

УДК 544.526.2, 544.77:535, 544.174, 544.174.5

Наночастицы Ag-In-S и Cu-In-S в водных средах: получение и спектрально-люминесцентные свойства

А. Е. Раевская^{1,2}, А. Л. Строюк^{1,2}, С. Я. Кучмий¹

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: kuchmiy@inphyschem-nas.kiev.ua

² Physical Chemistry, Technical University of Dresden
Bergstr. 66b, 01062, Dresden, Germany. E-mail: oleksandr.stroyuk@chemie.tu-dresden.de

Обобщены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств нестехиометрических наночастиц (НЧ) Ag-In-S (AIS) и Cu-In-S (CIS), полученных в водных растворах. На примере НЧ AIS, стабилизированных меркаптоацетат-анионами, продемонстрированы возможности метода размерно-селективного осаждения для выделения из коллоидного ансамбля НЧ различного размера с квантовыми выходами фотолюминесценции, в ряде случаев достигающими 45—46 %. Обсуждены перспективы дальнейших исследований в рассматриваемом направлении и области потенциального применения стабилизированных в водных средах люминесцентных НЧ CIS (AIS).

Ключевые слова: квантовые точки, нанокристаллы, фотолюминесценция, CuInS₂, AgInS₂, халькопириты, размерно-селективное осаждение.

Наночастицы (НЧ) ряда металл-халькогенидных полупроводников характеризуются уникальным сочетанием интенсивного светопоглощения в видимом спектральном диапазоне, способностью к излучению фотолюминесценции (ФЛ) с высокими квантовыми выходами (КВ), а также квантово-размерными эффектами, которые позволяют варьировать их спектральные, фотофизические и фотохимические свойства лишь путем изменения размера НЧ. Эти свойства оказались весьма благоприятными для применения НЧ в различных приложениях, связанных с поглощением и излучением света [1—11]. В большинстве случаев, особенно в фотовольтаике и биосенсорике, наиболее популярными объектами исследований являются НЧ халькогенидов кадмия CdX и свинца PbX (X = S, Se, Te) [9, 11]. Вместе с тем токсичность этих соединений и продуктов их химической/фотохимической коррозии стимулирует поиск альтернатив с аналогичными свойствами, в частности среди тройных и более сложных халькогенидов на основе индия, галлия, олова, германия, висмута и др. [4, 6—15]. Фаворитами в этом ряду являются тройные сульфиды на основе индия, в частности CuInS₂ (CIS) и AgInS₂ (AIS), а также кестерит Cu₂ZnSnS₄ [4, 6—8, 13, 15]. Исследования в этой области обнаружили способность НЧ CIS/AIS к интенсивной ФЛ, спектральные параметры которой, а также энергии фотогенерированных носителей заряда могут широко изменяться при варьировании состава и размера НЧ [4, 8, 10, 11, 13—18].

Анализ известных работ по синтезу НЧ тройных металл-халькогенидов в водных средах свидетельствует об определенном прогрессе в получении низколуминесцентных НЧ — потенциальных светопоглощающих компонентов солнечных ячеек. В то же время прямое получение высоколюминесцентных НЧ CIS (AIS) в водных растворах, пригодных для применения в биосенсорике и светоизлучающих системах, практически не исследовалось. В связи с этим нами предприняты попытки синтеза НЧ сульфидов меди-индия и серебра-индия в водных и других полярных дисперсионных средах [19—25]. В настоящей работе обсуждаются основные приемы воздействия на спектральные и люминесцентные свойства НЧ CIS и AIS, стабилизированных в полярных средах, а также ряд дискуссионных вопросов, касающихся природы и механизма формирования полос поглощения и ФЛ таких НЧ.

Структура и морфология коллоидных НЧ CIS (AIS)

Как правило, разработка синтезов люминесцентных НЧ тройных сульфидов на основе In в водных средах направлена на получение коллоидов с высокими показателями эффективности излучательной рекомбинации и стабильности. Эти цели достигаются путем варьирования состава НЧ, соотношения концентраций прекурсоров металлов и стабилизатора, природы последнего, температуры дисперсионной среды в момент образования НЧ и постсинтетической

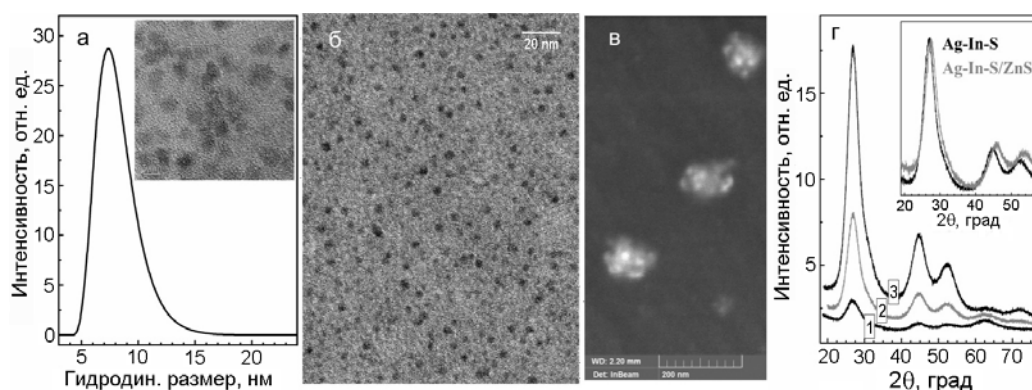


Рис. 1. *a* — Распределение по гидродинамическому размеру и ПЭМ-изображение (вставка, масштаб 5 нм) НЧ CIS-MA; *б* — ПЭМ НЧ AIS-MA; *в* — растровая электронная микрофотография НЧ AIS-ПЭИ; *г* — рентгеновские дифрактограммы НЧ AIS-MA со средним размером 2,0 (1), 2,5 (2) и 3,5 нм (3) (вставка — нормированные дифрактограммы НЧ AIS и AIS/ZnS). Адаптировано с разрешения [25] (*a*, Copyright © 2016, Royal Society of Chemistry), [24] (*б, в*, Copyright © 2017, American Chemical Society), [23] (*г*, Copyright © 2016, Elsevier).

обработки, формирования пассивирующих оболочек и др. [19, 23—25]. Отметим, что наиболее высокие эффективности ФЛ для водных коллоидов CIS и AIS наблюдаются для нестехиометрических соединений. Состав НЧ может быть выражен как соотношение мольных концентраций компонентов, например $[Cu] : [In] : [S] = x_{Cu} : x_{In} : x_S$. Как правило, максимальные выходы ФЛ наблюдаются при соотношениях $x_{Cu} : x_{In} : x_S = 1 : 5 : 5$ — $1 : 5 : 10$ [19, 23—25].

Взаимодействие между Na_2S и меркаптоацетатными (МА) комплексами меди и индия в водных средах с последующим выдерживанием растворов при 98—99 °С на протяжении 25—30 мин приводит к формированию НЧ CIS размером 3—5 нм (рис. 1, *a*, вставка), устойчивых к агломерации и окислению кислородом воздуха [22, 25]. Частицы CIS в коллоиде стабилизированы за счет электростатического отталкивания анионов МА и характеризуются средним гидродинамическим размером (7—8 нм) (рис. 1, *a*). Осаждение на поверхности НЧ CIS слоя ZnS практически не влияет на их средний размер. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) НЧ CIS содержат катионы In^{3+} и Cu^+ [25], причем последние, по-видимому, образуются *in situ* при восстановлении исходного Cu^{2+} анионами МА. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и рамановской спектроскопии показали, что НЧ CIS кристаллизуются в тетрагональной халькопиритной модификации и не содержат примесей бинарных фаз (Cu_xS , In_2S_3 , $In(OH)S$ и др.) [25].

С использованием $AgNO_3$ могут быть получены стабильные коллоиды НЧ AIS со схожей морфологией и размером порядка 3—5 нм (по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)) (рис. 1, *б*) и структурой халькопирита (рис. 1, *г*) [19—22, 24]. Осаждение слоя ZnS на поверхность НЧ

AIS также не влияет на их средний размер и структуру, однако приводит к некоторому смещению рефлексов в дифрактограмме сухих остатков коллоидов AIS/ZnS к большим углам (рис. 1, *г*, вставка), что свидетельствует о вхождении катионов Zn^{2+} в решетку Ag-In-S. В случае же взаимодействия Na_2S с комплексом катионов Ag^+ с полиэтиленгликолем (ПЭИ) образуются коллоидные агрегаты размером порядка 100 нм, содержащие множество индивидуальных НЧ AIS (рис. 1, *в*) [23]. Несмотря на агрегированный характер НЧ AIS-ПЭИ, такие коллоиды обнаруживают оптическую прозрачность и длительную устойчивость к дальнейшей агрегации и седиментации частиц.

Спектры поглощения НЧ AIS и CIS

Коллоиды AIS и CIS характеризуются сплошными полосами поглощения, положение пологого края которых зависит от состава и размера НЧ. Повышение содержания серебра и меди в их составе приводит к росту светопоглощения коллоидов и длинноволновому сдвигу положения края полос в спектрах (рис. 2, *a* и *б*). Известно, что «потолок» валентной зоны Cu-In-S и Ag-In-S формируется преимущественно за счет заполненных $Cu3d$ - и $Ag4d$ -орбиталей [4, 10, 14, 17], вследствие чего интенсивность светопоглощения НЧ AIS и CIS возрастает прямо пропорционально содержанию серебра (рис. 2, *a*, вставка) и меди (рис. 2, *б*, вставка) в достаточно широком диапазоне. В случае CIS участие $Cu3d^{10}$ -орбиталей в межзонных электронных переходах показано магнето-оптическими исследованиями [26], которые обнаружили появление Cu^{2+} в фотовозбужденных нестехиометрических НЧ Cu-In-S, сохранявших в темноте диамагнитный характер (согласующийся с присутствием меди в виде Cu^+).

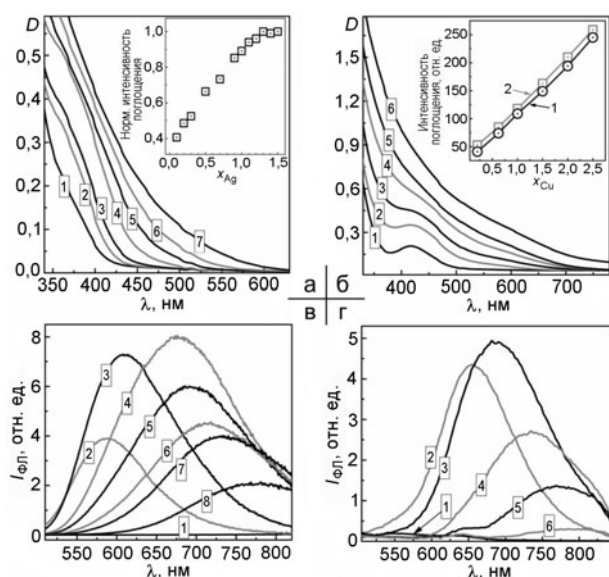


Рис. 2. Спектры поглощения (а, б) и ФЛ (в, з) НЧ AIS (а, в) и CIS (б, з) состава [Ag] : [In] : [S] = x_{Ag} : 5 : 5 и [Cu] : [In] : [S] = x_{Cu} : 5 : 10, стабилизированных ПЭИ (а) и МА (б—з) (вставки — нормированное интегральное светопоглощение НЧ как функция x_{Ag} для AIS (а) и x_{Cu} (б) для CIS (1) и CIS/ZnS (2): а — x_{Ag} = 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3), 0,5 (4), 0,7 (5), 0,9 (6) и 1,0 (8); б, з — x_{Cu} = 0,2 (1), 0,6 (2), 1,0 (3), 1,5 (4), 2,0 (5) и 2,5 (6); в — x_{Ag} = 0 (1), 0,07 (2), 0,10 (3), 0,14 (4), 0,21 (5), 0,24 (6), 0,29 (7) и 0,36 (8). Адаптировано с разрешения [23] (а, Copyright © 2016, Elsevier), [25] (б, з, Copyright © 2016, The Royal Society of Chemistry), [24] (в, Copyright © 2017, American Chemical Society).

При малом содержании меди (при $x_{Cu} < 1$) в спектре поглощения НЧ CIS присутствует отчетливый максимум (рис. 2, б, кривые 1—3), маскируемый более длинноволновым поглощением при повышении x_{Cu} . По данным [27] спектральный максимум отвечает межзонному переходу в НЧ Cu-In-S, в то время как длинноволновый край полосы формируется за счет переходов с участием локализованных уровней, залегающих в запрещенной зоне. Необычно высокая концентрация таких состояний в НЧ CIS и AIS [24, 27, 28], а также Cu-Zn-Sn-S [29] является характерной чертой этих соединений, резко отличающей их от традиционных люминесцентных НЧ двойных сульфидов.

Например, в случае сульфида кадмия появление поглощения в диапазоне квантов с энергией меньшей ширины запрещенной зоны ($h\nu < E_g$), обнаруженное ранее нами и рядом других авторов для наногетероструктур TiO₂/CdS (ZnO/CdS) [30, 31], интерпретировано как следствие структурной разупорядоченности НЧ, дающей избыток дефектов, электронные состояния которых залегают в запрещенной зоне. Данное светопоглощение может быть описано в рамках модели Урбаха [30], предусматривающей логарифмическую зависимость коэффициента поглоще-

ния α от энергии кванта $\alpha = \text{const} \cdot \exp(h\nu - E_g)/E_U$, где E_U — энергия Урбаха, характеризующая распределение состояний по энергии. Как показали наши данные, край полосы поглощения НЧ AIS, полученных размерно-селективным осаждением из исходного ансамбля водных коллоидных НЧ [24], также хорошо описывается уравнением Урбаха, а величина E_U возрастает от 110 до 360 мэВ при уменьшении размера НЧ AIS от 3—4 до 2 нм и менее. Вместе с тем интерпретация данного «подзонного» поглощения как следствие высокой дефектности структуры НЧ вызывает сомнения, поскольку НЧ AIS (после нанесения на их поверхность слоя ZnS) характеризуются высокими квантовыми выходами ФЛ (до 45—46 %) [24], что указывает на эффективную конкуренцию излучательной электронно-дырочной рекомбинации с безызлучательными процессами диссипации световой энергии, доминирующими в случае высокодефектных НЧ халькогенидов металлов. По-видимому, наличие у НЧ CIS и AIS интенсивного «подзонного» поглощения является, как и рассматриваемые далее люминесцентные свойства этих НЧ, характерной чертой кристаллической решетки этих соединений [4, 14, 32, 33].

Отметим также, что вследствие рассмотренных особенностей определение ширины запрещенной зоны НЧ CIS и AIS, исходя из спектральных данных, является гораздо более сложным, чем в случае бинарных сульфидов, поскольку положение края полосы, используемое для оценки E_g , зависит от состава НЧ, их размера, а также интенсивности урбаховского поглощения в диапазоне $h\nu < E_g$. В результате спектральные оценки E_g частиц AIS часто дают значения меньше E_g объемного полупроводника [28], причем укрупнение частиц в ходе термообработки приводит не к ожидаемому снижению E_g , а, наоборот, к его приросту, связанному с уменьшением интенсивности урбаховского поглощения для более крупных НЧ AIS [28]. Следует отметить, что «подзонные» состояния в тройных и более сложных НЧ принимают участие не только в поглощении света, но и в генерации фототока, вследствие чего полосы в спектрах фототока обнаруживают урбаховские компоненты при $h\nu < E_g$ и также не могут применяться для оценки ширины запрещенной зоны [28, 29, 34]. Представленные примеры свидетельствуют о необходимости дискуссии об альтернативных методах определения E_g , например о предложенном нами подходе [24], базирующемся на анализе всего спектра поглощения в координатах уравнения Урбаха.

Спектры люминесценции НЧ AIS и CIS

Наночастицы Cu-In-S и Ag-In-S характеризуются широкими полосами ФЛ, положение которых определяется составом НЧ, их размером и присутствием в

их составе катионов-допантов. Так, в случае водных коллоидных НЧ Ag-In-S максимум полосы ФЛ смещается от 575—600 нм для малого содержания серебра ($x_{\text{Ag}} = 0,07$ — $0,10$ в НЧ AIS состава $[\text{Ag}] : [\text{In}] : [\text{S}] = x_{\text{Ag}} : 5 : 5$ (рис. 2, в, кривые 2, 3)) до ~ 780 нм при $x_{\text{Ag}} = 0,36$ (рис. 2, в, кривая 8) и далее [19, 24]. Следует отметить, что бинарные НЧ In_2S_3 не проявляют люминесцентных свойств (рис. 2, в, кривая 1), в то время как с приближением состава НЧ AIS к стехиометрии (AgInS_2) ФЛ претерпевает существенное тушение. Аналогичная ситуация наблюдается и для НЧ CIS, для которых положение максимума полосы ФЛ изменяется от ~ 650 до ~ 790 нм (рис. 2, з), а стехиометрические НЧ CuInS_2 -МА практически не излучают ФЛ [25]. В обоих случаях (AIS и CIS) максимальная эффективность ФЛ наблюдается для нестехиометрических НЧ AIS с промежуточными значениями x_{Ag} и x_{Cu} [19, 23—25].

В случае НЧ CdS или CdSe излучение ФЛ в широких полосах, как правило, интерпретируется с позиций модели донорно-акцепторной (ДА или «дефектной») излучательной рекомбинации [4, 10, 14, 17, 32, 33, 35—38]. Согласно этой модели один из носителей заряда (или электрон и дырка одновременно) претерпевает захват так называемыми глубокими ловушками — дефектами структуры НЧ, атомами-примесями, адсорбатами, энергетические уровни которых залегают в запрещенной зоне. Рекомбинация захваченных ловушками зарядов имеет преимущественно безызлучательный характер вследствие утраты ними способности к свободному перемещению в потенциальном поле решетки [4, 10, 14, 32, 35]. В случае же излучательной рекомбинации кванты ФЛ имеют широкое распределение по энергии как следствие наложения трех факторов — распределения НЧ по размеру (в ансамбле НЧ с квантово-размерными эффектами), распределения ловушек по «глубине» (расстоянию до края соответствующих зон) и распределения ловушек электронов и дырок по взаимному расстоянию, вследствие наличия которого пары зарядов, расположенных далее друг от друга, характеризуются более низкой энергией кулоновского взаимодействия и генерируют кванты ФЛ с более низкой энергией [4, 10, 14, 17, 32, 35—37]. Несмотря на то что ДА-модель доминирует в дискуссиях о природе широкополосной ФЛ НЧ CIS и AIS, на сегодня накоплены факты, которые противостоят этой модели и вызывают сомнения в правомочности ее применения для интерпретации люминесцентных свойств данных тройных соединений.

Анализ спектральных и люминесцентных характеристик водных коллоидов AIS и CIS [19, 23—25] свидетельствует о том, что положение максимумов полос ФЛ ($E_{\text{ФЛ}}$) четко коррелирует с шириной за-

прещенной зоны НЧ и претерпевает «красный» сдвиг при повышении x_{Ag} и x_{Cu} (ср. рис. 2, а и в, а также б и з), причем величина стока сдвига (разница $E_g - E_{\text{ФЛ}}$) сохраняется практически неизменной во всем изученном ряду составов НЧ. Из этого можно заключить, что как минимум один из носителей заряда, принимающих участие в излучательной рекомбинации, пребывает в свободном состоянии. Учитывая, что в AIS и CIS эффективные массы электрона зоны проводимости $e_{\text{СВ}}^-$ ($0,15m_0$ — $0,16m_0$ [2, 3, 13]) существенно меньше эффективных масс дырок h_{VB}^+ ($1,3m_0$ — $1,36m_0$), изменение энергии $e_{\text{СВ}}^-$ при варьировании E_g должно существенно превышать изменение энергии h_{VB}^+ и, следовательно, наблюдаемую корреляцию между $E_{\text{ФЛ}}$ и E_g можно ассоциировать с участием в рекомбинации свободного $e_{\text{СВ}}^-$. Аналогичный вывод о том, что наиболее вероятным механизмом ФЛ является излучательная рекомбинация свободного $e_{\text{СВ}}^-$ с дыркой, захваченной глубоким дефектом (примесным катионом Cu^{2+}), сделан при изучении ФЛ НЧ CuInS_2 методом *in situ* спектроскопии электрохимии [26].

Как отмечалось выше, основными причинами появления широкополосной ФЛ в модели ДА-рекомбинации являются распределение НЧ по размеру и распределение расстояний между электронами и дырками. Успехи в синтетической химии НЧ CIS/AIS позволили получать высокомонодисперсные ансамбли НЧ с распределением менее 10 % от среднего [4, 14, 16], которые тем не менее демонстрируют высокую спектральную ширину полос ФЛ, сопоставимую с ФЛ более полидисперсных образцов. Кроме того, исследования ФЛ от единичных НЧ CIS показали, что они также излучают в широких полосах, положение максимума которых может изменяться случайным образом в пределах полосы излучения ансамбля НЧ [39]. Таким образом, распределение НЧ по размеру не оказывает решающего влияния на спектральную ширину полос ФЛ в случае тройных соединений Cu-In-S и Ag-In-S. Этот вывод согласуется и с результатами исследований узкодисперсных НЧ AIS, полученных методом размерно-селективного осаждения [24], которые также излучают в широких полосах, причем ширина полосы ФЛ увеличивается с уменьшением среднего размера НЧ AIS. Последний факт также свидетельствует против определяющего влияния на ширину полос ФЛ распределения расстояний между захваченными ловушками электронами и дырками, которое должно, наоборот, сужаться при снижении размера НЧ.

Как отмечено выше, наличие большого количества дефектов в кристаллической решетке НЧ металлсульфидных полупроводников, как правило, приводит к утрате ими способности к излучению ФЛ

вследствие одновременного участия дефектов-ловушек в безызлучательных рекомбинационных процессах. В случае же водных коллоидов НЧ CIS и AIS широкополосная ФЛ характеризуется достаточно высоким КВ, достигающим ~45 % [24]. Для интерпретации этого противоречия следует либо предположить, что структурные дефекты в тройных металл-сульфидах не принимают участия в безызлучательной диссипации световой энергии, что противоречит общеизвестным положениям физики НЧ полупроводников, либо рассмотреть иные причины возникновения широкополосной ФЛ в НЧ CIS/AIS.

Наконец, ДА-модель широкополосной ФЛ входит в противоречие с результатами изучения зависимости формы полосы эмиссии НЧ CIS и AIS от температуры среды [32, 40] и интенсивности облучения [32, 37]. Можно ожидать, что изменение этих параметров будет находить отражение в распределении вероятности заполнения ловушек различной глубины (и расположенных на различном расстоянии друг от друга) и, таким образом, в изменении спектральных параметров полосы ФЛ в целом. Однако эти ожидания не нашли экспериментального подтверждения, в связи с чем авторами ряда работ была предпринята попытка альтернативного описания широкополосной ФЛ в НЧ тройных сульфидов в рамках модели сильного электронно-фононного взаимодействия. В ней полоса ФЛ рассматривается как сплошной набор фононных реплик основного межзонного перехода – рекомбинации e_{CV}^- и h_{VB}^+ , или дырки, захваченной локальными центрами с определенной энергией [32, 36, 38]. Анализ спектров ФЛ НЧ AIS в рамках данной модели позволил получить реалистичные значения энергии основной фононной моды и фактора Хуанга — Риса (среднего числа фононов, излучаемых одновременно с квантом ФЛ) [32, 36, 38], что указывает на адекватность этой модели.

Кинетические кривые затухания ФЛ водных коллоидных НЧ AIS и CIS имеют выраженно неэкспоненциальный характер и дают значения среднего излучательного времени жизни НЧ $\langle \tau \rangle$ в диапазоне сотен наносекунд [24, 25]. Подобный характер излучательной рекомбинации также привлекался в качестве одного из аргументов в пользу ДА-модели, как результат захвата и длительного удерживания носителей заряда неэквивалентными по энергии ловушками [4, 10, 14, 17, 33, 37]. Вместе с тем неэкспоненциальный характер и относительно низкая скорость излучения ФЛ могут быть интерпретированы как следствие сильного электронно-фононного взаимодействия в НЧ CIS/AIS и уникальной вариативности состава этих соединений даже на уровне отдельных нанокристаллов без нарушения периодичности решетки и возникновения дополнительных

дефектов. Так, изучение НЧ CIS методом высоко разрешенной растровой ПЭМ позволило одновременно получить информацию о распределении атомов в отдельных НЧ (в режиме контраста от неупруго рассеянных электронов) и о периодичности кристаллической структуры тех же НЧ (в режиме фазового контраста) [41]. Оказалось, что в пределах отдельных достаточно однородных по размеру НЧ существуют области, обогащенные индием или медью, при этом частицы в целом сохраняют высокую степень кристалличности и неизменные значения межплоскостных расстояний [41].

Повышение содержания Ag^+ в составе НЧ AIS-MA приводит к значительному росту времени $\langle \tau \rangle$, которое составляет порядка 500 нс для НЧ с $x_{Ag} = 0,1$, повышается практически до 1 мкс для НЧ с $x_{Ag} = 0,5$, а затем несколько уменьшается. Качественно аналогичная картина наблюдается и для НЧ CIS-MA, однако в данном случае $\langle \tau \rangle$ не превышает 100 нс. Рост излучательного времени жизни, по-видимому, обусловлен постепенным заполнением естественных вакансий в каркасе НЧ, образованном сульфидом индия, и снижением плотности состояний, способных участвовать в безызлучательных процессах. Причины некоторого снижения $\langle \tau \rangle$ при содержании d^{10} -металла выше оптимального значения (при $x_{Ag} > 0,5$ для НЧ AIS-MA) ясны не до конца и требуют дополнительных исследований.

Подходы к варьированию положения и интенсивности полосы ФЛ НЧ CIS и AIS

Представленные выше данные показывают, что положение и интенсивность полос ФЛ нестехиометрических НЧ CIS и AIS могут варьироваться в широких пределах при изменении состава НЧ, в частности соотношений Cu/In и Ag/In. Помимо изменений состава, для тройных металл-сульфидных НЧ с успехом применяют методы варьирования спектральных параметров ФЛ, ранее опробованные на НЧ двойных металл-халькогенидов, стабилизированных в водных растворах, например постсинтетическую термообработку и осаждение на поверхности НЧ пассивирующих слоев.

В традиционных подходах к синтезу люминесцентных металл-халькогенидных НЧ вызревание НЧ происходит в растворителях с относительно высокими температурами кипения, что позволяет проводить процесс при 200—250 °С, получать высокоупорядоченные нанокристаллы и регулировать толщину пассивирующей оболочки с точностью до монослоя [4, 12, 16]. В водных средах температура постсинтетической обработки ограничена 100 °С, однако может быть несколько повышена путем применения полярных смесей, в частности композиций вода/глицерин.

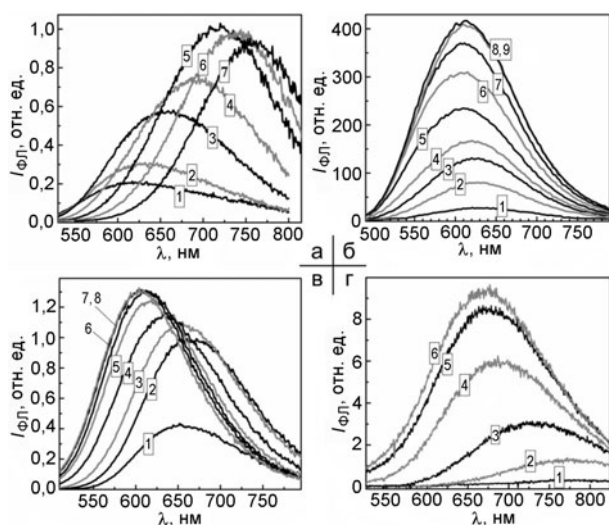


Рис. 3. Спектры ФЛ НЧ AIS (а, б), AIS/ZnS (в) и CIS/ZnS (г), стабилизированных МА (а, в, г) и ПЭИ (б), непосредственно после формирования НЧ (1) и выдерживания при ~ 120 °C на протяжении 5 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 30 (6) и 40 мин (7) (а) и при ~ 100 °C в течение 5 (2), 15 (3), 25 (4), 40 (5), 60 (6), 90 (7), 110 (8) и 135 мин (9) (б); в — НЧ AIS (1), Zn : Ag = 1 : 1 (2), 2 : 1 (3), 4 : 1 (4), 7 : 1 (5), 10 : 1 (6), 15 : 1 (7) и 20 : 1 (8); г — НЧ CIS (1), Zn : Cu = 1 : 1 (2), 3 : 1 (3), 5 : 1 (4), 7 : 1 (5), 10 : 1 (6). Ag : In : S = 1 : 5 : 5, Cu : In : S = 1 : 4 : 10. Адаптировано с разрешения [19] (а, Copyright © 2015, Springer) и [23] (б, Copyright © 2016, Elsevier).

Так, термообработка при 120 °C НЧ AIS-МА, сформированных в водно-глицериновых растворах, приводит вследствие увеличения размера НЧ в процессе классического вызревания Оствальда [12, 16] к постепенному батохромному сдвигу полосы ФЛ и росту ее интенсивности [19]. В результате удается достичь смещения максимума полосы ФЛ от ~ 620 до ~ 750 нм, при этом интенсивность эмиссии возрастает практически в 5 раз (рис. 3, а).

Анализ кинетических кривых угасания ФЛ НЧ AIS-МА на различных стадиях термообработки свидетельствует о глубоком изменении динамики излучательных рекомбинационных процессов. Действительно, термообработка при 120 °C в течение 40 мин приводит к увеличению излучательного времени жизни НЧ AIS в 3 раза — от ~ 300 до ~ 900 нс. Столь ощутимый эффект, по-видимому, связан с одновременным воздействием двух факторов — роста вероятности излучательной рекомбинации при повышении среднего размера НЧ AIS, а также реконструкции поверхности НЧ, при которой постепенно исчезают структурные дефекты, которые могут принимать участие в безызлучательных процессах переноса фотогенерированных носителей заряда на компоненты среды и колебательной диссипации световой энергии.

Термообработка при 100 °C водного коллоида AIS-ПЭИ приводит к росту интенсивности ФЛ более чем на порядок, при этом положение полосы сохраняется неизменным (рис. 3, б), иллюстрируя решающее влияние природы стабилизатора на динамику постсинтетической обработки. Максимальный выход ФЛ коллоидных НЧ AIS-ПЭИ (~ 20 %) получен при составе НЧ 1 : 5 : 5 и обработке в течение 2 ч при 100 °C [23]. Отсутствие спектральных сдвигов при термообработке НЧ AIS-ПЭИ свидетельствует о значительно более эффективной стабилизации поверхности НЧ присутствующими в избытке аминогруппами полимера, что приводит к снижению движущей силы вызревания Оствальда. Помимо этого, ПЭИ может препятствовать массопереносу мономерных форм AIS в результате эффективного комплексообразования.

Осаждение на поверхности металл-халькогенидных НЧ слоя более широкозонного полупроводника, в частности ZnS, является испытанным способом повышения эффективности ФЛ за счет пассивации дефектов на поверхности НЧ и роста эффективности пространственного ограничения фотогенерируемых в НЧ носителей заряда [4, 14, 16, 17]. Сульфид цинка оказался превосходным пассивирующим материалом и для НЧ AIS (CIS), стабилизированных в водных растворах [24, 25]. Наличие оболочки ZnS на поверхности НЧ CIS и AIS установлено с применением комбинации резонансной (по отношению к ZnS) рамановской спектроскопии и РФЭС [24, 25]. Величина эффекта пассивации зависит от эффективности излучательной рекомбинации в исходных «ядрах» — чем ниже выход ФЛ непассивированных НЧ, тем ярче проявляется эффект возгорания ФЛ для частиц со структурой ядро/оболочка. Так, для коллоидов AIS-МА с КВ ФЛ порядка 10 % осаждение на поверхности НЧ слоя ZnS приводит к более чем 3-кратному росту эффективности излучательной рекомбинации (рис. 3, в) с максимально достижимым КВ ФЛ в 37 ± 1 % [24]. Для НЧ CIS-МА, у которых выход ФЛ до пассивации не превышает 1 %, осаждение слоя ZnS приводит к росту эффективности ФЛ на порядок и более (рис. 3, г), а также к существенному росту $\langle \tau \rangle$ вследствие угнетения конкурирующих безызлучательных рекомбинационных процессов [25].

Одновременно с эффектом усиления ФЛ нанесение слоев ZnS на НЧ CIS/AIS сопровождается гипохромным сдвигом максимума полосы ФЛ (рис. 3, в, г), пропорциональным количеству введенного в систему Zn^{2+} [24, 25]. Так, в случае НЧ AIS максимум полосы ФЛ смещается от ~ 650 нм для непассивированных НЧ (рис. 3, в, кривая 1) до ~ 600 нм для частиц AIS/ZnS (кривые 6—8) [24]. Следует от-

метить, что эффект сдвига имеет насыщаемый характер, причем для каждого состава НЧ AIS существует оптимальное соотношение Zn/In, после достижения которого спектральные изменения в системе прекращаются (рис. 3, в, ср. кривые 7 и 8). Аналогичные эффекты характерны для НЧ CIS-MA (рис. 3, г) [25] и в целом для НЧ CIS (AIS) различной стехиометрии независимо от способа их получения и нанесения оболочки сульфида цинка [4, 16].

Причиной рассматриваемого сдвига максимума полос ФЛ является способность катионов Zn^{2+} к проникновению в решетку тройных In-содержащих сульфидов с образованием поверхностных и объемных (при более высоком содержании цинка) твердых растворов ZnS-AIS и ZnS-CIS [4, 12, 13]. Помимо усиления ФЛ, образование подобных соединений сильно влияет на энергию фотогенерируемых зарядов, вследствие чего модифицирование цинком НЧ CIS/AIS и родственных соединений на основе галлия и других халькогенов широко применяется для «настройки» положений СВ и VB этих соединений в фотовольтаике и фотокатализе [3, 4, 10, 16, 17].

Размерно-селективное осаждение НЧ AIS-MA

Величина боровского радиуса экситона a_B для CIS и AIS составляет соответственно 4,1 и 3,6—5,5 нм [2, 3, 13], что позволяет ожидать проявления отчетливых размерных зависимостей E_g и спектральных параметров полос поглощения и ФЛ, а также динамики фотофизических процессов, включая межфазный перенос электрона, особенно в случаях, когда размеры НЧ не превышают 5 нм [4, 8, 10, 13—17]. Таким образом, варьирование размера НЧ CIS/AIS может служить, помимо рассмотренного выше изменения состава НЧ, мощным средством влияния на характер поглощения и излучения света такими нанобъектами. Вместе с тем в большинстве работ плавное повышение среднего размера НЧ CIS/AIS от ~2 до 5—7 нм достигается путем увеличения температуры дисперсионной среды, в которой происходит формирование НЧ, либо же продолжительности высоко-температурной обработки при $T = \text{const}$ [4, 12, 13]. При этом изменения размера НЧ неизбежно сопровождаются повышением степени их кристалличности и «отжигом» дефектов, реконструкцией поверхностного слоя и лигандной оболочки и другими эффектами, что усложняет интерпретацию именно размерных зависимостей спектральных и фотофизических свойств тройных НЧ, которые, как отмечалось выше, зависят от плотности и природы «подзонных» состояний и строения кристаллической решетки.

В связи с этим особый интерес представляют методы размерной «селекции» НЧ CIS/AIS, которые позволяли бы получать наборы НЧ с приблизительно

одинаковым составом, степенью совершенства (несовершенства) решетки и структурой поверхностного слоя. Одним из таких методов является размерно-селективное осаждение НЧ [6, 12, 13]. Метод базируется на введении в раствор «плохого» растворителя, который дестабилизирует коллоидные НЧ, однако неограниченно смешивается с исходной дисперсионной средой, не образуя бифазные системы. После введения «плохого» растворителя наиболее крупные и в силу этого наиболее склонные к седиментации НЧ переходят из раствора в осадок, в то время как основная часть ансамбля НЧ сохраняет устойчивость. Повторяя данную процедуру несколько раз, удастся выделить в виде осадка несколько фракций НЧ, средний размер которых постепенно уменьшается с увеличением общего объема введенного в систему «плохого» растворителя. Впоследствии разделенные фракции могут быть редиспергированы до устойчивых коллоидных систем в исходном чистом растворителе.

Так, в водной системе НЧ CdSe, стабилизированные меркаптокислотами, были разделены прибавлением изопропанола на ряд фракций в диапазоне среднего размера $d = 2,1—3,2$ нм [42]. Лиофильные НЧ CdSe/ZnS в гексане разделяли на размерно-селективные фракции в диапазоне $d = 1,9—3,2$ нм путем введения суперкритического CO_2 [43]. Разделение НЧ CIS, стабилизированных додекантиолом, на 8-9 отдельных фракций с $d = 1,4—3,0$ нм подтверждено экспериментами с применением аналитического ультрацентрифугирования [44]. Возможность получения нескольких фракций НЧ $AgIn(Ga)S_2$ с d в диапазоне 3—5 нм показана в работе [45]. Наиболее яркими примерами уникальных возможностей метода размерно-селективного осаждения, по-видимому, служат выделение 3 различных фракций ультрамалых НЧ со средним размером в диапазоне 1,5—2,0 нм [46], получение 24 фракций НЧ CdTe с применением комбинации «плохого» растворителя и ультрацентрифугирования [47], а также селекции 11 различных фракций НЧ Si, стабилизированных аллилбензолами, в диапазоне 1—2 нм [48].

Применение разновидности этого метода к водным коллоидным растворам AIS-MA («плохой» растворитель изопропанол) позволило нам выделить порядка 10 размерно-селективных фракций НЧ, существенно различных по своим спектральным и люминесцентным характеристикам [24]. Анализ электронных микрофотографий (в частности, для фракций № 3 и 8 (рис. 4, а)), а также уширений характеристических рефлексов в дифрактограммах соответствующих осадков показал, что диапазон средних размеров НЧ AIS в полученных фракциях весьма узок

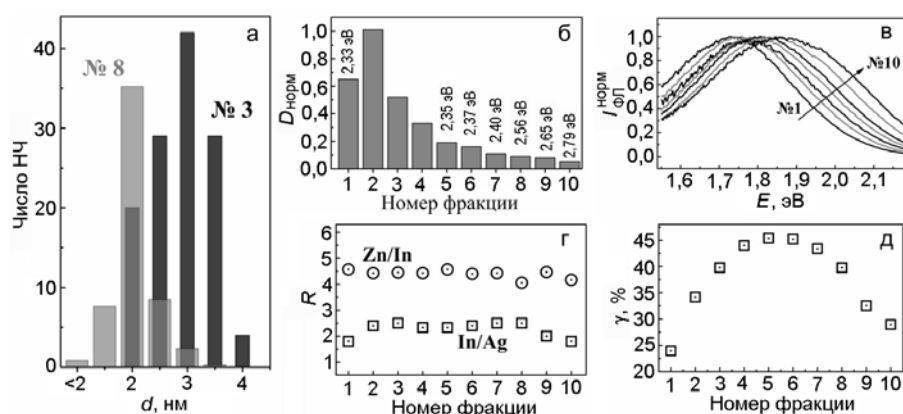


Рис. 4. Характеристики НЧ AIS, разделенных на фракции методом размерно-селективного осаждения: *a* — распределение НЧ по размеру d в фракциях № 8 (серые столбцы) и № 3 (черные столбцы); *б* — нормированная оптическая плотность фракций при 350 нм (величины E_g представлены цифрами); *в* — нормированные спектры ФЛ; *г* — мольные соотношения (R) In/Ag и Zn/In; *д* — квантовый выход ФЛ. Адаптировано с разрешения [24] (Copyright © 2017, American Chemical Society).

и изменяется от 3—3,5 нм для фракций № 1—3 до ~2 нм для фракций № 8—10 [24].

Количество сульфида серебра-индия в отдельных фракциях может быть оценено исходя из светопоглощения растворов вдали от края соответствующих полос поглощения, где интенсивность полос определяется мольной концентрацией AIS и в первом приближении не зависит от квантово-размерных эффектов в НЧ. Как следует из рис. 4, б, максимальная масса AIS приходится на первые фракции, затем его содержание плавно снижается и для самых мелких НЧ не превышает ~10 % от наиболее многочисленной фракции № 2. Оценки ширины запрещенной зоны показали, что уменьшение среднего размера фракционированных НЧ от 3—3,5 до ~2 нм сопровождается ростом E_g от 2,33 эВ для фракции № 1 до 2,79 эВ для последней в серии фракции № 10 (рис. 4, б). Одновременно с E_g с ростом номера фракции наблюдается и повышение энергии максимума ФЛ — от 1,70—1,75 эВ для фракции № 1 до 1,85—1,9 эВ для фракции № 10 (рис. 4, в). Несмотря на относительно невысокий прирост $E_{\text{ФЛ}}$ (0,15—0,20 эВ), визуально наблюдаемые изменения цвета эмиссии весьма сильны — от сине-зеленого излучения для фракций № 9, 10 до желто-оранжевого для промежуточных фракций № 5, 6 и до глубоко-красного свечения для фракций № 1, 2 (см. фотографии с УФ-подсветкой коллоидов в оригинальной работе [24]).

Учитывая представленные выше данные о влиянии состава НЧ AIS/CIS на их спектральные характеристики, можно было бы предположить, что наблюдаемые изменения E_g и $E_{\text{ФЛ}}$ обусловлены не только различиями в среднем размере НЧ, но и возможными различиями в их составе. Однако изучение фракционированных НЧ AIS и AIS/ZnS методом

РФЭС показало, что все фракции НЧ характеризуются приблизительно одинаковым мольным соотношением In/Ag порядка 2—2,5 (рис. 4, г). Частицы AIS/ZnS со структурой ядро/оболочка сохраняют неизменным также и соотношение Zn/In.

Таким образом, в полученном размерно-селективном осаждении ряду фракций НЧ AIS (AIS/ZnS) удастся наблюдать размерные зависимости спектральных и фотофизических характеристик НЧ, не осложненные вариациями состава НЧ отдельных фракций. В частности, оказалось, что КВ ФЛ фракционированных НЧ AIS/ZnS существенным образом зависит от номера фракции (размера), повышаясь от 23—25 % для наиболее крупных НЧ (фракция № 1) до 45—46 % для НЧ в фракциях № 5, 6 (рис. 4, д), что сопоставимо с наиболее высокими на данный момент значениями выходов ФЛ НЧ AIS/ZnS, полученных в высококипящих растворителях, а также переведенных в водные растворы постсинтетическим лигандным обменом [4, 6, 9—13]. При дальнейшем уменьшении размера НЧ эффективность излучения ФЛ снижается до 27—28 % для фракции № 10 (рис. 4, д).

С учетом роста энергии Урбаха при уменьшении размера НЧ такая зависимость может быть интерпретирована как результат антибатного действия двух тенденций — роста вероятности излучательной ФЛ из-за усиления пространственного ограничения фотогенерируемых зарядов и повышения при этом степени разупорядоченности НЧ, способствующей безызлучательным рекомбинационным процессам. Вместе с тем подобная модель не учитывает возможных изменений характера фотоиндуцированных взаимодействий между НЧ и окружающей дисперсионной средой в результате размерно-зависимого роста абсолютных значений энергий $E_{\text{СВ}}$ и $E_{\text{ВВ}}$. В рассматриваемом здесь случае с учетом известной

способности НЧ AIS (и AIS/ZnS) выступать фотокатализатором восстановления воды до H_2 [3, 4] наблюдаемая вулканообразная зависимость между КВ ФЛ и размером НЧ может быть обусловлена и повышением вероятности переноса фотогенерируемых электронов на молекулы H_2O , что приводит к снижению эффективности конкурентного процесса излучательной рекомбинации. В пользу такой трактовки свидетельствует монотонное сокращение излучательного времени жизни НЧ AIS/ZnS от 540 до 410—415 нс при снижении их среднего размера от 3—3,5 до ~2 нм и менее, а также монотонный характер размерной зависимости константы скорости фотопереноса электрона от НЧ AIS к нанокристаллам TiO_2 [49]. Обе эти зависимости коррелируют с размерно-зависимым ростом потенциала E_{CB} и в силу этого могут служить аргументами в пользу монотонного нарастания эффективности межфазного переноса электрона на компоненты дисперсионной среды (в частности, молекулы воды). Данная тенденция, накладываясь на монотонный рост вероятности излучательной рекомбинации со снижением размера НЧ, может обуславливать куполоподобную зависимость КВ ФЛ от размера НЧ AIS (AIS/ZnS).

Рассмотренные выше особенности проявления спектральных и люминесцентных свойств НЧ CIS(AIS) и их композитов с ZnS, а также методы варьирования этих свойств служат, по нашему мнению, убедительным аргументом в пользу перспективности дальнейших исследований в этом направлении. Предложенные подходы позволяют получать достаточно высоколюминесцентные НЧ в относительно мягких условиях непосредственно в водных средах, готовых к потенциальному применению для формирования светочувствительных компонентов солнечных ячеек, люминесцентных биомаркеров и концентраторов/конвертеров света. Достигнутые на сегодня значения КВ ФЛ (45—46 %) сопоставимы с эффективностью эмиссии лучших аналогов НЧ, полученных высокотемпературными методами, и согласно нашим данным могут быть повышены в системах на основе мультифункциональных лигандов, таких как глутатион.

Важной особенностью предложенных синтезов тройных металл-халькогенидов в сочетании с последующим размерно-селективным разделением является возможность получения рядов НЧ с примерно одинаковыми структурой, химическим составом и строением/составом поверхностного лигандного слоя, отличающихся лишь средним размером. Такие серии могут служить прекрасным «полигоном» для определения размерных зависимостей разнообразных фотофизических свойств НЧ, в частности межфазного переноса электрона/дырки [49], которые

необходимы для более глубокого и полного понимания механизмов и динамики процессов расходования фотогенерируемых в таких НЧ носителей заряда. Наконец, понимание природы факторов, определяющих эффективность поглощения и излучения света, а также первичных фотохимических процессов в тройных металл-халькогенидных НЧ, крайне важно для дальнейшего перехода к более сложным соединениям, таким, в частности, как кестериты $Cu_2ZnSnS(Se)_4$, в солнечных ячейках, на основе которых уже достигнуты показатели преобразования света, превосходящие 20 % [50].

Авторы выражают искреннюю благодарность М. И. Иванченко, О. П. Розовик, А. В. Козицкому, В. Н. Джагану и Л. В. Борковской, принимавшим участие в выполнении экспериментальной части работы. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке комплексной программы Отделения химии НАН Украины «Разработка стратегии развития приоритетных направлений химии», а также программы ЕС Горизонт 2020 (Marie Skłodowska-Curie Grant Agreement No. 701254).

Литература

1. Zheng Z., Ji H., Yu P., Wang Z. // *Nanoscale Res. Lett.* — 2016. — **11**. — P. 266.
2. Wang R., Shang Y., Kanjanaboos P. et al. // *Energy and Environ. Sci.* — 2016. — **9**, N 4. — P. 1130—1143.
3. Regulacio M. D., Han M. Y. // *Account. Chem. Res.* — 2016. — **49**, N 3. — P. 511—519.
4. Torimoto T., Kameyama T., Kuwabata S. // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2014. — **5**, N 2. — P. 336—347.
5. Sharma D., Jha R., Kumar S. // *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells.* — 2016. — **155**. — P. 294—322.
6. Thomas S. R., Chen C. W., Date M. et al. // *RSC Adv.* — 2016. — **6**, N 65. — P. 60643—60656.
7. Azimi H., Hou Y., Brabec C. J. // *Energy and Environ. Sci.* — 2014. — **7**, N 6. — P. 1829—1849.
8. Fan F. J., Wu L., Yu S. H. // *Energy and Environ. Sci.* — 2014. — **7**, N 1. — P. 190—208.
9. Jing L., Kershaw S. V., Li Y. et al. // *Chem. Rev.* — 2016. — **116**, N 18. — P. 10623—10730.
10. Sandroni M., Wegner K. D., Aldakov D., Reiss P. // *ACS Energy Lett.* — 2017. — **2**, N 5. — P. 1076—1088.
11. Zu G., Zeng S., Zhang B. et al. // *Chem. Rev.* — 2016. — **116**, N 19. — P. 12234—12327.
12. Kershaw S. V., Susha A. S., Rogach A. L. // *Chem. Soc. Rev.* — 2013. — **42**, N 7. — P. 3033—3087.
13. Kolny-Olesiak J., Weller H. // *ACS Appl. Mater. and Interfaces.* — 2013. — **5**, N 23. — P. 12221—12237.
14. Knowles K. E., Hartstein K. H., Kilburn T. B. et al. // *Chem. Rev.* — 2016. — **116**, N 18. — P. 10820—10851.
15. Coughlan C., Ibáñez M., Dobrozhan O. et al. // *Chem. Rev.* — 2017. — **117**, N 9. — P. 5865—6109.
16. Reiss P., Carrière M., Lincheneau C. et al. // *Chem. Rev.* — 2016. — **116**, N 18. — P. 10731—10819.

17. Leach A. D. P., MacDonald J. E. // J. Phys. Chem. Lett. — 2016. — 7, N 3. — P. 572—583.
18. Torimoto T., Tada M., Dai M. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — 116, N 41. — P. 21895—21902.
19. Raevskaya A., Ivanchenko M., Stroyuk O. et al. // J. Nanoparticle Res. — 2015. — 17. — P. 135.
20. Borkovska L., Gudymenko O., Stroyuk O. et al. // AIMS Mater. Sci. — 2016. — 3, N 2. — P. 658—668.
21. Borkovska L., Romanyuk A., Strelchuk V. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. — 2015. — 37. — P. 135—142.
22. Borkovska L., Romanyuk A., Strelchuk V. et al. // ESC Trans. — 2015. — 66, N 7. — P. 171—179.
23. Raevskaya A., Ivanchenko M., Skoryk M., Stroyuk O. // J. Luminescence. — 2016. — 178. — P. 295—300.
24. Raevskaya A., Lesnyak V., Haubold D. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2017. — 121, N 6. — P. 9032—9042.
25. Raevskaya A., Rosovik O., Kozytskiy A. et al. // RSC Adv. — 2016. — 6, N 102. — P. 100145—100157.
26. Fuhr A., Yun H. J., Makarov N. S. et al. // ACS Photonics. — 2017, in press, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b00560.
27. Jara D. H., Stamplecoskie K. G., Kamat P. V. // J. Phys. Chem. Lett. — 2016. — 7, N 8. — P. 1452—1459.
28. Kadlag K. P., Patil P., Rao M. J. et al. // CrystEngComm. — 2014. — 16, N 17. — P. 3605—3612.
29. Siebentritt S., Rey G., Finger A. et al. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2016. — 158. — P. 126—129.
30. Malashchonak M., Streltsov E. A., Mazanik A. et al. // Thin Solid Films. — 2015. — 589. — P. 145—152.
31. Rabinovich E., Hodes G. // J. Phys. Chem. C. — 2013. — 117, N 4. — P. 1611—1620.
32. Hamanaka Y., Ogawa T., Tsuzuki M. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — 115, N 5. — P. 1786—1792.
33. Hamanaka Y., Ozawa K., Kuzuya T. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — 118, N 26. — P. 14562—14568.
34. So D., Pradhan S., Konstantatos G. // Nanoscale. — 2016. — 8, N 37. — P. 16776—16785.
35. Jeong S., Yoon H. C., Han N. S. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2017. — 121, N 5. — P. 3149—3155.
36. Han N. S., Yoon H. C., Jeong S. et al. // Nanoscale. — 2017. — 9, N 29. — P. 10285—10291.
37. Hamanaka H., Ogawa T., Tsuzuki M. et al. // J. Luminescence. — 2013. — 133. — P. 121—124.
38. Omata T., Nose K., Kurimoto K., Kita M. // J. Mater. Chem. C. — 2014. — 2, N 33. — P. 6867—6872.
39. Whitham P. J., Marchioro A., Knowles K. E. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2016. — 120, N 30. — P. 17136—17142.
40. Kim Y. K., Ahn S. H., Chung K. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — 22, N 4. — P. 1516—1520.
41. Harvie A. J., Booth M., Chantry R. L. et al. // Nanoscale. — 2016. — 8, N 36. — P. 16157—16161.
42. Rogach A. L., Kornowski A., Gao M. et al. // J. Phys. Chem. B. — 1999. — 103, N 16. — P. 3065—3069.
43. Anand M., Odum L. A., Roberts C. B. // Langmuir. — 2007. — 23, N 13. — P. 7338—7343.
44. Akdas T., Walter J., Segets D. et al. // Nanoscale. — 2015. — 7, N 43. — P. 18105—18118.
45. Uematsu T., Doi T., Torimoto T., Kuwabata S. // J. Phys. Chem. Lett. — 2010. — 1, N 22. — P. 3283—3287.
46. Kudara S., Zanella M., Giannini C. et al. // Adv. Mater. — 2007. — 19, N 4. — P. 548—552.
47. Karabudak E., Brookes E., Lesnyak V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2016. — 55, N 39. — P. 11770—11774.
48. Gaponik N., Talapin D. V., Rogach A. L. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2002. — 106, N 29. — P. 7177—7185.
49. Раевская А. Е., Розовик О. П., Козицкий А. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия — 2017. — 53, № 4. — С. 237—243. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — 53, N 4. — P. 251—258 (Engl. Transl.)].
50. Todorov T., Gershon T., Gunawan O. et al. // Appl. Phys. Lett. — 2014. — 105, N 17. — P. 173902.

Поступила в редакцию 15 сентября 2017 г.
В окончательном варианте 22 сентября 2017 г.

Наночастинки Ag-In-S і Cu-In-S у водних середовищах: одержання та спектрально-люмінесцентні властивості

О. Є. Раєвська^{1,2}, О. Л. Стрюк^{1,2}, С. Я. Кучмій¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: kuchmiy@inphyschem-nas.kiev.ua

² Physical Chemistry, Technical University of Dresden
Bergstr. 66b, 01062, Dresden, Germany. E-mail: oleksandr.stroyuk@chemie.tu-dresden.de

Узагальнено результати дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей нестехіометричних наночастинок (НЧ) Ag-In-S (AIS) і Cu-In-S (CIS), одержаних у водних розчинах. На прикладі НЧ AIS, стабілізованих меркаптоацетат-аніонами, продемонстровано можливість методу розмірно-селективного осадження для виділення з колоїдного ансамблю НЧ різного розміру з квантовими виходами фотолюмінесценції, що у ряді випадків досягає 45—46 %. Обговорено перспективи подальших досліджень у розглянутому напрямі і області потенційного застосування стабілізованих у водних середовищах люмінесцентних НЧ CIS (AIS).

Ключові слова: квантові точки, нанокристали, фотолюмінесценція, CuInS₂, AgInS₂, халькопїрити, розмірно-селективне осадження.

Nanoparticles of Ag-In-S and Cu-In-S in Aqueous Media: Preparation, Spectral and Luminescent Properties

A. E. Raevskaya^{1,2}, *O. L. Stroyuk*^{1,2}, *S. Ya. Kuchmy*¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: kuchmiy@inphyschem-nas.kiev.ua

² Physical Chemistry, Technical University of Dresden
Bergstr. 66b, 01062, Dresden, Germany. E-mail: oleksandr.stroyuk@chemie.tu-dresden.de

Recent studies of the spectral and luminescent properties of non-stoichiometric Ag-In-S (AIS) and Cu-In-S (CIS) nanoparticles (NPs) produced in aqueous solutions are summarized. Taking the mercaptoacetate-stabilized AIS NPs as an example, the capabilities of the size-selective precipitation are demonstrated for the selection of the size-discriminated NPs from the colloidal ensemble with the photoluminescence quantum yield up to 45%-46%. The perspectives of further studies in the highlighted direction as well as the areas of potential applications of the aqueous luminescent CIS (AIS) NPs are discussed.

Key words: quantum dots, nanocrystals, photoluminescence, CuInS₂, AgInS₂, chalcopyrites, size-selective precipitation.