cys$ также показано взаимодействие L-Cys с поверхностью КТ посредством двух функциональных групп одновременно (тиоловых и аминогрупп). Однако данный механизм пассивации КТ Ag_2S обеспечивает стабильность люминесценции КТ $Ag_2S/L-Cys$ при длительном воздействии возбуждающего излучения, по-видимому, за счет устранения оборванных связей на интерфейсах КТ и, как следствие, локализации носителей заряда в объеме КТ. Для КТ $Ag_2S/L-Cys$ не обнаружены изменения в ИК спектрах поглощения интерфейсных молекул L-Cys.

Данные ИК спектров поглощения исследуемых образцов КТ ядро/оболочка показали, что структура оболочки SiO_2 сильно зависит от типа используемых молекул пассиваторов КТ Ag_2S . При этом структура оболочки, установленная по данным ИК спектроскопии, коррелирует с данными о фотодеградации люминесценции. Так, добавление MPTMS к КТ Ag_2S/TGA обеспечивает эффективную замену интерфейсных молекул TGA на MPTMS, что обеспечивает рост квантового выхода и блокировку фотодеградации люминесценции КТ Ag_2S/TGA . Дальнейший рост оболочки SiO_2 не изменяет ее структуру и также обеспечивает высокую стабильность люминесценции. Повышение стабильности ИК люминесценции КТ $Ag_2S(TGA)/MPTMS$ и $Ag_2S(TGA)/SiO_2$ находится в согласии с данными об уменьшении эффективности безызлучательной рекомбинации при формировании структур ядро/оболочка (таблица). Эта особенность также указывает на то, что в КТ Ag_2S/TGA процесс деградации ИК люминесценции под действием возбуждающего излучения обусловлен фотохимической реакцией формирования дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации.

Напротив, для КТ $Ag_2S/L-Cys$, исходно обладающих фотостабильной люминесценцией, внесение MPTMS приводит к значительной деградации люминесценции под действием возбуждающего излучения. Согласно данным ИК спектроскопии, формирование КТ $Ag_2S(L-Cys)/MPTMS$ сопровождается частичной заменой пассиватора, при этом на интерфейсе присутствуют молекулы MPTMS и L-Cys одновременно. Воздействие возбуждающего излучения на КТ $Ag_2S(L-Cys)/MPTMS$ и $Ag_2S(L-Cys)/SiO_2$ приводит к необратимой деградации интенсивности люминесценции, обусловленной фотодеструкцией фрагментарной оболочки (L-Cys)/ SiO_2 ,

приводящей к формированию каналов безызлучательной рекомбинации. В пользу увеличения эффективности безызлучательной рекомбинации по мере воздействия возбуждающего излучения на КТ $Ag_2S(L-Cys)/MPTMS$ и $Ag_2S(L-Cys)/SiO_2$ также указывает увеличение константы безызлучательной рекомбинации и сокращение времени жизни люминесценции (таблица).

Заключение

Анализ полученных результатов свидетельствует о существенном влиянии состояния интерфейсов на стабильность люминесценции КТ Ag_2S и структур ядро/оболочка на их основе. Согласно данным ИК спектроскопии, структура оболочки SiO_2 определяет фотостабильность люминесценции КТ Ag_2S . Показано, что формирование оболочки SiO_2 за счет замены пассивирующего лиганда TGA на MPTMS на поверхности КТ Ag_2S обеспечивает стабильность люминесценции при длительном воздействии возбуждающего излучения. В то же время частичная замена пассивирующего лиганда L-Cys, обусловленная его исходным механизмом взаимодействия с интерфейсом КТ Ag_2S , обеспечивает формирование фрагментарной оболочки (L-Cys)/ SiO_2 . При этом воздействие возбуждающего излучения на КТ $Ag_2S(L-Cys)/SiO_2$ приводит к необратимой фотодеградации люминесценции КТ Ag_2S , что, согласно данным ИК спектроскопии является результатом фотодеструкции оболочки (L-Cys)/ SiO_2 .

Благодарности

Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании Центра Коллективного Пользования ФГБОУ ВО „Воронежский государственный университет“.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом Президента РФ № МК-3746.2022.1.2.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей работе.

Список литературы

- [1] M.A. Cotta. ACS Appl. Nano Mater., **3** (6), 4920 (2020). DOI: 10.1021/acsanm.0c01386
- [2] S.B. Hafiz, M. Scimeca, A. Sahu, D.-K. Ko. Nano Convergence, **6**, 7 (2019). DOI: 10.1186/s40580-019-0178-1
- [3] F. Boschi, F. Sanctis // Eur. J. Histochem., **61** (3), 2830 (2017). DOI: 10.4081/ejh.2017.2830

- [4] Ph. Reineck, M. Torelli. *Material Matters*, **14** (2), 57 (2019).
- [5] V. Caponetti, J.W. Trzcinski, A. Cantelli, R. Tavano, E. Papini, F. Mancin, M. Montalti. *Front. Chem.*, **7**, 168 (2019). DOI: 10.3389/fchem.2019.00168
- [6] O.S. Wolfbeis. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 4743 (2015). DOI: 10.1039/C4CS00392F
- [7] A.P. Litvin, I.V. Martynenko, F. Purcell-Milton, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, Y.K. Gun'ko. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 13252 (2017). DOI: 10.1039/C7TA02076G
- [8] Z. Wang, N. Zhang, L. Kimber, K.L. Breneman, T.-C. Wu, H.-C. Jung, S. Biswas, B. Sen, K. Reinhardt, S. Liao, M. Stroschio, M. Dutta. *Quantum Dot Devices, 1st ed* (Springer New York, NY, 2012). DOI: 10.1007/978-1-4614-3570-9_15
- [9] M. Chen, L. Lu, H. Yu, C. Li, N. Zhao. *Advanced Science*, **8** (18), 182101560 (2021). DOI: 10.1002/adv.202101560
- [10] L. Colace, A. Iacovo, C. Venettacci. Colloidal quantum dots for optoelectronic applications: Fundamentals and recent progress. In: *20th Italian National Conference on Photonic Technologies (Fotonica 2018)* (IET, 2018), p. 1. DOI: 10.1049/cp.2018.1626
- [11] Y. Miao, P. Yang, J. Zhao, Y. Du, H. He, Y. Liu. *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **15** (6), 4462-9 (2015). DOI: 10.1166/jnn.2015.9800
- [12] A.S. Tsipotan, M.A. Gerasimova, S.P. Polyutov, A.S. Aleksandrovsky, V.V. Slabko. *J. Phys. Chem. B*, **121** (23), 5876 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03166
- [13] A. Kumari, R.R. Singh. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **89**, 77 (2017). DOI: 10.1016/j.physe.2017.01.031
- [14] Q.F. Ma, J.Y. Chen, P.N. Wang, Y. Yue, N. Dai. *J. Lumin.*, **131** (1), 2267 (2011). DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.05.055
- [15] J. Ma, J.Y. Chen, Y. Zhang, P.N. Wang, J. Guo, W.-L. Yang, C.-C. Wang. *J. Phys. Chem. B*, **111** (41), 12012 (2007). DOI: 10.1021/jp073351+
- [16] T. Wang, X. Jiang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (4), 1190 (2013). DOI: 10.1021/am302234z
- [17] M. Bhati, S.A. Ivanov, T.P. Senftle, S. Tretiak, D. Ghosh. *J. Mater. Chem. A*, **10**, 5212 (2022). DOI: 10.1039/D1TA07983B
- [18] H.H.-Y. Wei, C.M. Evans, B.D. Swartz, A.J. Neukirch, J. Young, O.V. Prezhdo, T.D. Krauss. *Nano Lett.*, **12**, 4465 (2012). DOI: 10.1021/nl3012962
- [19] A. Kurzmann, A. Ludwig, A.D. Wieck, A. Lorke, M. Geller. *Nano Lett.*, **16**, 3367 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01082
- [20] Y. Zeng, D.F. Kelley. *ACS Nano*, **9** (10), 10471 (2015). DOI: 10.1021/acsnano.5b04710
- [21] M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, A.I. Zvyagin, A.S. Perepelitsa, R.A. Ganeev. *Opt. Spectrosc.*, **124** (5), 681 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18050211
- [22] O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, A.S. Perepelitsa, S.V. Aslanov, V.U. Khokhlov, E.P. Tatyana, A.S. Matsukovich. *Optical and Quantum Electronics*, **52** (4), 198 (2020). DOI: 10.1007/s11082-020-02314-8
- [23] O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko. *J. Lumin.*, **207**, 626 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.12.019
- [24] T. Kondratenko, O. Ovchinnikov, I. Grevtseva, M. Smirnov, O. Erina, V. Khokhlov, B. Darinsky, E. Tatyanina. *Materials*, **13** (4), 909 (2020). DOI: 10.3390/ma13040909
- [25] I.G. Grevtseva, S.V. Aslanov. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, **84** (5), 517 (2020). DOI: 10.3103/s1062873820050111
- [26] O.V. Ovchinnikov, T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, S.I. Pokutnyi. *J. Nanophotonics*, **10** (3), 033505 (2016). DOI: 10.1117/1.JNP.10.033505
- [27] O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, S.A. Ambrosevich, M.T. Metlin, I.G. Grevtseva, A.S. Perepelitsa. *J. Nanoparticle Research*, **19** (12), 403 (2017). DOI: 10.1007/s11051-017-4093-2
- [28] O.V. Ovchinnikov, A.S. Perepelitsa, M.S. Smirnov, A.N. Latshev, I.G. Grevtseva, G.N. Goltsman, R.B. Vasiliev, A.G. Vitukhnovsky. *J. Lumin.*, **220**, 117008 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.117008
- [29] V.A. Krivenkov, P.S. Samokhvalov, P.A. Linkov, D.O. Solovyeva, G.E. Kotkovskii, A.A. Chistyakov, I. Nabiev. In: *Proceedings Volume 9126, Nanophotonics V*, 91263N (2014). DOI: 10.1117/12.2057828
- [30] D.L. Nida, N. Nitin, W.W. Yu, V. L. Colvin, R. Richards-Kortum. *Nanotechnology*, **19** (3), 035701 (2008). DOI: 10.1088/0957-4484/19/03/035701
- [31] Y. Sun, F. Song, C. Qian, K. Peng, S. Sun, Y. Zhao, Z. Bai, J. Tang, S. Wu, H. Ali, F. Bo, H. Zhong, K. Jin, X. Xu. *ACS Photonics*, **4**, 369 (2017). DOI: 10.1021/acsp Photonics.6b00843
- [32] E.V. Klyachkovskaya, S.V. Vashchenko, A.P. Stupak, S.V. Gaponenko. *J. Appl. Spectrosc.*, **77**, 793 (2010). DOI: 10.1007/s10812-010-9395-4
- [33] K.V. Vokhmintsev, C. Guhrenz, N. Gaponik, I. Nabiev, P.S. Samokhvalov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **784**, 012014 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/784/1/012014
- [34] D. Vasudevan, R.R. Gaddam, A. Trinchi, I. Cole. *J. Alloys and Compounds*, **636**, 395 (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.102
- [35] J. Kim, D. Hwang, H. Jung, K. Kim, X.-H. Pham, S.-H. Lee, J. Byun, W. Kim, H.-M. Kim, E. Hahm, K.-m. Ham, W.-Y. Rho, D. Lee, B.-H. Jun. *J. Nanobiotechnol.*, **20**, 22 (2022). DOI: 10.1186/s12951-021-01227-2
- [36] M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya, I.G. Grevtseva, T.S. Kondratenko. *J. Nanoparticle Research*, **19**, 376 (2017). DOI: 10.1007/s11051-017-4067-4
- [37] K.D. Wegner, F. Dussert, D. Truffier-Boutry, A. Benayad, D. Beal, L. Mattera, W.L. Ling, M. Carrière, P. Reiss. *Front. Chem.*, **27** (7), 466 (2019). DOI: 10.3389/fchem.2019.00466
- [38] A.S. Perepelitsa, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, S.V. Aslanov, V.Y. Khokhlov. *J. Lumin.*, **231**, 117805 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117805
- [39] I. Piwonski, J. Grobelny, M. Cichomski, G. Celichowski, J. Rogowski. *Applied Surface Science*, **242** (1–2), 147 (2005). DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.08.009
- [40] Sh. Lin, Y. Feng, X. Wen. *Phys. Chem.*, **119**, 867 (2015). DOI: 10.1021/jp511054g
- [41] M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov. *J. Lumin.*, **227**, 117526-1-8 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117526
- [42] N. Fujimura, A. Ohta, K. Makihara, S. Miyazaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 08PC06 (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.08PC06
- [43] A.N. Latshev, O.V. Ovchinnikov, S.S. Okhotnikov. *J. Appl. Spectrosc.*, **70** (6), 817 (2003). DOI: 10.1023/B:JAPS.0000016295.19263.97

- [44] V.M. Ievlev, A.N. Latyshev, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, V.G. Klyuev, A.M. Kholkina, A.N. Utekhin, A.B. Evlev. *Doklady Physics*, **51** (8), 400 (2006). DOI: 10.1134/S1028335806080027
- [45] O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.N. Latyshev, D.I. Stasel'ko. *Opt. Spectrosc.*, **103** (3), 482 (2007).
- [46] M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, A.I. Zvyagin, A.S. Perepelitsa, R.A. Ganeev. *Opt. Spectrosc.*, **124** (5), 681 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18050211
- [47] A.N. Latyshev, O.V. Ovchinnikov, V.G. Klyuev, M.S. Smirnov, D.I. Stasel'ko. *Opt. Spectrosc.*, **114** (4), 544 (2013). DOI: 10.1134/S0030400X13040115
- [48] M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, N.A.R. Hazal, A.I. Zvyagin. *Inorganic Materials*, **54** (5), 413 (2018). DOI: 10.1134/S002016851805014X
- [49] Z.T. Banizi, M. Seif. *Mater. Res. Express*, **4** (10), 105007 (2017). DOI: 10.1088/2053-1591/aa8a8a
- [50] F.O. Silva, M.S. Carvalho, R. Mendonça, W.A.A. Macedo, K. Balzuweit, P. Reiss, M.A. Schiavon. *Nanoscale Res. Lett.*, **7** (1), 536 (2012). DOI: 10.1186/1556-276X-7-536
- [51] Ch. Chung, M. Lee. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25** (10), 1461 (2004). DOI: 10.5012/bkcs.2004.25.10.1461
- [52] К. Накамото. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (Мир, Москва, 1991).
- [53] A.R. Attar, D.E. Blumling, K.L. Knappenberger. *J. Chem. Phys.*, **134**, 024514 (2011). DOI: 10.1063/1.3526746
- [54] M.-A. Chen, X.-B. Lu, Z.-H. Guo, R. Huang. *Corrosion Science*, **53** (9), 2793 (2011). DOI: 10.1016/j.corsci.2011.05.010
- [55] N. Nuryono, N.M. Rosiati, B. Rusdiarso, S.C.W. Sakti, S. Tanaka. *Springerplus*, **11** (3), 515 (2011). DOI: 10.1186/2193-1801-3-515