

## СЧЕТЧИК ФОТОНОВ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ

М. С. Смирнов<sup>1</sup>, А. С. Перепелица<sup>1</sup>, Т. С. Шатских<sup>1</sup>, Б. Ш. Беренштейн<sup>1</sup>,  
А. В. Кацаба<sup>2</sup>, С. Н. Иванников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет

<sup>2</sup> Физический институт АН им. П. Н. Лебедева

Поступила в редакцию 19.06.2013 г.

**Аннотация:** на базе охлаждаемого до 77 К ФЭУ-83 разработан фотометр, позволяющий в режиме счёта фотонов детектировать слабые потоки люминесценции в спектральном диапазоне 700 – 1300 нм. Подробно описана схема амплитудного дискриминатора, реализованного на интегральном быстродействующем компараторе, обеспечивающим фронт нарастания импульсов порядка 1 нсек. С помощью коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ , диспергированных в желатине, исследована возможность использования разработанного фотометра для исследования люминесценции в спектральной области 700 – 1300 нм.

**Ключевые слова:** фотометр, счет фотонов, ближняя ИК область, коллоидные квантовые точки  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

**Abstract:** there was designed photometer on the base of cooled to 77K FEU-83 which allow in the photons calculation detects weak flows of luminescence in the spectral range 700-1300 nm. Described in details scheme of amplitude discriminator, implemented using an integrated high-speed comparator that provides the pulse rise time of 1 nsec. With the help of colloidal quantum dots  $\text{Ag}_2\text{S}$ , dispersed in gelatin, investigated the possibility of using the developed photometer to investigate the luminescence in the spectral range 700 - 1300 nm.

**Keywords:** photometer, photons calculation, near IR region, colloidal quantum dots  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

### ВВЕДЕНИЕ

В современной фотофизике материалов существенное место занимают люминесцентные исследования. Значительная их доля приходится на ближнюю ИК область. В числе объектов, требующих люминесцентных исследований в указанном спектральном диапазоне следует назвать кристаллы полупроводников с шириной запрещенной зоны 1.0 – 1.5 эВ ( $\text{InP}$  (1.34 эВ),  $\text{Si}$  (1.12 эВ)), а также коллоидные квантовые точки (КТ), выполненные на основе таких материалов, и соединений с еще меньшей шириной запрещенной зоны  $\text{Ag}_2\text{S}$  (0.9 эВ). Особое место занимают вопросы детектирования синглетного кислорода в биологических объектах. Все имеющиеся для этого возможности предполагают использование люминесцентных методик в ближней ИК области [1-5]. Однако, большинство высокочувствительных приемников, среди которых главенствующую роль играют ФЭУ, имеют ограниченную область чувствительности. Ее предел лежит вблизи 800 нм. Детектирование в области 700 – 1300 нм возможно с

помощью ФЭУ-83 с Ag-O-Cs фотокатодом со спектральной характеристикой S-1. Благодаря внутреннему усилению ФЭУ в  $10^5$ - $10^6$  раз, фотоумножители оказываются вне конкуренции с другими фотоприёмниками по чувствительности. В свою очередь, использование режима счёта фотонов позволяет довести чувствительность ФЭУ до нескольких десятков фотонов в секунду. На возможность использования ФЭУ-83 в режиме счёта фотонов указывалось в работе [3]. Однако описание используемой аппаратуры и конкретной реализации такого режима выполнено не было. Основная сложность заключается в том, что для фотоприёмников, работающих в ИК области, характерно наличие значительного шума. Это резко ухудшает порог чувствительности. Поэтому для фотоприёмников, работающих в ИК области спектра необходимы температуры, значительно ниже комнатной [6]. В работе [6] предложен вакуумный криостат для ФЭУ-83 с Ag-O-Cs фотокатодом. Показано, что уровень тепловых шумов ФЭУ при охлаждении до 100 К падает на несколько порядков. Такая конструкция сложна и требует использования вакуумного насоса. Но самое главное, в работе [6] ФЭУ использовался только в режиме измерения анодного тока, что на несколько порядков уменьшает чувствительность фотометра, по сравнению с режимом счёта фотонов.

Таким образом, разработка фотометра, работающего в режиме счёта фотонов для области от 700 до 1300 нм на базе охлаждаемого ФЭУ-83, остается актуальной задачей. В настоящей работе разрабатывали фотометр на базе ФЭУ-83, включая создание простой конструкции холодильника, обеспечивающей охлаждение ФЭУ до 77 К, и дискриминатора импульсов для обеспечения режима счёта фотонов. Тестовые исследования проведены для КТ Ag<sub>2</sub>S, представляющих большой интерес с точки зрения биомедицинских приложений благодаря наличию люминесценции в ближней ИК области и предельно низкой растворимости в различных средах, обеспечивающей низкую токсичность и хорошую биологическую совместимость. Однако, из-за значительной нестехиометрии Ag<sub>2-x</sub>S, в литературных данных имеется ряд противоречий, касающихся оптических свойств сульфида серебра.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ**

Объектом исследования служили коллоидные квантовые точки Ag<sub>2</sub>S, синтезированные золь-гель методом путём реакции между водными растворами азотнокислого серебра и сульфида натрия в водном растворе желатины, подробно описанные в работе [7]. Такая техника позволяет синтезировать КТ размером в несколько нанометров, в которых проявляются квантово-размерные эффекты в спектрах поглощения и люминесценции [8-10].

Данные об областях поглощения КТ Ag<sub>2</sub>S получали с помощью спектрофотометра Shimadzu BioSpec-mini (Япония). Для измерения спектров люминесценции использовался автоматизированный спектрально-люминесцентный комплекс, на основе дифракционного монохроматора МДР-4, управление которым и регистрация импульсов ФЭУ осуществлялись автоматически РС Celegon-433 с помощью блока сопряжения, подробно описанного в работе [11].

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **1. Разработка счетчика фотонов для ближней ИК области на основе ФЭУ-83.**

Устройство холодильника с ФЭУ-83 представлено на рис. 1. В качестве корпуса 1 использовали тонкостенную стальную трубу диаметром 120 мм, в которую помещён торроидальный нержавеющей сосуд 6 для жидкого азота с припаянным медным экраном 7 для более эффективного охлаждения фотокатода ФЭУ 2. Для исключения замерзания конденсата на

фотокатоде ФЭУ перед ним помещена кварцевая вакуумированная кювета 4 с подогреваемым передним окном проволочным нихромовым нагревателем 8. Аналогичный нагреватель расположен на торце ФЭУ рядом с высоковольтным разъёмом. Суммарная мощность нагревателей составляет 2 Вт. В качестве теплоизолирующего материала использовали пенополистирол 5, который также выполняет несущую функцию – удерживает ФЭУ и сосуд с жидким азотом. Дискриминатор 3 фиксировали на разъёме с высоковольтным делителем. На фотокатод ФЭУ закреплен медный термометр-сопротивление для контроля температуры фотокатода. Данная конструкция холодильника обеспечила охлаждение ФЭУ до 80 К.

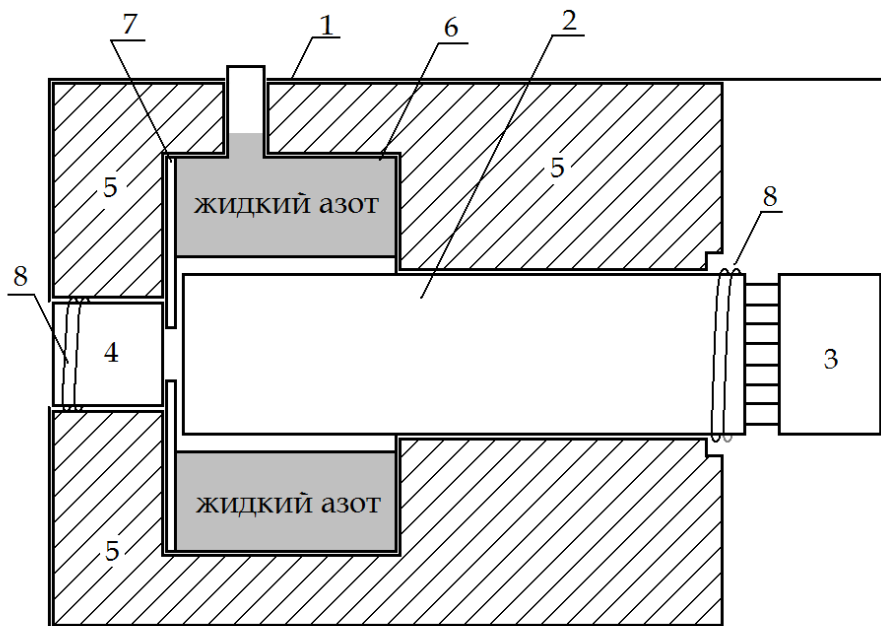


Рис. 1. Холодильник с ФЭУ-83: 1 – стальной корпус, 2 – ФЭУ-83, 3 – дискриминатор с высоковольтным делителем, 4 – вакуумированная кварцевая кювета, 5 – теплоизоляционный материал (пеноплекс), 6 – нержавеющий сосуд для азота, 7 – медный экран, 8 – нагревательная спираль.

Схема подключений и дискриминатора приведена на рис. 2. Для выделения импульсов тока, обусловленных электронами, эмитированными с фотокатода из импульсов, обусловленных термоэмиссией с диодной системы ФЭУ, применяли амплитудную дискриминацию. Дискриминатор выполнен на быстродействующем компараторе LT 1016 с фронтом нарастания 1.5 нс. Импульс анодной нагрузки R4 подаётся на инвертирующий вход компаратора, и сравнивается с опорным напряжением, сформированным резисторным делителем R1-R3, конденсатор C1 предотвращает самовозбуждение компаратора. При амплитуде импульса выше напряжения сравнения компаратор усиливает импульс в 1000 раз и подаёт его на комплементарный эмиттерный повторитель, собранный на транзисторах VT1-VT2, необходимый для согласования высокого выходного сопротивления компаратора с низким волновым сопротивлением коаксиального кабеля. Компаратор напряжения питается от понижающего трансформатора, напряжение с которого выпрямляется двухполупериодным выпрямителем, собранным на диодах VD1-VD4, и пульсации сглаживаются конденсаторами C4 и C5. Стабилизация напряжения осуществляется на интегральных стабилизаторах G1 и G2 (78L05, 79L05). Ёмкости C2

Счетчик фотонов для детектирования люминесценции в ближней ИК области

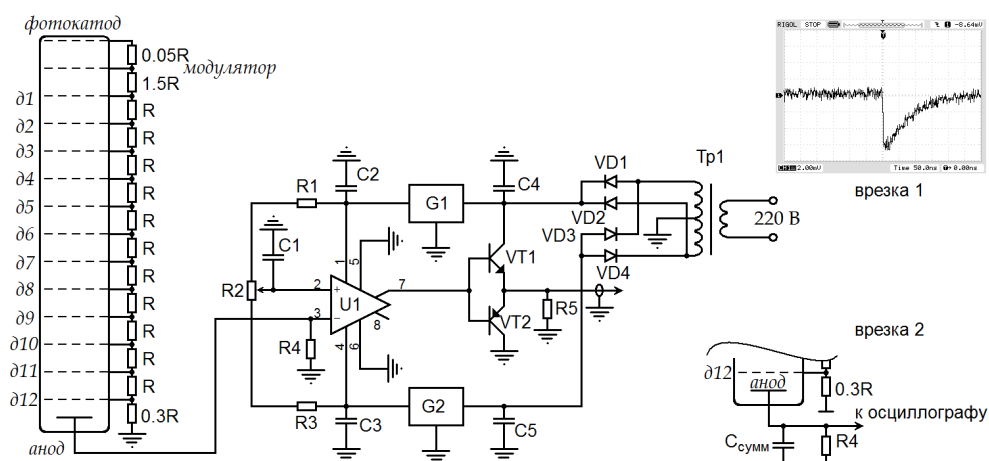


Рис. 2. Схема подключения ФЭУ-83 и дискриминации импульсов, на врезке 1 осциллограмма разрядки анодной ёмкости от одноэлектронного импульса, на врезке 2 эквивалентная схема разрядки анодной ёмкости.

и СЗ препятствуют самовозбуждению стабилизаторов. Импульсы с дискриминатора поступают на электронно-счётный частотомер, соединённый с компьютером через блок сопряжения, подробно описанный в [11]. Для измерения зависимости темнового тока ФЭУ от температуры использовался цифровой вольтметр, которым регистрировали напряжение на резисторе R4 (рис. 2), возникающее в результате протекания анодного тока ФЭУ. Температуру фотокатода контролировали при помощи медного проволочного датчика температуры. Зависимость темнового тока от температуры фотокатода для напряжения питания ФЭУ-83  $U_{пит} = 2200$  В представлена на рис. 3 б. Видно, что темновой ток при понижении температуры на 20 К становится меньше практически на порядок. Для температур ниже  $-60$  °С измерение темнового тока становится трудоёмкой задачей, из-за его малого значения.

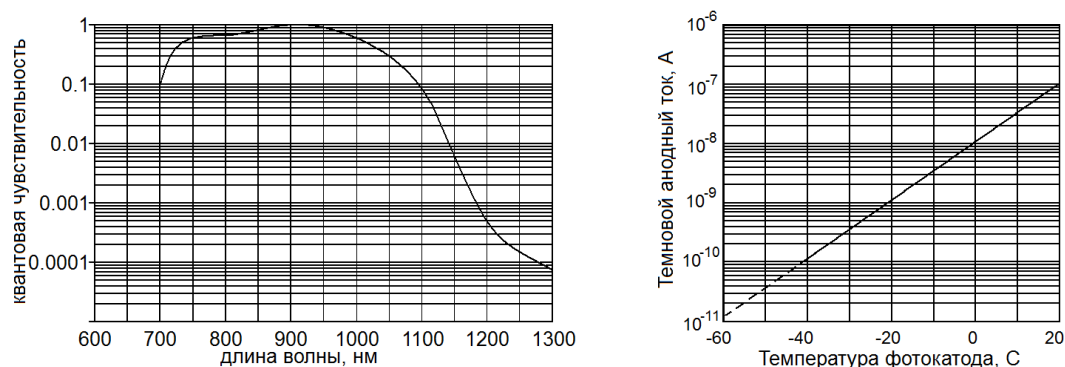


Рис. 3. а) Экспериментально установленная квантовая чувствительность ФЭУ-83 в счёте фотонов, б) температурная зависимость анодного тока ФЭУ-83.

Темновой ток, который должен иметь ФЭУ для возможности его использования в режиме счёта фотонов, оценивали следующим образом. Скорость счёта темновых импульсов ФЭУ, обусловленных термоинжекцией электронов с фотокатода, определяющая чувствительность фотометра, для высококачественных счётчиков фотонов обычно не превышает  $2-3 \cdot 10^2$

имп/сек. Тогда ток анода будет

$$I_a = S_{dark} \cdot K_{mult} \cdot Q_e,$$

где  $S_{dark}$  — скорость темнового счёта,  $K_{mult}$  — коэффициент умножения ФЭУ, который можно определить из следующих соображений. Пусть электрон вырывается из фотокатода. Тогда при прохождении диодной системы количество электронов возрастёт в  $K_{mult}$  раз. При попадании в анод это облако электронов вызовет заряд ёмкости анода и измерительных проводов. По кинетике разряда анодной ёмкости через известное сопротивление нагрузки  $R_4$  можно определить ёмкость (рис. 2, врезка 2). Так как время пролёта электронов через ФЭУ порядка 20 нсек, а длительность прохождения всего облака электронов через анод обычно на порядок меньше и составляет несколько наносекунд, то в кинетике разряда анодной ёмкости можно пренебречь этим временем. Тогда облако электронов попадает на анод практически мгновенно, а потом будет происходить разрядка и

$$C = \tau/R_4 = 1.8 \cdot 10^{-11} \text{Ф},$$

где  $\tau$  — постоянная времени разрядки, оцененная из осциллограммы  $\sim 75$  нсек (рис. 2 врезка 1),  $R_4$  — сопротивление анодной нагрузки 4.2 кОм. Теперь можно определить заряд облака электронов, который заряжает анодную ёмкость.

$$Q = CU = 1.07 \cdot 10^{-13}.$$

Тогда коэффициент умножения ФЭУ будет:

$$K_{mult} = \frac{Q}{Q_e} = 6.7 \cdot 10^5,$$

а темновой анодный ток при скорости тепловой инжекции электронов из фотокатода  $S_{mult} = 200$  имп/сек будет

$$I_a = S_{dark} \cdot K_{mult} \cdot Q_e = 2.1 \cdot 10^{-12} \text{А}.$$

Указанное значение темнового тока ФЭУ-83 свидетельствует о возможности высокой чувствительности и работы ФЭУ-83 в режиме счёта фотонов. Такой уровень темнового тока соответствует температурам фотокатода ниже  $-60$  °С (рис. 3 б), что легко достигается при использовании в качестве хладагента жидкого азота.

Спектральную характеристику разрабатываемого фотометра исследовали с помощью эталонной вольфрамовой ленточной лампы накаливания СИ8-200У с паспортизованной температурой 3000 К в центре вольфрамовой ленты. Экспериментально измеренный спектр свечения эталонной лампы делили на спектр излучения нагретого вольфрама, получаемого путём расчета квантовой интенсивности по формуле Планка для абсолютно чёрного тела с учётом коэффициентов изучения и поглощения для вольфрама, взятых из работы [12]. Нормированная спектральная характеристика работающего в счёте фотонов ФЭУ-83, установленного за дифракционным монохроматором МДР-4 со светофильтром КС-19, убирающим второй порядок дифракции, представлена на рис. 3а.

Динамический диапазон ограничен снизу темновым счётом со скоростью 100 имп/сек, а сверху — темновым временем ФЭУ и дискриминатора (длительность импульса 75 нсек). Таким образом, максимальная скорость счёта ФЭУ с дискриминатором составляет  $10^7$  имп/сек. Поскольку время между двумя последовательно идущими фотонами распределено случайным образом, то при увеличении падающего на ФЭУ потока часть фотонов будет пропущена. Тогда для сохранения линейности счётной характеристики (зависимость числа импульсов

ФЭУ от числа падающих фотонов) максимальный уровень счёта должен быть ограничен  $10^6$  имп/сек, а нелинейность счётной характеристики, обусловленную пропуском фотонов можно учесть по приближенной формуле

$$S \approx \frac{S_{ex}}{1 - \tau_{dark} \cdot S_{ex}},$$

где  $\tau_{dark}$  — темновое время ФЭУ,  $S_{ex}$  — измеренная скорость счёта фотометра. Тогда динамический диапазон составит четыре порядка.

Чувствительность фотометра в целом оценили, используя данные о квантовом выходе Ag-O-Cs фотокатоде ( $q =$  около 1 % в максимуме квантовой чувствительности). Сигнал может быть зарегистрирован, если  $S_{signal} = S_{dark}$ , т.е. минимальная мощность излучения, попадающая на фотокатод ФЭУ, которая может быть зарегистрирована будет:

$$W = \frac{S_{dark} \cdot E_{h\nu}}{q} = 1.6 \cdot 10^{-15} \text{ Вт.}$$

С учётом входного отверстия монохроматора (для МДР-4 это 1:6) конденсором может быть собрано излучение люминесценции образца, попадающего в этот телесный угол, и это будет

$$\eta = \frac{\pi \left(\frac{f}{6}\right)^2}{4\pi f^2} = 0,69\%.$$

С учетом того обстоятельства, что пропускание монохроматора не превышает 1%, регистрируемая мощность излучения может быть оценена:

$$W = \frac{S_{dark} \cdot E_{h\nu}}{q \cdot \eta \cdot 0.01} = 0.23 \cdot 10^{-10} \text{ Вт.}$$

Таким образом, при использовании в качестве источника возбуждения люминесценции полупроводникового лазера с мощностью 0.01 Вт, уверенно будет регистрироваться свечение с квантовым выходом более  $2.3 \cdot 10^{-8}$  в спектральной области от 700 нм до 1100 нм. В области длин волн больше 1100 нм из-за падения чувствительности фотокатода минимальная мощность регистрируемого излучения будет больше.

Разработанная схема, благодаря использованию интегральных стабилизаторов напряжения и компаратора обладает простотой, высокой стабильностью и существенно большим быстродействием по сравнению с дискриминатором, реализованным на отдельных элементах, например [13].

## 2. Апробация разработанного фотометра на примере исследования люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Перейдём теперь к рассмотрению люминесцентных свойств нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обнаруженных с помощью разработанного фотометра. На рис. 4 кривыми 1 и 2 представлены спектры люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при возбуждении непрерывным полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм и мощностью 50 мВт. Исправленные спектры на спектральную характеристику ФЭУ, представленную на рис. 3а, изображены соответствующими кривыми со штрихами. Исследуемые КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обладают интенсивной люминесценцией в спектральной области 1000-1200 нм. Выдержка КТ при температуре 80 °С приводит к незначительному смещению максимума полосы люминесценции в длинноволновую сторону и заметному уменьшению полуширины спектра на 30-40%. Для анализа полученных спектров люминесценции необходимо рассмотреть спектры поглощения исследуемых образцов (рис. 4 врезка).

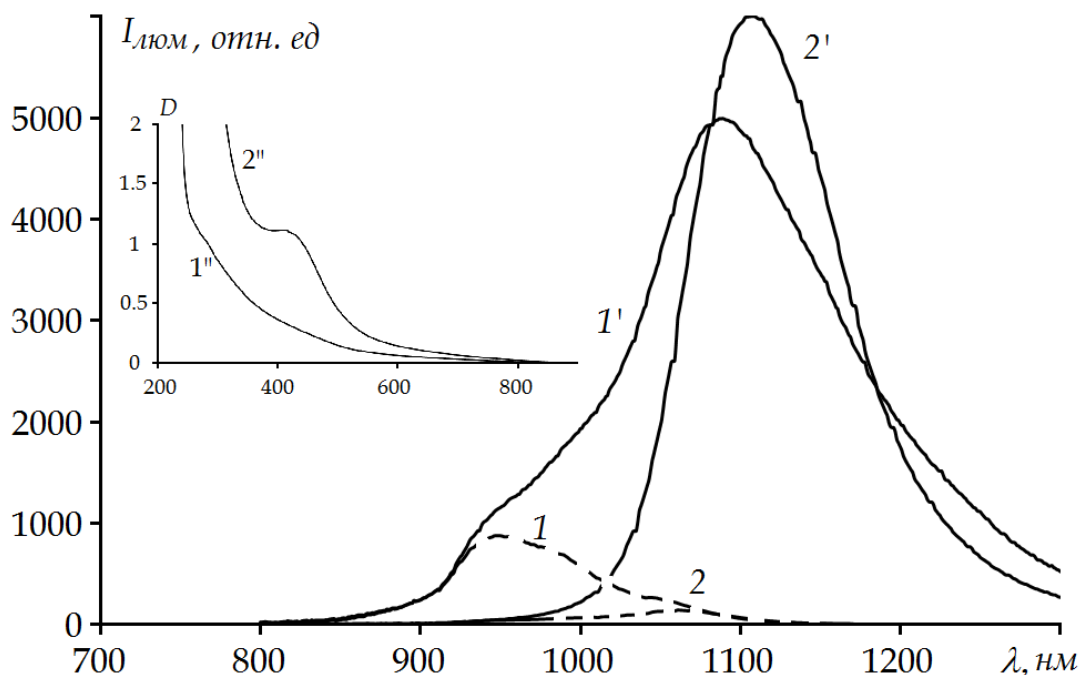


Рис. 4. Спектры люминесценции нанокристаллов  $Ag_2S$  при 77К и возбуждении с длиной волны 405 нм: 1 – КТ  $Ag_2S$  до и 2 – после выдержки при  $T = 80^\circ C$  в течение 3 часов. Со штрихами соответствующие спектры, исправленные на спектральную чувствительность ФЭУ-83.

Из данных спектров видно, что поглощение свежеприготовленных нанокристаллов представляет собой бесструктурную полосу, сдвинутую в коротковолновую сторону от края поглощения массивного  $Ag_2S$ , для которого ширина запрещённой зоны лежит в пределах 0.9-1.2 эВ [14, 15]. Смещение края поглощения КТ является следствием квантового размерного эффекта, а такая форма полосы поглощения проявляется для различных способов изготовления нанокристаллов  $Ag_2S$  [1, 8-10], и обусловлена, по-видимому, двумя факторами. Это широкое распределение по размеру, и поверхностные дефекты, которые являясь мелкими уровнями, лежащими в запрещённой зоне вблизи края, приводят к диффузному размытию спектров поглощения. Действительно, при выдерживании нанокристаллов в течение 3 часов при температуре  $80^\circ C$  спектр поглощения значительно преобразуется (рис. 4 врезка, кривая 2''), появляется характерный максимум, обусловленный первым наиболее вероятным разрешённым переходом между дискретными состояниями "валентной зоны" и "зоны проводимости" в квантово-размерном нанокристалле. При выдерживании КТ  $Ag_2S$  при повышенных температурах ускоряется процесс перекристаллизации (мелкие нанокристаллы растворяются, а крупные подрастают), в результате которого уменьшается распределение по размеру нанокристаллов, а также за счёт ускоренной диффузии дефектов к поверхности упорядочивается кристаллическая структура, на что также указывалось в работе [16]. В свою очередь изменение спектра люминесценции нанокристаллов  $Ag_2S$ , выдержанных при  $80^\circ C$ , подтверждает наше предположение об уменьшении разброса по размеру, сделанное на основании анализа спектров поглощения. Значительный стоксов сдвиг между максимумом поглощения (для выдержанных при  $80^\circ C$  КТ  $Ag_2S$ ), расположенным около 420 нм и максимумом полосы люминесценции – 1120 нм, позволяет сделать вывод в пользу участия в процессе люминес-

ценции локальных уровней, т.е. свечение в нанокристаллах  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных золь-гель техникой в водном растворе желатины, происходит в результате переходов между энергетическими состояниями нанокристалла и его дефектными уровнями. Наши предположения о рекомбинационном характере люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  частично подтверждается литературными данными. Так в работе [8] для частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  размером 20 нм обнаружена полоса поглощения в области 515 нм (2.4 эВ) и полоса люминесценции 637 нм, обусловленная, по мнению авторов, рекомбинацией электронов и дырок на поверхности кристаллов. Авторы работы [17] на основании проведенных исследований кинетики люминесценции с максимумами в районе 490 нм и 610 нм для нанокластеров сульфида серебра в цеолите предложили энергетическую модель процесса люминесценции, который протекает с участием двух видов возбужденных электронных состояний (короткоживущих и долгоживущих). Согласно этой модели излучательный переход осуществляется с нижнего возбужденного (долгоживущего) состояния. Эти предположения были более подробно изучены в работах [18, 19] тех же авторов. В этих работах было проведено более подробное исследование природы люминесценции нанокластеров  $\text{Ag}_2\text{S}$  в цеолите, выдвинуто предположение, что люминесценция происходит в результате переноса энергии между донором и акцептором, роли которых играют кластеры  $\text{Ag}_2\text{S}$  и кластеры  $\text{Ag}_4\text{S}_2$ , соответственно, и предложена схема переноса энергии между этими кластерами. В то же время, единого мнения о природе центров люминесценции в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , диспергированных в других средах, пока не существует, и авторы большинства работ отмечают, что эта проблема требует дополнительного подробного исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанный фотометр, созданный на базе ФЭУ-83, работающий в режиме счета фотонов, и дифракционного монохроматора МДР-4, позволяет исследовать примесную люминесценцию нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  в спектральном диапазоне 700 – 1300 нм. Работа ФЭУ-83 в режиме счета фотонов обеспечивается благодаря холодильнику, конструкция которого позволяет охлаждать фотокатод ФЭУ до температуры 77 К, за счет чего достигается снижение темнового тока более чем на четыре порядка.

Работа поддержана грантом РФФИ (№12-02-31735), и частично программой стратегического развития Воронежского государственного университета ПСР-МГ/09-12.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Азизов И.К. Наноразмерные эффекты в фоточувствительных кристаллах галогенидов серебра / И.К. Азизов, Б.А. Белимготов, З.И. Карданова и др. // Изв. Кабардино-балкарского госуниверситета. — 2011. — Т. 1, № 3. — С. 9–11.
- [2] Неверов К.В. Фотосенсибилизированная люминесценция колебательно-возбужденных молекул синглетного кислорода [ $^1\Delta_g(V=1)$ ] в растворах / К.В. Неверов, А.А. Красновский (мл.) // Письма в ЖЭТФ. — 1991. — Т. 53, № 9. — С. 452–455.
- [3] Якушев М.В. Контроль состава гетероэпитаксиальных слоёв  $\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$  методом спектральной эллисометрии / М.В. Якушев, В.А. Швец, И.А. Азаров и др. // ФТП. — 2010. — Т. 44, № 1. — С. 62–68.
- [4] Брунков П.Н. Катодолюминесценция слабых растворов  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  (x0.03) / П.Н. Брунков, А.А. Гуткин, М.В. Заморянская и др. // ФТТ. — 2007. — Т. 41, № 11. — С. 1314–1316.
- [5] Ивлев Г.Д. Оптико-пирометрическая диагностика состояния кремния при наноимпульсном лазерном облучении / Г.Д. Ивлев, Е.И. Гацкевич // ЖТФ. — 2012. — Т. 82, № 6. — С. 69–72.



[6] Жарков И.П. Малогабаритное устройство охлаждения фотоэлектронных умножителей / И.П. Жарков, Ю.И. Жирко, В.А. Маслов и др. // Науч. Приборостроение. — 2011. — Т. 21, № 1. — С. 66–70.

[7] Shatskikh T.S. Luminescence of hybride associates of CdS, Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, Ag<sub>2</sub>S quantum dots with methylene blue / T.S. Shatskikh, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov et al. // J. boil. chem. lumin. — 2012. — V. 27. — P. 568–569.

[8] Xiang J. L-Cysteine-Assisted Synthesis and Optical Properties of Ag<sub>2</sub>S Nanospheres / J. Xiang, H. Cao, Q. Wu, et al. // J. Phys. Chem. C. — 2008. — V. 112. — P. 3580–3584.

[9] Du Y. Near-Infrared Photoluminescent Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots from a Single Source Precursor / Y. Du, B. Xu, T. Fu, et al. // J. Am. Chem. Soc. — 2010. — V. 132, № 5. — P. 1470–1471.

[10] Jiang P. Emission-Tunable Near-Infrared Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots / P. Jiang, Z.-Q. Tian, C.-N. Zhu et al. // Chem. Mater. — 2012. — V. 24. — P. 3–5.

[11] Латышев А.Н. Метод определения спектров ионизации монодисперсных, адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов кластеров благородных металлов / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, С.С. Охотников и др. // Приборы и техника эксперимента. — 2004. — № 6. — С. 119–124.

[12] Введение в фотометрию / М.М. Гуревич // 1968. Энергия. 244с.

[13] Кватер Г.С. Помехозащищенный канал, работающий в режиме счета фотонов для регистрации световых потоков в большом динамическом диапазоне / Г.С. Кватер, В.М. Коншин, В.А. Макаров и др. // Приборы и техника эксперимента. — 1973. № 3. — С. 191–192.

[14] Junod P. Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>Se / P. Junod // Helvetica Phys. Acta. — 1959. — V. 32. № 6–7. — P. 567–600.

[15] Оруджев Г.С. Оптические свойства и энергетический спектр Ag<sub>2</sub>S / Г.С. Оруджев, Н.Н. Абдулзаде, Н.Н. Мурсакулов // III Республиканская конференция Фундаментальные проблемы физики. — Институт Физики НАН Азербайджана. — 2009. — С. 189–191.

[16] Hosaoglu I. Development of highly luminescent and cytocompatible near-IR-emitting aqueous Ag<sub>2</sub>S quantum dots / I. Hosaoglu, M.N. Cizmeciyan, R. Erdem, et al. // J Mater. Chem. — 2012. — V. 22. — P. 14674–14681.

[17] Bruhwiler D. Luminescence silver sulfide clusters / D. Bruhwiler, C. Leiggener, S. Glaus, G. Calzaferri // J. Phys. Chem. B. — 2002. — V. 106. — P. 3770–3777.

[18] Leiggener C. Luminescence properties of Ag<sub>2</sub>S and Ag<sub>4</sub>S<sub>2</sub> in zeolite A / C. Leiggener, D. Bruhwiler, G. Calzaferri // J. Mater. Chem. — 2003. — V. 13. — P. 1969–1977.

[19] Leiggener C. Synthesis and Luminescence Properties of Ag<sub>2</sub>S and PbS Clusters in Zeolite A / C. Leiggener, G. Calzaferri // Chem. Eur. J. — 2005. — V. 11. — P. 7191–7198.

*Смирнов М.С., к.ф.-м.н., доцент каф. Оптики и спектроскопии, физический факультет, Воронежский государственный университет*

*E-mail: smirnov\_m\_s@mail.ru*

*Тел.: (473)–220–87–80*

*Smirnov M.S., Ph.D, associate professor Optics and spectroscopy department, Voronezh State University*

*E-mail: smirnov\_m\_s@mail.ru*

*Tel.: (473)–220–87–80*

*Перепелица А.С., аспирант каф. Оптики и спектроскопии, физический факультет, Воронежский государственный университет*

*E-mail: a-perepelitsa@yandex.ru*

*Тел.: (473)–220–87–80*

*Perepelitsa A.S., Post-graduate student, Optics and spectroscopy department, Voronezh State University*

*E-mail: a-perepelitsa@yandex.ru*

*Tel.: (473)–220–87–80*

*Шатских Т.С., аспирант каф. Оптики и спектроскопии, физический факультет, Воронежский государственный университет*  
*E-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru*  
*Тел.: (473)-220-87-80*

*Shatskikh T.S., Post-graduate student, Optics and spectroscopy department, Voronezh State University*  
*E-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru*  
*Tel.: (473)-220-87-80*

*Беренштейн Б.Ш., инженер каф. электроники, физический факультет, Воронежский государственный университет*  
*E-mail: opt@phys.vsu.ru*  
*Тел.: (473)-220-87-80*

*Berenshtein B.Sh., engineer, department of Electronics, Voronezh State University*  
*E-mail: opt@phys.vsu.ru*  
*Tel.: (473)-220-87-80*

*Кацаба А.В., аспирант, Физический институт АН им.П.Н. Лебедева*  
*E-mail: katsaba@sci.lebedev.ru*  
*Тел.: (499)-132-68-34*

*Katsaba A.V., Post-graduate student, The P.N. Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Sciences*  
*E-mail: katsaba@sci.lebedev.ru*  
*Tel.: (499)-132-68-34*

*Иванников С.Н., магистрант каф. Оптики и спектроскопии, физический факультет, Воронежский государственный университет*  
*E-mail: sergei.vrn@gmail.com*  
*Тел.: (473)-220-87-80*

*Ivannikov S.N., undergraduate student of Optics and spectroscopy department, Voronezh State University*  
*E-mail: sergei.vrn@gmail.com*  
*Tel.: (473)-220-87-80*