УДК 535.3; 535.37

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ Ag₂S

А. С. Перепелица, А. С. Котко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 29.04.2016 г.

Аннотация. Методом термостимулированной люминесценции установлены энергетические свойства локализованных состояний в ансамблях диспергированных в желатину коллоидных квантовых точек Ag_2S средним размером 2.2 ± 0.5 нм, обладающих рекомбинационной люминесценцией. Исследовано температурное тушение люминесценции в квантовых точках Ag_2S с максимумом 1200 ± 1 нм при температуре 300~K и определена его энергия активации, составившая $0.10\pm0.01~a$ B. Обнаружена термостимулированная люминесценция, возникающая при изменении температуры образца в диапазоне 80-300~K и при непрерывном фотовозбуждении. Установлены две основные группы близко расположенных локализованных состояний с глубинами $0.15\pm0.05~a$ B и $0.20\pm0.05~a$ B.

Ключевые слова: Коллоидные квантовые точки, Ag₂S, термостимулированная люминесценция, локализованные состояния, температурное тушение люминесценции.

THERMALLY STIMULATED LUMINESCENCE IN COLLOIDAL Ag₂S QUANTUM DOTS

A. S. Perepelitsa, A. S. Kotko

Abstract. Energy properties of localized states established by the method of thermally stimulated luminescence in ensembles of colloidal Ag₂S quantum dots dispersed in gelatin with average size of 2.2 ± 0.5 nm, having a recombination luminescence. It was studied the temperature quenching of Ag₂S quantum dots luminescence with a maximum 1200 ± 1 nm at 300 K, and defined its activation energy, which amounted to 0.10 ± 0.01 eV. Thermally stimulated luminescence that occurs when the sample temperature changes in the range of 80-300 K and with continuous photoexcitation was detected. Two main groups of closely spaced localized states with depths of 0.15 ± 0.05 eV and 0.20 ± 0.05 eV are established.

Keywords: Colloidal quantum dots, Ag₂S, thermally stimulated luminescence, localized states, temperature quenching of luminescence.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрастает число исследований, посвященных разработке приемов синтеза полупроводниковых коллоидных квантовых точек (KT) Ag_2S с управляемыми оптическими свойствами [1–8]. Интерес к исследованиям свойств полупроводниковых коллоидных KT Ag_2S обусловлен широким диапазоном их возможных применений, таких как фотовольтаика и фотокатализ, люминесцентные биомаркеры и сенсоры [1–6]. Ключевую роль для данных приложений играют размерно-зависимые оптические и энергетические свойства KT Ag_2S . Их управляемость определяется выбором технологий создания ансамблей коллоидных KT

[©] Перепелица А. С., Котко А. С., 2016

с заданными свойствами [1–8]. Выбор условий синтеза, в свою очередь, обеспечивает определенную концентрацию и свойства локализованных состояний, особенно характерных для такого нестехиометрического соединения как Ag_2S . Влияние локализованных состояний на абсорбционные и люминесцентные свойства коллоидных KT Ag_2S остается малоизученным в силу очевидных трудностей детектирования низких концентраций структурно-примесных дефектов в KT.

Выбор методики исследования играет важную роль. Одними из наиболее информативных в таких случаях являются методики, основанные на эффекте термо- и оптически- (или фото-) стимулированной люминесценции (ТСЛ, ФСВЛ) [9-18]. Они особо выделяются по своей концентрационной чувствительности. Методы фотостимулированной люминесценции успешны при исследованиях глубоких локализованных состояний [9–18]. В свою очередь метод ТСЛ, хорош для изучения энергетических свойств мелких локализованных состояний [11], [12], [19–27]. Кроме того, исследование температурных зависимостей фотолюминесценции (ФЛ) позволяет получить значения энергии активации температурного тушения, возникающего в том числе из-за различных безызлучательных процессов в КТ [27–30]. Для таких объектов, как коллоидные КТ, энергетическая структура локализованных состояний, а также температурная зависимость Φ Л на сегодняшний день мало исследованы [9–12], [19–21], [27–30]. Для коллоидных КТ Ag₂S подобного рода исследования в литературе практически отсутствуют [30]. Данная работа восполняет этот пробел и содержит результаты исследований температурной зависимости фотолюминесценции и структуры локализованных состояний в ансамбле коллоидных КТ Ag₂S средним размером 2.2 ± 0.5 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры оптического поглощения приготовленных образцов исследовали с помощью спектрофотометра USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA).

Спектры фотолюминесценции были получены с помощью автоматизированного спектрального комплекса на основе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия). В качестве фотоприемника в ближней ИК области использовали высокостабильный малошумящий фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем. Управление работой комплекса осуществляли автоматически РС Celeron-433 с помощью блока сопряжения. Источником возбуждения фотолюминесценции служил лазерный диод NDB7412T-1W (Nichia, Japan) с излучением на длине волны 445 нм. Образец размещали в азотном криостате, что позволяло контролировать температуру с точностью до 0.1 К в диапазоне от 80 до 300 К.

Для получения информации о структуре и влиянии локализованных состояний использовалась методика измерения температурной зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции КТ Ag_2S . Для этого образец помещался в азотный криостат и охлаждался с 300 до 80 K с постоянной скоростью β =0.70±0.01 K/c. В процессе охлаждения образец непрерывно возбуждался лазерным излучением с длиной волны 445 нм, а интегральная интенсивность фотолюминесценции регистрировалась для каждой температуры. По достижении температуры 80 K образец выдерживали в течение некоторого времени для лучшего заполнения локализованных состояний. Затем образец отогревали до 300 K, средняя скорость нагрева составляла β =0.50±0.01 K/c. В результате носители заряда, захваченные на ловушки на первом этапе эксперимента, начинали освобождаться, что обеспечивало увеличение интенсивности фотолюминесценции по сравнению с процессом охлаждения коллоидных КТ. Далее анализировали разность интенсивностей люминесценции для процесса нагревания и охлаждения, обусловленную освобождением носителей заряда под действием температуры [11], [12], [19]. Стандартная методика регистрации ТСЛ малопригодна для исследования коллоидных КТ Ag_2S из-за слабой интенсивности сигнала [11], [12].

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Исследуемым образцом служили коллоидные квантовые точки Ag_2S , синтезированные водным синтезом в желатине. Синтез KT осуществляли путем двухструйного сливания растворов $AgNO_3$ и Na_2S при $70\,^{\circ}$ С в расплав желатина. Более подробно методика синтеза описана в работах [32], [33]. Размер полученных коллоидных KT Ag_2S определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Германия, ЦКПНО $B\Gamma Y$). Анализ данных ПЭМ изображений показал формирование ансамбля KT средним размером 2.2 ± 0.5 нм. Данные XRD свидетельствуют о формировании KT Ag_2S с моноклинной кристаллической решеткой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены спектры оптического поглощения и фотолюминесценции исследуемых коллоидных КТ Ag₂S, записанные в области 250–1400 нм. Спектр поглощения исследованных КТ Ag₂S имеет значительную ширину и характерную особенность в области 2.85 эВ, появление которой отнесено к экситонному переходу в поглощении, характерному для КТ рассматриваемых размеров [3]. Красная граница оптического поглощения смещена в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивного Ag₂S (1.0 эВ), в моноклинной модификации [5], [31]. Данное смещение является результатом размерного эффекта.

Рассматриваемые коллоидные КТ Ag_2S обладают интенсивной фотолюминесценцией в ближней ИК области с максимумом 1200 ± 1 нм $(1.03~\rm 3B)$ и полушириной $165~\rm hm$ $(0.14~\rm 3B)$. Значительный длинноволновый сдвиг относительно экситонного перехода в оптическом поглощении, составляющий $765~\rm hm$ $(1.82~\rm 3B)$, и заметная полуширина свидетельствуют о рекомбинационной природе наблюдаемой люминесценции. Наиболее вероятно, что излучательная рекомбинация происходит по механизму Ламбэ-Клика. Более подробно вероятный механизм возникновения фотолюминесценции рассмотрен в работах [32], [34]. Данное заключение подтверждается данными других авторов [6].

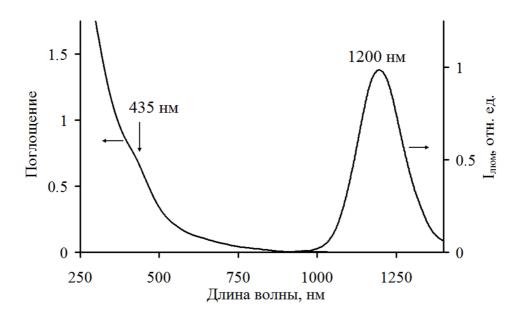


Рис. 1. Спектр оптического поглощения и фотолюминесценции KT Ag₂S, средним размером 2.2 ± 0.5 нм, возбуждаемой излучением с длиной волны 445 нм.

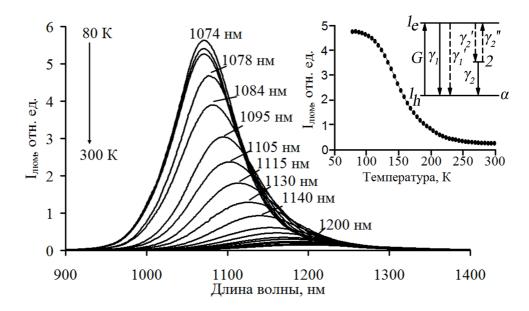


Рис. 2. Температурное тушение фотолюминесценции KT Ag_2S . На врезке приведена зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции от температуры, а также схема уровней (точки — экспериментальные данные, линия — теоретическая кривая).

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КТ Ag₂S

Для исследованных образцов KT Ag₂S получены спектры фотолюминесценции в диапазоне температур 80–300 К, приведенные на рисунке 2. В исследуемом диапазоне температур рекомбинационная люминесценция KT Ag₂S испытывает сильное температурное тушение. Интенсивность фотолюминесценции при охлаждении до 80 К увеличивалась в 40 раз по сравнению с люминесценцией при комнатной температуре (300К). Кроме того, при охлаждении до 80 К для исследуемых образцов наблюдали сдвиг максимума полосы люминесценции от 1200 ± 1 нм (при $300 \mathrm{K}$) в коротковолновую область спектра к 1074 ± 1 нм (при 80 К). Данный эффект является проявлением свойства кристаллической решетки Ад₂S. Для моно- и поликристаллов Ag₂S характерно температурное изменение ширины запрещенной зоны, составляющее $dE_q/dT=1.5 \bullet 10^{-3}~{\rm sB/K}$ [31]. Изменения ширины запрещенной зоны при уменьшении температуры связывают с изменением подвижности носителей заряда, а также изменением амплитуды колебаний атомов в узлах кристаллической решетки [31]. Согласно нашим оценкам изменение энергии квантов фотолюминесценции KT Ag₂S составляет $dE_{\text{люм}}/dT = 5.5 \bullet 10^{-4} \text{ эВ/К}$. Данная величина, полученная по рекомбинационной люминесценции, в три раза меньше приведенного выше значения температурного изменения ширины запрещенной зоны в монокристалле Ag₂S. По-видимому, наблюдаемая особенность является следствием механизма излучательной рекомбинации в коллоидных KT Ag₂S по механизму Ламбэ-Клика, согласно которому фотолюминесценция возникает в результате рекомбинации электрона локализованного на центре люминесценции со свободной дыркой.

В результате в изменение энергии кванта фотолюминесценции с уменьшением температуры основной вклад вносит также изменение положения уровня центра люминесценции в нанокристалле.

Для определения энергии активации температурного тушения в коллоидных KT Ag₂S, воспользуемся моделью, представленной на врезке рисунка 2. Данная модель составлена на основе кинетической модели описанной в работах [11, 19], которая была оптимизирована для случая излучательной рекомбинации по механизму Ламбэ-Клика. Параметры температур-

ного тушения фотолюминесценции при этом определяются из анализа температурной зависимости фотолюминесценции КТ Ag₂S, полученной при охлаждении исследованного образца. Это позволяет минимизировать влияние мелких ловушек на интенсивность люминесценции КТ. Использованная модель содержит: 1 – излучательную аннигиляцию экситона с вероятностью γ_1 не зависящей от температуры; 2 – безызлучательную аннигиляцию экситона с испусканием пакета фононов, вероятность которой зависит от температуры в виде $\gamma_1(T) = \gamma_1'(0) \cdot \exp(-\Delta E_1/kT)$; 3 – захват электрона на центр люминесценции с вероятностью, не зависящей от температуры γ_2' ; 4 – освобождение электрона с центра люминесценции с вероятностью $\gamma_2''(T) = \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)$, определяемой глубиной залегания центра люминесценции E_2 ; α вероятность обнаружить дырку на уровне 1_h , которая не зависит от температуры. n_i – заселённость i-го уровня электроном, G – интенсивность возбуждения КТ. Система кинетических уравнений для данной модели примет вид

$$\begin{cases}
\dot{n}_1 = G + \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT) \cdot n_2 - (\alpha \gamma_1 + \alpha \gamma_1'(0) \cdot \exp(-\Delta E_1/kT) + \gamma_2') \cdot n_1 \\
\dot{n}_2 = n_1 \gamma_2' - n_2 \cdot (\alpha \gamma_2 + \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT))
\end{cases}$$
(1)

Откуда интенсивность экситонной люминесценции (с учётом того, что скорость охлаждения мала и $dn_2/dt \approx 0$) будет

$$I_{\text{экс}} = \alpha n_1 \gamma_1 = \frac{G \alpha \gamma_1}{\left[\alpha \left[\gamma_1 + \gamma_1'(0) \cdot \exp(-\Delta E_1/kT)\right] + \gamma_2' - \frac{\gamma_2' \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)}{\alpha \gamma_2 + \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)}\right]},$$
(2)

а интенсивность рекомбинационного излучения будет

$$I_{\text{pek}} = \alpha n_2 \gamma_2 = \frac{G \alpha \gamma_2 \gamma_2' [\alpha \gamma_2 + \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)]}{\left[\left\{ \alpha [\gamma_1 + \gamma_1'(0) \cdot \exp(-\Delta E_1/kT)] + \gamma_2' - \frac{\gamma_2' \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)}{\alpha \gamma_2 + \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)} \right] \right]},$$
(3)

Фитирование экспериментальных кривых с помощью выражения (3) позволило определить значения энергий активации температурного тушения фотолюминесценции ΔE_1 , а также определить глубину центра люминесценции ΔE_2 . При этом расчет глубины центра люминесценции ΔE_2 производился на основе данных, полученных из анализа спектров оптического поглощения и фотолюминесценции КТ Ag₂S средним размером 2.2±0.5 нм, и определялся как разница между энергией экситона (2.85 эВ) и энергией кванта фотолюминесценции (1.03 эВ) $\Delta E_2 = 2.85 - 1.03 = 1.82 \pm 0.01$ эВ. Полученные значения энергии активации температурного тушения фотолюминесценции $\Delta E_1 = 0.10 \pm 0.01$ эВ близки к значениям, полученным в работе [30] для нанокластеров Ag₂S и Ag₄S₂ в цеолите A, равным 0.12 эВ для полосы фотолюминесценции с максимумом 490 нм. Таким образом, можно предположить, что энергия активации температурного тушения слабо зависит от размера частиц и положения полосы фотолюминесценции.

ЭФФЕКТ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КТ Ag₂S

Для исследованного ансамбля $KT\ Ag_2S$ обнаружен эффект термостимулированной люминесценции, разностная кривая термовысвечивания которой приведена на рисунке 3. Видно, что пик термовысвечивания находится в районе 160 К. Большая полуширина, а также видимая несимметричность полученной разностной кривой термовысвечивания свидетельствуют о сложной структуре локализованных состояний в исследованных $KT\ Ag_2S$. Полученную кривую качественно аппроксимировали двумя гауссовыми полосами. Наличие двух полос TCЛ

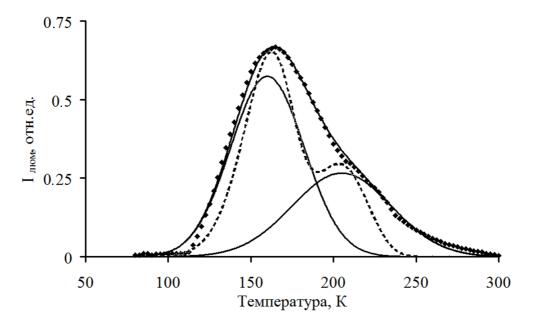


Рис. 3. Разностная кривая температурных зависимостей интенсивности люминесценции коллоидных KT Ag₂S средним размером 2.2 ± 0.5 нм (точки — экспериментальные данные, линия — теоретическая аппроксимация двумя гауссовыми полосами, пунктир — теоретическое моделирование кривой TCЛ для случая мономолекулярной кинетики).

свидетельствует о существовании в КТ Ag_2S двух типов близко расположенных локализованных состояний. Анализ полученных из разложения разностной кривой данных о полуширине и температуре в максимумах полос позволил определить энергию активации переходов. Расчет энергии активации был выполнен в трех приближениях с использованием: 1 – метода Урбаха и 2 – метода Лущика для кинетики первого порядка [26]; 3 – выражения для максимума полосы ТСЛ для случая кинетики первого порядка, полученного в работе [22] из теории метода ТСЛ при значениях частотного фактора $s=10^3$ сек $^{-1}$ [30], [24]. Использование приближений для кинетики первого порядка выбрано, поскольку при использованной интенсивности возбуждения на одну квантовую точку в секунду приходится не более одного кванта света. Полученные значения глубины локализованных состояний, а также значения максимумов температуры полос ТСЛ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Среднее значения глубины локализованных состояний.

Средний диаметр КТ $Ag_2S d$, нм	T_{max} , K	Глубина локализованного состояния Е, эВ		
,		Приближение 1	Приближение 2	Приближение 3
2.2±0.5	160 ± 0.5	0.04 ± 0.03	0.09 ± 0.05	0.15 ± 0.02
	205 ± 0.5	0.05 ± 0.03	0.11 ± 0.05	0.20 ± 0.02

Сравнительный анализ полученных данных показывает различие значений глубины локализованных состояний, полученных разными методами. Для определения оптимальных значений глубины локализованных состояний было проведено теоретическое моделирование кривой с использованием выражения интенсивности ТСЛ для мономолекулярной кинетики [22], которое показало, что наиболее близкими к действительным значениям энергий активации являются данные, полученные из условия максимума ТСЛ для случая кинетики первого порядка при частотном факторе $s=10^3~{\rm cek}^{-1}$ (рисунок 3, пунктирная кривая), составляющие 0.15 ± 0.02 эВ и 0.20 ± 0.02 эВ. Наблюдаемое несоответствие полуширины смоделированной кривой и экспериментальных данных может являться следствием статистического разброса глубины ловушек, вызванного размерной дисперсией КТ Ag₂S. Явление уширения экспериментальных полос ТСЛ в нанопластинах CdSe в результате статистического распределения плотности ловушек было рассмотрено в работе [12]. В данной работе было показано, что введение статистического распределения плотности локализованных состояний приводит к увеличению полуширины кривых термовысвечивания. Данное уширение приводит к возникновению значительной погрешности, достигающей 50-75%, при определении энергии активации полосы термовысвечивания с помощью методов Урбаха и Лущика, учитывающих значения полуширины полос ТСЛ со стороны высоких температур (метод Лущика) и площади под кривой ТСЛ со стороны высоких температур (метод Урбаха) [26]. Таким образом, использование методов Урбаха и Лущика для определения структуры локализованных состояний в случае ансамблей коллоидных KT Ag₂S требует тщательного подбора параметров разложения полученной экспериментальной кривой термовысвечивания. Сильная зависимость этих методов от параметров полосы термовысвечивания является причиной слабой распространенности методов Урбаха и Лущика в литературе для определения параметров полос ТСЛ в случае квантовых точек различного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были исследованы мелкие локализованные состояния в коллоидных KT Ag_2S средним размером 2.2 ± 0.5 нм методом термостимулированной люминесценции, а также температурное тушение люминесценции в диапазоне температур 80–300 K. Расчетное значение энергии активации температурного тушения составляет 0.10 ± 0.01 эВ, что качественно согласуется с имеющимися в литературе данными. Методом TCЛ обнаружено два типа близкорасположенных локализованных состояний с глубинами 0.15 ± 0.02 эВ и 0.20 ± 0.02 эВ, отвечающих за возникновение максимумов термовысвечивания в районе 160 K и 200 K. Сложная структура и существование нескольких полос термовысвечивания вызваны нестехиометричностью Ag_2S , приводящей к высокой концентрации локализованных состояний. Значительная полуширина полос термовысвечивания, вызвана дисперсией по размеру KT Ag_2S , приводящей к статистическому распределению глубины локализованных состояний, ответственных за возникновение эффекта TCЛ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№15-02-04280).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zheng, Ch. Silver sulfide quantum dots as sensitizer in self-cleaning of Bombyx mori silk fabrics with nano-titania / Ch. Zheng, Zh. Qia, G. Chen // The Journal of The Textile Institute. -2016.-V.~107.-P.~1-10.
- 2. Highly luminescent and cytocompatible cationic Ag_2S NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection / F. D. Duman, I. Hocaoglu, D. G. Ozturk [et. al.] // Nanoscale. -2015.-V. 7. -P. 11352–11362.
- 3. Tunable ultrasmall visible-to-extended near-infrared emitting silver sulfide quantum dots for integrin-targeted cancer imaging / R. Tang, J. Xue, B. Xu [et. al.] // ACS Nano. 2015. V. 9, N = 1. P. 220–230.
- 4. Silver sulfide nanoparticle assembly obtained by reacting an assembled silver nanoparticle template with hydrogen sulfide gas / R. Chen, N. T. Nuhfer, L. Moussa [et. al.] // Nanotechnology. -2008. V. 19, N° 45. -455604 (11pp).
- 5. Theoretical and Experimental Investigation of the Electronic Structure and Quantum Confinement of Wet-Chemistry Synthesized Ag₂S Nanocrystals / S. Lin, Y. Feng, X. Wen [et. al.] // J. Phys. Chem. C. -2015. V. 119, N⁰ 1. P. 867–872.

- 6. Origin of unusual excitonic absorption and emission from colloidal Ag₂S nanocrystals: ultrafast photophysics and solar cell / W. J. Mir, A. Swarnkar, R. Sharma [et. al.] // J. Phys. Chem. Lett. -2015. V. 6. P. 3915–3922.
- 7. Excess-silver-induced bridge formation in a silver sulfide atomic switch / Zh. Wang, T. Gu, T. Tada, S. Watanabe // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. 152106 (3 pp).
- 8. Chattopadhyay, P. Simple method of controlling the resistivity of silver sulfide thin film prepared by chemical conversion technique / P. Chattopadhyay, S. G. Roy // Indian journal of pure & applied physics. -2013.-V. 51. -P. 98–103.
- 9. The nature of the luminescence flash photostimulation spectra in CdS quantum dots / O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, A. N. Latyshev [et. al.] // Journal of Optical Technology. $-2013.-V.~80,~N^{\circ}~7.-P.~415-420.$
- 10. Распад электронных возбуждений в коллоидных квантовых точках CdS и CdS/ZnS: спектральные и кинетические исследования / М. С. Смирнов, Д. И. Стаселько, О. В. Овчинников [и др.] // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115, № 5. С. 737–746.
- 11. Характеризация дефектов в коллоидных нанокристаллах CdSe модифицированным методом термостимулированной люминесценции / А. В. Кацаба, В. В. Федянин, С. А. Амброзевич [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, № 10. С. 1339—1343.
- 12. Плотность поверхностных состояний в коллоидных нанопластинах CdSe / A. В. Кацаба, В. В. Федянин, С. А. Амброзевич [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, № 10. С. 1367—1370.
- 13. Латышев, А. Н. Механизм люминесценции кристаллофосфоров / А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов // Журнал прикладной спектроскопии. 2004. Т. 71, N = 2. С. 223—226.
- 14. Механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда, локализованных на глубоких ловушках в хлористом серебре / А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 2005. — Т. 72, № 2. — С. 213—217.
- 15. Фотостимулированное формирование центров антистоксовой люминесценции в ионноковалентных / В. М. Иевлев, А. Н. Латышев, О. В. Овчинников [и др.] // Доклады Академии наук. 2006. Т. 409, № 6. С. 756–758.
- 16. Photoionization spectra of silver atoms adsorbed on the surface of a ZnS single crystal / A. N. Latyshev, O. V. Ovchinnikov, D. A. Minakov, M. S. Smirnov // Journal of Applied Spectroscopy. 2006. V. 73, N_2 3. P. 377–381.
- 17. Photoionization spectra of silver dimers adsorbed on the surface of a ZnS single crystal / O. V. Ovchinnikov, D. A. Minakov, M. S. Smirnov [et. al.] // Journal of Applied Spectroscopy. 2007. V. 74, \aleph 4. P. 605–607.
- 18. Photostimulated luminescence flash: from scientific photography to photonics of nanostructured materials / A. N. Latyshev, O. V. Ovchinnikov, V. G. Klyuev [et. al.] // Optics and Spectroscopy. -2013.-V. 114, N 4. -P. 544–553.
- 19. Исследование свойств локализованных состояний в коллоидных квантовых точках CdS в желатине / М. С. Смирнов, А. С. Перепелица, Е. В. Шабуня-Клячковская, А. С. Мацукович // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 1. С. 115—124.
- 20. Fan, J.-Ch. The anomalous photoluminescence and thermally stimulated luminescence from carbon nanotubes / J.-Ch. Fan, H.-H. Sung, Ch.-R. Lin // Materials Science Forum. 2012. V. 700. P. 116–119.
- 21. Intrinsic and extrinsic effects in the temperature-dependent photoluminescence of semiconducting carbon nanotubes / D. Karaiskaj, C. Engtrakul, T. McDonald [et. al.] // Phys. Rev. Lett. -2006. V. 96. P. 106805.
- 22. Bos, A.J.J. Theory of thermoluminescence / A.J.J. Bos // Radiation Mesurements. 2007. V. 41. P. 45–56.

- 23. Martini, M. Thermally stimulated luminescence: new perspectives in the study of defects in solids / M. Martini, F. Meinardi // Rivista del nuovo cimento. -1997. V. 20, N = 8. P. 1-71.
- 24. Robindro, L. Particle size effect on TL emission of ZnS nanoparticles and determination of its kinetic parameters / L. Robindro, S. Dorendrajit // Journal of Nanomaterials. 2012. V. 2012. 239182 (8 pp).
- 25. Термостимулированные рекомбинационные процессы и люминесценция в кристаллах $\text{Li}_6(Y,\text{Gd},\text{Eu})(BO_3)_3$ / И. Н. Огородников, Н. Е. Порывай, И. Н. Седунова [и др.] // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, № 2. С. 247–253.
- 26. Пустоваров, В. А. Термостимулированная люминесценция твердых тел. Учебное пособие / В. А. Пустоваров. Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. 41 с.
- 27. Valerini, D. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in polystyrene matrix / D. Valerini, A. Creti, M. Lomascolo // Phys. Rev. B. -2005. - V. 71. -235409 (6 pp).
- 28. Size- and temperature-dependent carrier dynamics in oleic acid capped PbS quantum dots / P. Andreakou, M. Brossard, Ch. Li [et. al.] // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117, N = 4. P. 1887–1892.
- 29. Unique temperature dependence and blinking behavior of CdTe/CdSe (core/shell) type-II quantum dots / B. Chon, J. Bang, J. Park [et. al.] // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 436–442.
- 30. Leiggener, C. Luminescence properties of Ag_2S and Ag_4S_2 in zeolite A / C. Leiggener, D. Bruhwiler, G. Calazaferri // J. Matter. Chem. -2003.-V. 13. -P. 1969–1977.
- 31. Горбачев, В. В. Полупроводниковые соединения ${\bf A}_2^I{\bf B}^{VI}$ / В. В. Горбачев. М. : "Металлургия", 1980. 132 с.
- 32. Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек Ag_2S в желатине / О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Б. И. Шапиро [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, № 3. С. 385–391.
- 33. Способ получения полупроводниковых кантовых точек сульфида серебра: Патент на изобретение 2538262 Рос. Федерация: МПК С 01G 5/00, В 01 J 13/00, С 09 К 11/02 / О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Б. И. Шапиро, Т. С. Шатских, А. С. Перепелица, В. Ю. Хохлов; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). № 2013127476/05; заявл. 17.06.13; опубл. 10.01.15, Бюл. № 1. 9 с.
- 34. Ограничение оптической мощности в ансамблях коллоидных квантовых точек из Ag_2S / О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, А. С. Перепелица [и др.] // Квантовая электроника. 2015. Т. 45, № 12. С. 1143—1150.

REFERENCES

- 1. Zheng Ch., Qia Zh., Chen G. Silver sulfide quantum dots as sensitizer in self-cleaning of Bombyx mori silk fabrics with nano-titania. The Journal of The Textile Institute, 2016, vol. 107, pp. 1-10.
- 2. Duman F.D., Hocaoglu I., Ozturk D.G., Gozuacik D., Kiraz A., Acar H.Y. Highly luminescent and cytocompatible cationic Ag₂S NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection. Nanoscale, 2015, vol. 7, pp. 11352–11362.
- 3. Tang R., Xue J., Xu B., Shen D., Sudlow G.P., Achilefu S. Tunable ultrasmall visible-to-extended near-infrared emitting silver sulfide quantum dots for integrin-targeted cancer imaging. ACS Nano, 2015, vol. 9, no. 1, pp. 220–230.
- 4. Chen R., Nuhfer N.T., Moussa L., Morris H.R., Whitmore P.M. Silver sulfide nanoparticle assembly obtained by reacting an assembled silver nanoparticle template with hydrogen sulfide gas. Nanotechnology, 2008, vol. 19, no. 45, 455604 (11pp).
 - 5. Lin S., Feng Y., Wen X., Zhang P., Woo S., Shrestha S., Conibeer G., Huang S. Theoretical

- and Experimental Investigation of the Electronic Structure and Quantum Confinement of Wet-Chemistry Synthesized Ag₂S Nanocrystals. J. Phys. Chem. C., 2015, vol. .119, no. 1, pp. 867–872.
- 6. Mir W.J, Swarnkar A., Sharma R., Katti A., Adarsh K.V., Nag A. Origin of unusual excitonic absorption and emission from colloidal Ag₂S nanocrystals: ultrafast photophysics and solar cell. J. Phys. Chem. Lett., 2015, vol. 6, pp. 3915–3922.
- 7. Wang Zh., Gu T., Tada T., Watanabe S. Excess-silver-induced bridge formation in a silver sulfide atomic switch. Appl. Phys. Lett., 2008, vol. 93, 152106 (3 pp).
- 8. Chattopadhyay P., Roy S.G. Simple method of controlling the resistivity of silver sulfide thin film prepared by chemical conversion technique. Indian journal of pure & applied physics, 2013, vol. 51, pp. 98–103.
- 9. Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Latyshev A.N., Perepelitsa A.S., Korolev N.V., Shatskih T.S., Starodubtcev S.E. The nature of the luminescence flash photostimulation spectra in CdS quantum dots. Journal of Optical Technology, 2013, vol. 80, no. 7, pp.415–420.
- 10. Latyshev A.N., Perepelitsa A.S., Stasel'ko D.I., Buganov O.V., Tikhomirov S.A. Decay of electronic excitations in CdS and CdS/ZnS colloidal quantum dots: spectral and kinetic investigations. [Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Latyshev A.N., Perepelitsa A.S., Stasel'ko D.I., Buganov O.V., Tikhomirov S.A. Raspad e'lektronnyx vozbuzhdenij v kolloidnyx kvantovyx tochkax CdS i CdS/ZnS: spektral'nye i kineticheskie issledovaniya]. *Optika i spektroskopiya Optics and spectroscopy*, 2013, vol. 115, no. 5, pp. 651–659.
- 11. Katsaba A.V., Fedyanin V.V., Ambrozevich S.A., Vitukhnovsky A.G., Lobanov A.N., Selyukov A.S., Vasiliev R.B., Samatov I.G., Brunkov P.N. Characterization of defects in colloidal CdSe nanocrystals by the modified thermostimulated luminescence technique. [Katsaba A.V., Fedyanin V.V., Ambrozevich S.A., Vitukhnovsky A.G., Lobanov A.N., Selyukov A.S., Vasiliev R.B., Samatov I.G., Brunkov P.N. Xarakterizaciya defektov v kolloidnyx nanokristallax CdSe modificirovannym metodom termostimulirovannoj lyuminescencii]. Fizika i texnika poluprovodnikov Semiconductors, 2013, vol. 47, no. 10, pp. 1328–1332.
- 12. Katsaba A.V., Fedyanin V.V., Ambrozevich S.A., Vitukhnovsky A.G., Sokolikova M.S., Vasiliev R.B. Density of surface states in colloidal CdSe nanoplatelets. [Katsaba A.V., Fedyanin V.V., Ambrozevich S.A., Vitukhnovsky A.G., Sokolikova M.S., Vasiliev R.B. Plotnost' poverxnostnyx sostoyanij v kolloidnyx nanoplastinax CdSe]. *Fizika i texnika poluprovodnikov Semiconductors*, 2015, vol. 49, no. 10, pp. 1323–1326.
- 13. Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. Mechanism of crystal phosphor luminescence. [Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. Mexanizm lyuminescencii kristallofosforov]. Zhurnal prikladnoj spektroskopii Journal of Applied Spectroscopy, 2004, vol. 71, no. 2, pp. 243–247.
- 14. Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Klyuev V.G., Gerasimenko Yu.V. Mechanism underlying the recombination of nonequilibrium charge carriers localized at deep traps in silver chloride. [Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Klyuev V.G., Gerasimenko Yu.V. Mexanizm rekombinacii neravnovesnyx nositelej zaryada, lokalizovannyx na glubokix lovushkax v xloristom serebre]. Zhurnal prikladnoj spektroskopii Journal of Applied Spectroscopy, 2005, vol. 72, no. 2, pp. 224–228.
- 15. Levlev V.M., Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Klyuev V.G., Kholkina A.M., Utekhin A.N., Evlev A.B. Photostimualted formation of anti-stokes luminescence centers in ionic-covalent crystals. [Levlev V.M., Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Klyuev V.G., Kholkina A.M., Utekhin A.N., Evlev A.B. Fotostimulirovannoe formirovanie centrov antistoksovoj lyuminescencii v ionno-kovalentnyx]. *Doklady Akademii nauk Doklady Physics*, 2006, vol. 51, no. 8, pp. 400–402.
- 16. Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Minakov D.A., Smirnov M.S. Photoionization spectra of silver atoms adsorbed on the surface of a ZnS single crystal. Journal of Applied Spectroscopy,

- 2006, vol. 73, no. 3, pp. 377–381.
- 17. Ovchinnikov O.V., Minakov D.A., Smirnov M.S., Novikov P.V., Latyshev A.N. Photoionization spectra of silver dimers adsorbed on the surface of a ZnS single crystal. Journal of Applied Spectroscopy, 2007, vol. 74, no. 4, pp. 605–607.
- 18. Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Klyuev V.G., Smirnov M.S., Staselko D.I. Photostimulated luminescence flash: from scientific photography to photonics of nanostructured materials. Optics and Spectroscopy, 2013, vol. 114, no. 4, pp. 544–553.
- 19. Smirnov M.S., Perepelitsa A.S., Shabynya-Klyachkovskaya E.V., Matsukovich A.S. Investigation of localized states in colloidal CdS quantum dots in gelatin. [Smirnov M.S., Perepelitsa A.S., Shabynya-Klyachkovskaya E.V., Matsukovich A.S. Issledovanie svojstv lokalizovannyx sostoyanij v kolloidnyx kvantovyx tochkax CdS v zhelatine]. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy Condensed matter and interphases, 2016, vol. 18, no. 1, pp. 115–124
- 20. Fan J.-Ch., Sung H.-H., Lin Ch.-R. The anomalous photoluminescence and thermally stimulated luminescence from carbon nanotubes. Materials Science Forum, 2012, vol. 700, pp. 116–119.
- 21. Karaiskaj D., Engtrakul C., McDonaldT., Heben M.J., Mascarenhas A. Intrinsic and extrinsic effects in the temperature-dependent photoluminescence of semiconducting carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett., 2006, vol. 96, p. 106805.
- 22. Bos A.J.J. Theory of thermoluminescence. Radiation Mesurements, 2007, vol. 41, pp. 45–56.
- 23. Martini M., Meinardi F. Thermally stimulated luminescence: new perspectives in the study of defects in solids. Rivista del nuovo cimento, 1997, vol. 20, no. 8, pp. 1–71.
- 24. Robindro L., Dorendrajit S. Particle size effect on TL emission of ZnS nanoparticles and determination of its kinetic parameters. Journal of Nanomaterials, 2012, vol. 2012, 239182 (8 pp).
- 25. Ogorodnikov I.N., Poryvay N.E., Sedunova I.N., Tolmachev A.V., Yavetskiy R.P. Thermally stimulated recombination processes and luminescence in Li₆(Y,Gd,Eu)(BO₃)₃ crystals. Physics of the Solid State, 2011, vol. 53, no. 2, pp. 263–270.
- 26. Pustovarov V.A. Thermally stimulated luminescence of solids. [Pustovarov V.A. Termostimulirovannaya lyuminescenciya tverdyx tel]. Ekateniburg: USTU-UPI, 2003, 41 p.
- 27. Valerini D., Creti A., Lomascolo M. Temperature dependence of thephotoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in polystyrene matrix. Phys. Rev. B, 2005, vol. 71, 235409 (6 pp).
- 28. Andreakou P., Brossard M., Li Ch., Bernechea M., Konstantatos G., Lagoudakis P.G. Size-and temperature-dependent carrier dynamics in oleic acid capped PbS quantum dots. J. Phys. Chem. C, 2013, vol. 117, no. 4, pp. 1887–1892.
- 29. Chon B., Bang J., Park J., Jeong Ch., Choi J.H., Lee J.-B., Joo T., Kim S. Unique temperature dependence and blinking behavior of CdTe/CdSe (core/shell) type-II quantum dots. J. Phys. Chem. C, 2011, vol. 115, pp. 436–442.
- 30. Leiggener C., Bruhwiler D., Calazaferri G. Luminescence properties of Ag_2S and Ag_4S_2 in zeolite A. J. Matter. Chem., 2003, vol. 13, pp. 1969–1977.
- 31. Gorbachev V.V. Semiconducting compounds $A_2^I B^{VI}$. [Gorbachev V.V. Poluprovodnikovye soedineniya $A_2^I B^{VI}$]. Moscow: Metallurgiya, 1980, 132 p.
- 32. Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shapiro B.I., Shatskikh T.S., Perepelitsa A.S., Korolev N.V. Optical and structural properties of ensembles of colloidal Ag₂S quantum dots in gelatin. [Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shapiro B.I., Shatskikh T.S., Perepelitsa A.S., Korolev N.V. Opticheskie i strukturnye svojstva ansamblej kolloidnyx kvantovyx tochek Ag₂S v zhelatine]. Fizika i texnika poluprovodnikov Semiconductors, 2015, vol. 49, no. 3, pp. 385–391.
 - 33. The method of producing of semiconductor silver sulfide quantum dots: Pat. 2538262 Rus.

Federation: MPC C 01G 5/00, B 01 J 13/00, C 09 K 11/02 / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, B.I. Shapiro, T.S. Shatskikh, A.S. Perepelitsa, V.Yu. Hohlov; applicant and patentee Voronezh state university (VSU) (RU). – \mathbb{N}° 2013127476/05; appl. 17.06.13; publ. 10.01.15, Bul. \mathbb{N}° 1. – 9 p. [Sposob polucheniya poluprovodnikovyx kantovyx tochek sul'fida serebra: Patent na izobretenie 2538262 Ros. Federaciya: MPK C 01G 5/00, B 01 J 13/00, C 09 K 11/02 / O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, B. I. Shapiro, T. S. Shatskix, A. S. Perepelica, V. Yu. Xoxlov; zayavitel' i patentoobladatel' Voronezh. gos. un-t (FGBOU VPO VGU) (RU). — \mathbb{N}° 2013127476/05; zayavl. 17.06.13; opubl. 10.01.15, Byul. \mathbb{N}° 1. – 9 s].

34. Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Perepelitsa A.S., Shatskikh T.S., Shapiro B.I. Optical power limiting in ensembles of colloidal Ag₂S quantum dots. [Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Perepelitsa A.S., Shatskikh T.S., Shapiro B.I. Ogranichenie opticheskoj moshhnosti v ansamblyax kolloidnyx kvantovyx tochek iz Ag₂S]. *Kvantovaya e'lektronika — Quantum Electronics*, 2015, vol. 45, no. 12, pp. 1143–1150.

Перепелица А.С., аспирант каф. Оптики и спектропии, физический факультет, $\Phi \Gamma BOV$ ВО "Воронежский государственный университет", Воронеж, Россия E-mail: a-perepelitsa@yandex.ru Tex.: +7(473)220-87-80

Котко А.С., аспирант каф. Оптики и спектропии, физический факультет, $\Phi \Gamma EOV$ ВО "Воронежский государственный университет", Воронеж, Россия E-mail: kindghost20@mail.ru

Ten.: +7(473)220-87-80

Perepelitsa A.S., Post-graduate student, Optics and spectroscopy department, Voronezh State University, Voronezh, Russia E-mail: a-perepelitsa@yandex.ru Tel.: +7(473)220-87-80

Kotko A.S., Post-graduate student, Optics and spectroscopy department, Voronezh State University, Voronezh, Russia E-mail: kindghost20@mail.ru Tel.: +7(473)220-87-80