

УДК 54(082)  
ББК 24я43  
С24

*Сборник основан в 2004 году*

Редакционная коллегия:  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);  
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);  
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;  
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;  
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;  
доктор химических наук, профессор *П. Н. Гапоник*;  
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;  
доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*;  
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *С. К. Рахманов*;  
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;  
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *А. И. Лесникович*;  
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

**Свиридовские чтения** : сб. ст. Вып. 10 / редкол. : О. А. Ивашкевич  
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2014. — 343 с. : ил.  
ISBN 978-985-518-993-1.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)  
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-993-1

© БГУ, 2014

УДК 544.77:535.37

А. В. ПРУДНИКОВ<sup>1</sup>, А. А. ФЕДОСЮК<sup>1</sup>,  
А. В. АНТАНОВИЧ<sup>1</sup>, В. С. ГУРИН<sup>1</sup>,  
Г. Е. РАЧКОВСКАЯ<sup>2</sup>, Г. Б. ЗАХАРЕВИЧ<sup>2</sup>,  
К. В. ЮМАШЕВ<sup>2</sup>, М. В. АРТЕМЬЕВ<sup>1</sup>

## ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ОПТИКИ И БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

В обзоре рассматриваются последние достижения в области синтеза квантово-размерных полупроводниковых нанокристаллов, включая новый тип квантовых нанопластин CdSe с 1D-размерным квантованием, наногетерогенных CdSe–CdS нанопластин с эффектом переноса энергии/заряда от CdS крыльев к CdSe ядру. Обнаружен эффект существенного увеличения электрооптического отклика от CdSe нанопластин, что делает их перспективным материалом для электрооптических структур. Рассмотрены пути формирования универсальной технологической платформы для получения водорастворимых стабильных коллоидных нанокристаллов различной природы, конъюгатов нанокристаллов с функциональными молекулами. Исследован эффект резонансного переноса энергии в конъюгатах люминесцентных нанокристаллов CdSe/ZnS и красителя хлорин е6, способного к фотогенерации синглетного кислорода, что имеет важное практическое значение в рамках создания новых терапевтических материалов. Разработаны методы получения и исследованы структурные и фундаментальные оптические свойства силикатных стекол, допированных наночастицами PbS, для использования в качестве оптических затворов в лазерной технике и оптоэлектронике.

In this review we discuss most recent achievements in the synthesis of quantum-confined semiconductor nanocrystals, including CdSe nanoplatelets with 1D quantum confinement, nanoheterogeneous CdSe–CdS nanoplatelets having efficient energy/charge transfer from CdS wings to CdSe core. For the first time we observed strong electro-optical response from CdSe nanoplatelets which makes them perspective material for novel electro-optical devices. The novel approaches have been presented to multi-purpose technological platform for preparation of water-soluble colloidal nanocrystals of different materials, including conjugates of semiconductor nanocrystals and organic molecules. We studied the effect of Förster resonance energy transfer in conjugates of CdSe/ZnS colloidal quantum dots and Chlorin e6 molecules, a well known photogenerator of singlet oxygen. We developed and studied the structural and optical properties of silicate glasses doped with PbS nanocrystals as a perspective material for ultrafast optical modulators.

*Ключевые слова:* полупроводниковые наночастицы, электропоглощение, инкапсуляция, конъюгаты.

*Keywords:* semiconductor nanoparticles, electroabsorption, encapsulation, conjugates.

Функциональные материалы на основе микро- и наногетерогенных структур, получаемых методами коллоидной химии и нанохимии, находят в настоящее время широкое применение в различных областях. Коллоидные наночастицы благородных металлов, магнитных оксидов, люминесцентных полупроводниковых материалов используются в биомедицине для биодетекции, точечной доставки лекарств, разделения и экстракции биологических молекул, терапии онкозаболеваний. Получение указанных материалов и структур методами коллоидной химии является высокотехнологичным и базируется на глубоких знаниях фундаментальных свойств наноматериалов. Принципиальная зависимость физико-химических свойств оксидных, полупроводниковых, металлических структур от их размера, структуры и химической модификации поверхности требует интенсивных исследований этих взаимосвязей с целью получения материалов с заданными свойствами.

### **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУМЕРНЫХ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ (КВАНТОВЫХ НАНОПЛАСТИН) И НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

Двумерные квантово-размерные нанокристаллы CdSe (квантовые нанопластины, НПЛ) являются новым уникальным объектом исследования фундаментальных физических и химических свойств наноразмерных систем. Они представляют собой двумерные структуры с одномерным размерным квантованием и по своим электронным свойствам являются аналогами квантовых ям, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), нашедшими широкое практическое применение в оптоэлектронике. Однако НПЛ, получаемые методами коллоидной химии, являются более дешевыми и удобными для исследования, чем эпитаксиальные квантовые ямы [1–3, 7].

В лаборатории нанохимии НИИ ФХП БГУ в последние несколько лет были разработаны методики синтеза атомарно плоских нанокристаллов CdSe, а также полупроводниковых гетероструктур на их основе и ведется активное изучение их свойств. Базовый метод синтеза НПЛ CdSe является двухстадийным и основан на подходе, опубликованном в работе [1]. На первой стадии формируются малоатомные зародыши CdSe, которые в дальнейшем являются центрами двумерного роста плоских нанокристаллов в присутствии ацетата металла (кадмий, цинк). Роль ацетата металла в формировании двумерных нанокристаллов является определяющей, но в настоящее время до конца еще не ясна. С помощью разработанных методик были синтезированы НПЛ CdSe с интенсивной люминесценцией при длинах волн 463, 513 и 555 нм в зависимости от их толщины.

На рис. 1, *a*, *б* представлены спектры поглощения и спектры люминесценции НПЛ CdSe. Так как изучаемые НПЛ находятся в состоянии одномерного (поперечного) размерного квантования и обладают атомарно-гладкой поверхностью с толщиной, кратной целому числу CdSe слоев, они характеризуются очень узкими и хорошо выраженными экситонными полосами поглощения (см. рис. 1, *a*). Изменение латерального размера НПЛ практически не оказывает влияния на положение максимумов экситонных полос поглощения и люминесценции. Спектральная ширина полос люминесценции НПЛ CdSe на рис. 1, *б* не превышает 10 нм, что вкуче с малой величиной стоковского сдвига порядка 2–3 нм (10–20 нм для квантовых точек CdSe) говорит о гораздо более слабом экситон-фононном взаимодействии в НПЛ CdSe, в отличие от квантовых точек и наностержней CdSe.

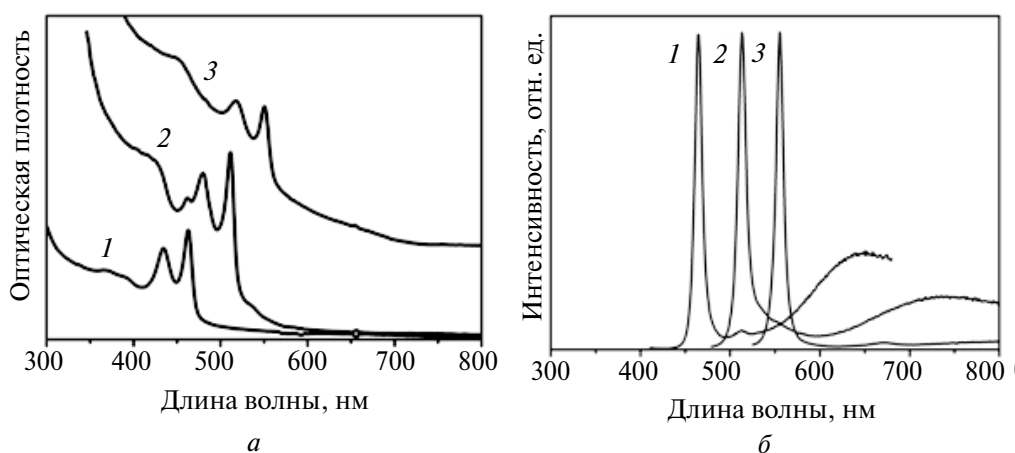


Рис. 1. Спектры поглощения (*a*) и люминесценции (*б*) НПЛ CdSe толщиной 4 (1), 5 (2) и 6 (3) монослоев Cd–Se

На рис. 2, *a–в* представлены снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцов НПЛ CdSe с максимумом люминесценции при 463 (*a*), 513 (*б*) и 555 нм (*в*). Из-за малой толщины нанопластин (4, 5, 6 монослоев Cd–Se) они практически прозрачны для электронного пучка и на ПЭМ-снимках видны преимущественно с торца. Все три типа НПЛ CdSe имеют кубическую кристаллическую структуру типа цинковой обманки, что следует из данных рентгенофазового анализа (рис. 2, *г*).

Совместно с группой проф. С. Гапоненко из Института физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси был исследован электрооптический отклик в спектрах поглощения квантовых НПЛ селенида кадмия и оценена его величина по сравнению с электрооптическим откликом квантовых точек и наностержней CdSe, имеющих близкие по энергии фундаментальные оптические переходы [3]. Методами коллоидной химии были синтезированы НПЛ CdSe (4, 5, 6 мо-

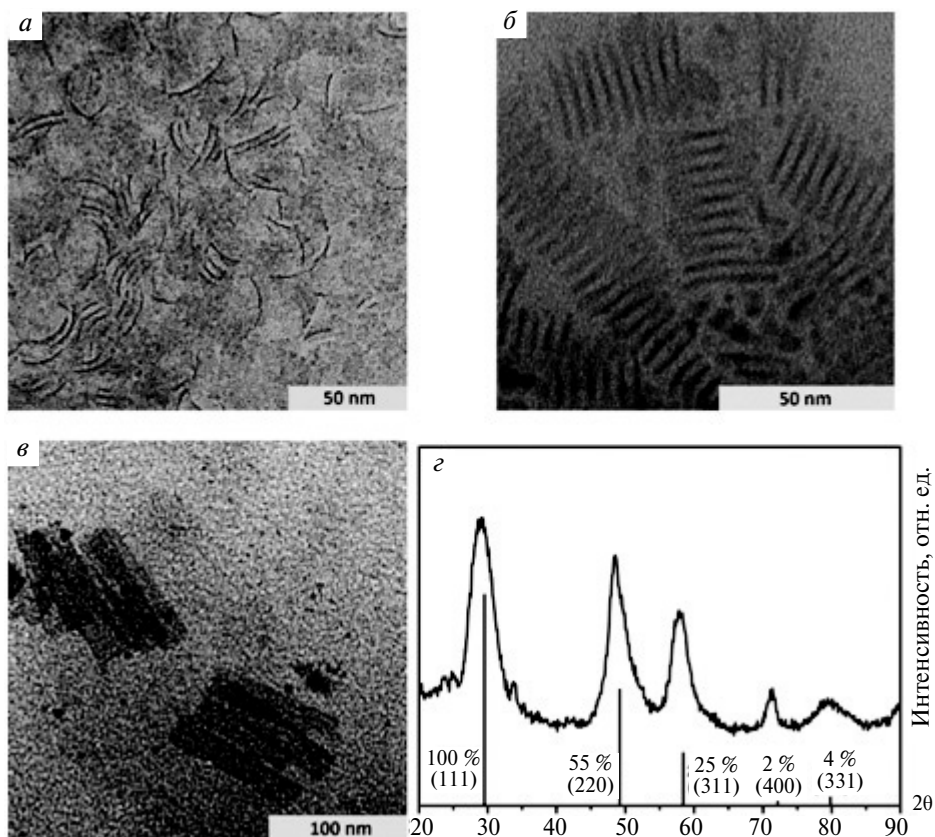


Рис. 2. ПЭМ-снимки НПЛ CdSe толщиной 4 (а), 5 (б) и 6 (в) монослоев Cd–Se; рентгенограмма НПЛ CdSe толщиной 5 монослоев (г)

нослоев Cd–Se), квантовые точки CdSe диаметром 2, 2,5 и 3 нм и наностержни CdSe с размерами 2,6 : 6 и 3,5 : 10 нм (диаметр : длина). Полученные наночастицы внедрялись в тонкую (30–40 мкм) полимерную пленку, зажатую между двумя прозрачными электродами из оксида индия–олова на поверхности стекла. В зависимости от потенциала, приложенного к электродам, на спектрах поглощения всех образцов наблюдается уширение и подавление экситонных полос поглощения (рис. 3). Изменение спектров поглощения под действием приложенного электрического поля, известное как квантово-размерный эффект Штарка, и раньше наблюдалось для квантовых точек и наностержней селенида кадмия [4].

Установлено, что штарковский эффект в НПЛ CdSe при аналогичных условиях оказался на порядок больше, чем в квантовых точках и наностержнях с соответствующими энергиями оптических переходов. Это может быть следствием неэквивалентности пространственного ограничения носителей заряда для квантовых нанопластин, что может приводить к ослаблению кулонов-

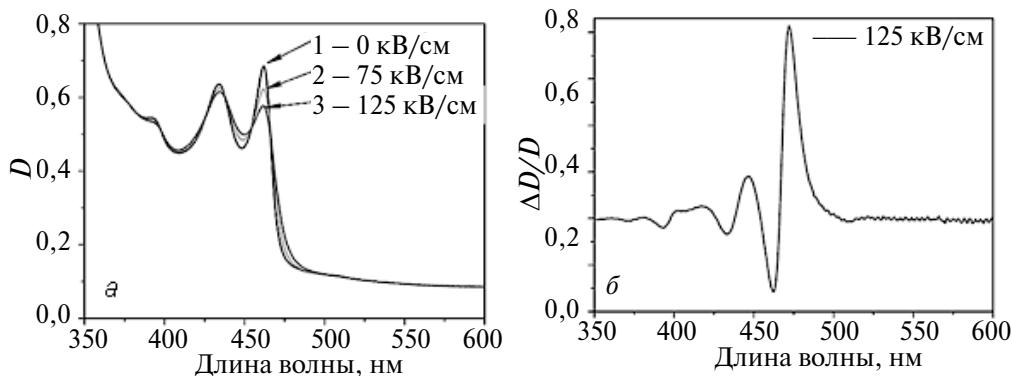


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и нормированный дифференциальный спектр поглощения (б) НПЛ CdSe толщиной 4 монослоя Cd–Se при наложении внешнего электрического поля заданной напряженности

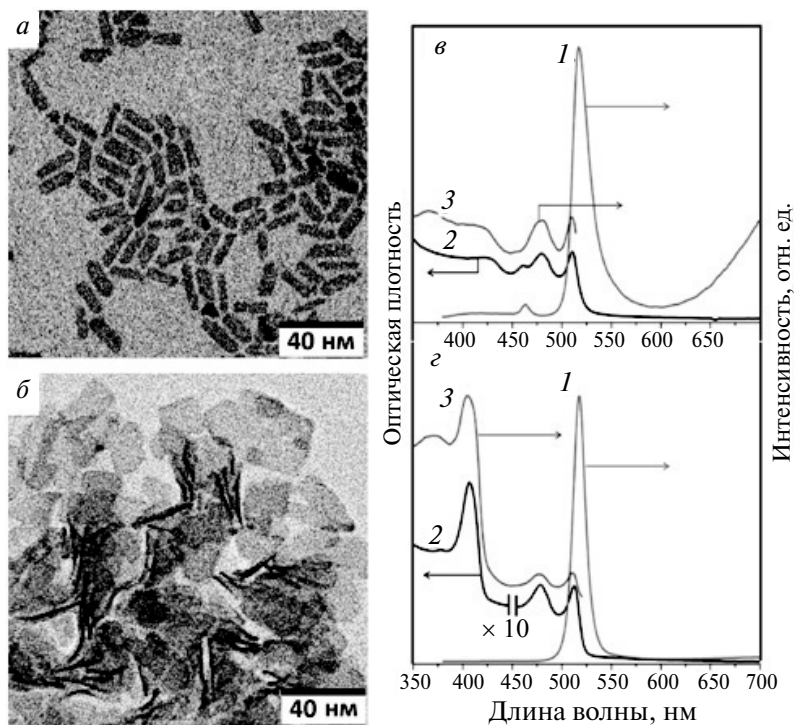


Рис. 4. ПЭМ-снимки НПЛ CdSe с максимумом люминесценции при 513 нм до (а) и после (б) наращивания «крыльев» CdS. Спектры люминесценции  $\lambda_{ex} = 360$  нм (1), поглощения (2) и возбуждения люминесценции  $\lambda_{em} = 525$  нм (3) НПЛ CdSe с максимумом люминесценции при 513 нм до (в) и после (з) наращивания «крыльев» CdS

ского взаимодействия в латеральном направлении и увеличению вероятности полевой диссоциации экситона.

Для практического использования коллоидных полупроводниковых квантовых точек и наностержней CdSe их покрывают оболочкой из более широкозонного полупроводника, например CdS, ZnS [5]. При этом происходит значительное увеличение квантового выхода люминесценции полученных полупроводниковых гетероструктур за счет пассивации дефектов на поверхности нанокристаллов. В литературе имеется описание метода формирования нанопластин CdSe/CdS типа «ядро–оболочка» [6]. При исследовании процессов формирования эпитаксиальной оболочки на поверхности НПЛ CdSe нами обнаружена возможность формирования нового типа оптически активных атомарно плоских полупроводниковых наногетероструктур, представляющих собой НПЛ CdSe с аксиально наращенными «крыльями» из более широкозонного материала CdS, выполняющими роль оптических антенн (см. рис. 4, *а, б*) [7]. При этом число монослоев Cd–S в наращенных «крыльях» соответствует числу монослоев Cd–Se, а латеральный размер частиц увеличивается в 2–3 раза. На спектрах поглощения таких наногетероструктур в коротковолновой области появляется экситонная полоса, характерная для плоских нанокристаллов CdS (см. рис. 4, *з*) [8]. Наличие процесса эффективного переноса энергии или заряда подтверждается спектрами возбуждения люминесценции CdSe–CdS наногетеропластин (см. рис. 4, *з, в*).

### **РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ С ЗАДАНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Метод получения наночастиц (НЧ) высокотемпературным синтезом в органической среде обладает рядом достоинств: получаемые НЧ имеют малый разброс по размерам, высокий квантовый выход люминесценции [9–11]. Однако гидрофобность поверхности НЧ, получаемых в результате высокотемпературного органического синтеза, ограничивает их дальнейшее применение в биологических системах, где используются водные растворы. Задача конверсии гидрофобных НЧ в водорастворимое состояние без ухудшения их характеристик имеет большое практическое значение.

Одним из способов солюбилизации НК является метод инкапсуляции полимером. В этом способе используются амфифильные полимеры, имеющие гидрофобную и гидрофильную группы. Для изучения процессов инкапсуляции полимером были синтезированы квантовые точки (КТ) типа ядро–оболочка CdSe/ZnS с полосой люминесценции при 588 и 610 нм. В качестве амфифильного полимера был использован поли(малеиновый ангидрид-тетрадецен) (ПМАТ). Для модификации последнего использован монометилловый эфир полиэтиленгликоля (МПЭГ) и катализатор О-ацилирования 4-(диметилами-

но)пиридин. Полученные КТ инкапсулировали ПМАТ и его модифицированной формой ПМАТ/МПЭГ согласно опубликованным методикам [12] в процессе солюбилизации в воде.

Для получения конъюгатов молекул красителя и НЧ необходима функционализация поверхности нанокристаллов путем введения дополнительных аминогрупп [13]. Проведена функционализация ПМАТ/МПЭГ с помощью 4,7,10-триоксо-1,13-тридекандиамина в присутствии сшивателя *EDC*, что позволило получить нанокристаллы, содержащие на поверхности свободные аминогруппы. Для оценки эффективности модифицирования полимера и инкапсулированной им поверхности НК был сделан гель-электрофорез полученных образцов (рис. 5).



Рис. 5. Результаты гель-электрофореза.

Сверху вниз: CdSe/ZnS + ПМАТ;

CdSe/ZnS + ПМАТ/МПЭГ;

CdSe/ZnS + ПМАТ/МПЭГ + 4,7,10-триоксо-1,13-тридекандиамин.

Условия электрофореза: напряжение 50 В, сила тока 2 мА, время 40 мин

Катодная подвижность квантовых точек, которые покрыты ПМАТ/МПЭГ и модифицированы диамином, свидетельствует о компенсации отрицательных зарядов остаточных карбоксильных групп на поверхности наночастиц введенными аминогруппами.

Успешное химическое модифицирование поверхности КТ CdSe/ZnS диамином позволило в дальнейшем получить конъюгаты КТ и органических красителей. Красители порфиринового ряда являются перспективными фотосенсибилизаторами, которые характеризуются фотодинамической активностью благодаря возможности фотогенерации синглетного кислорода при облучении светом с определенной длиной волны [14]. Хлорин е6 имеет ярко выраженные полосы поглощения в районе 400 нм (полоса Core) и 660 нм. Так как эффективность выработки синглетного кислорода хлорином напрямую зависит от эффективности поглощения света, перспективным является поиск способов увеличения эффективности поглощения в области 400–600 нм. Это может быть достигнуто путем ферстеровского резонансного переноса энергии (ФРПЭ) от донора, характеризующегося широкополосным поглощением в видимой области.

Люминесцентные КТ CdSe/ZnS являются идеальными донорами, поскольку обладают оптическим поглощением в широкой спектральной области. Были получены образцы водных коллоидных растворов НК CdSe/ZnS инкапсули-



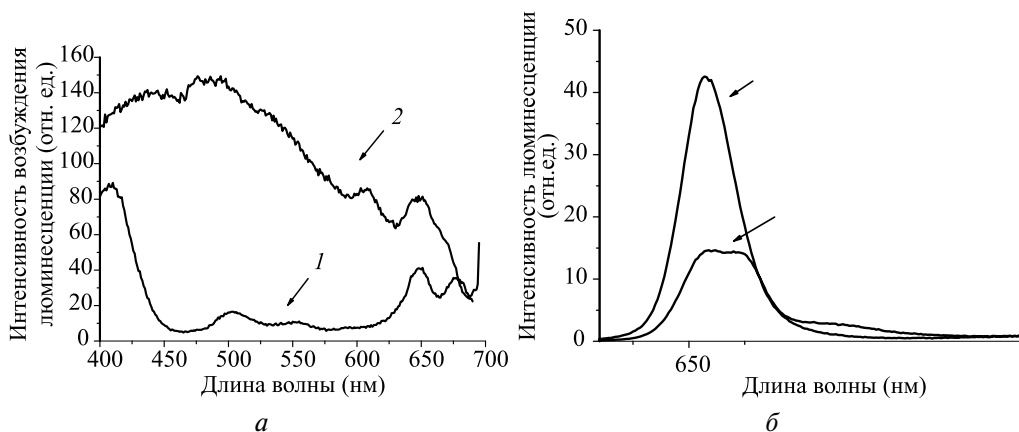


Рис. 6. Спектр люминесценции (а) солюбилизированных НК CdSe/ZnS (660 нм) (1) и конъюгата НК с красителем хлорин еб (2); Спектр возбуждения люминесценции (б) чистого красителя хлорин еб (1) и в присутствии НК CdSe/ZnS (660 нм) (2)

рованных ПМАТ/МПЭГ, модифицированных диамином и конъюгированных с молекулами хлорина еб [15]. Для экспериментов использовался образец КТ CdSe/ZnS с люминесценцией в области 660 нм. КТ были подобраны таким образом, чтобы их полоса люминесценции спектрально перекрывалась с длинноволновой полосой поглощения красителя.

Характерной чертой процесса ФРПЭ является тушение люминесценции донора (в данном случае КТ) и существенное увеличение люминесценции акцептора (хлорина еб). Рисунок 6 демонстрирует падение люминесценции КТ в конъюгате с красителем примерно в 2 раза. Используя классическую теорию Ферстера [16], можно рассчитать эффективность ФРПЭ и соотношение молекул красителя на один нанокристалл. Полученные конъюгаты показали следующие результаты: эффективность ФРПЭ для конъюгата с НК CdSe/ZnS (660 нм) оценивается в 78 % при среднем соотношении 9 молекул красителя на 1 нанокристалл.

На рис. 6 представленный спектр возбуждения люминесценции чистого акцептора (красителя) практически идентичен спектру поглощения хлорина еб. В то же время спектр возбуждения красителя в присутствии донора (НК CdSe/ZnS, 660 нм) не совпадает со спектром поглощения акцептора. Наблюдается существенный вклад донора в люминесценцию акцептора в области поглощения нанокристаллов, что доказывает наличие резонансного переноса энергии от нанокристаллов к молекулам красителя.

## СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Стекла с наноразмерными частицами полупроводников и металлов, в частности с наночастицами халькогенидов свинца, представляют научный и практический интерес, являясь перспективными оптическими материалами

[17, 18]. Вследствие размерных эффектов, проявляющихся в различных химических свойствах наночастиц, можно в широких пределах контролировать спектры поглощения и люминесценции таких стекол (от видимого до среднего ИК-диапазона), характеристики их нелинейно-оптического отклика и таким образом настраивать область насыщаемого поглощения этих стекол на длины волн излучения различных лазеров, используемых в медицине, волоконно-оптических системах связи, дальнометрии, телекоммуникации и других областях [19–21]. Стекла, содержащие частицы халькогенидов свинца (PbS, PbSe), были впервые получены сотрудниками фирмы Corning сравнительно недавно [22], хотя подобные материалы с халькогенидами кадмия и цинка в виде наночастиц синтезировали значительно раньше. Особенности соединений свинца, проявляющиеся в процессе образования стекол, обуславливают необходимость более детального исследования и разработку методов контроля состава и свойств формируемых частиц.

Основным методом формирования наночастиц халькогенидов свинца в стеклах является двухстадийный: первичное сплавление смеси стеклообразующих оксидов, халькогенов и других дополнительных компонентов и вторичная термообработка, в результате которой происходит нуклеация и рост наночастиц халькогенидов. В данном исследовании использовали стекла на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$  с добавкой NaF. Для формирования PbS либо PbSe в смесь вводили определенное количество PbO и элементарные S или Se. Синтез выполняли при температуре  $1400 \pm 50$  °C в газовой печи в течение 2 ч. Вторичную термообработку проводили на воздухе при температурах 480–530 °C в течение разного времени (до 150 ч). На рис. 7 представлены ПЭМ-фотографии двух образцов, показывающие, что образующиеся частицы имеют размеры 5–10 нм, частично агрегированы, а вблизи частиц изменяется состояние стеклянной матрицы. При увеличении длительности термообработки наблюдается некоторый рост частиц.

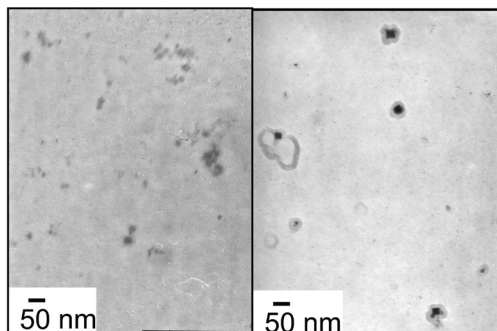


Рис. 7. ПЭМ-фотографии стекол с наночастицами PbS для разных стадий вторичной термообработки при температуре 480 °C: слева – 50 ч; справа – 150 ч

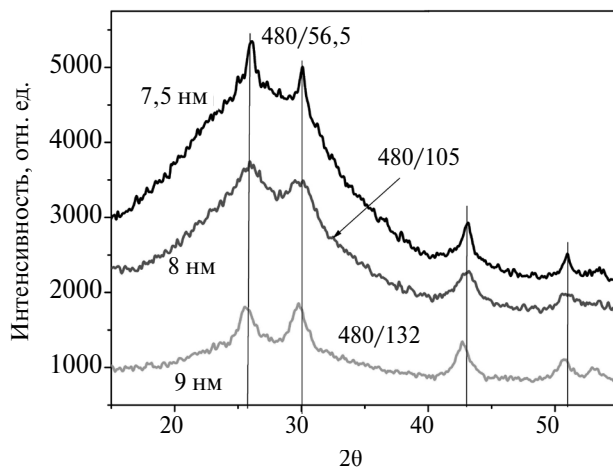


Рис. 8. Дифрактограммы стекол с наночастицами PbS после термообработки при температуре 480 °С в течение 56,5; 105; 132 ч

Стеклообразная матрица в исследуемых стеклах аморфная, однако наночастицы халькогенидов регистрируются рентгенографически, что позволяет определить их состав и размеры. Представленная на рис. 8 серия дифрактограмм стекол, содержащих наночастицы PbS, свидетельствует об образовании нанокристаллов PbS с кубической кристаллической решеткой, а постоянная решетки ( $a$ ) почти не зависит от размеров полученных частиц. Определенные по величине уширения дифракционных максимумов размеры частиц согласуются с данными ПЭМ.

Результаты расчета постоянной решетки для серии образцов стекол с наночастицами PbS (табл. 1) показывают, что имеет место небольшое (0,06–0,24 %) увеличение  $a$  по сравнению со значением для массивного кристалла PbS. Выявленная зависимость значения  $a$  от времени термообработки отсутствует. Учитывая, что параметры кристаллической решетки наночастиц зависят от ряда факторов как физической (избыточная поверхностная энергия, структурные дефекты), так и химической природы (особенности химических связей поверхностных атомов, взаимодействие с окружающей матрицей) [23, 24], можно полагать, что наблюдаемая деформация решетки вызвана дефектностью частиц, формирующихся в неравновесных условиях в стеклах. В то же время действие матрицы стекла, которая могла бы, наоборот, сжимать решетку частиц, в данном случае не является значительным, поскольку общая концентрация частиц PbS в стекле низка и деформации системы могут релаксировать.

Оптические характеристики полученных стекол определяются особенностями взаимодействия светового излучения с квантово-размерными частица-

Таблица 1

**Постоянная кристаллической решетки и размеры наночастиц PbS по данным рентгенодифракционных измерений стекол с наночастицами**

Образец, длительность термообработки при 480 °С, ч	Фазовый состав, номер файла JCPDS	Постоянная решетки наночастиц PbS, $a$ , Å	Постоянная решетки кристаллов PbS, $a_{ref}$ , Å	Относительная разница величин постоянной решетки $(a-a_{ref})/a_{ref}$ , %	Средний диаметр частиц, нм
49	PbS 05-0592	5,936	5,9315	+ 0,08	7–10
56		5,943		+ 0,19	
75		~5,95*		+ 0,3	
81		5,943		+ 0,19	
105		5,935		+ 0,06	
132		5,946		+ 0,24	
150		5,935		+ 0,06	

\* Рентгенограмма со значительным уширением и искажениями формы пиков.

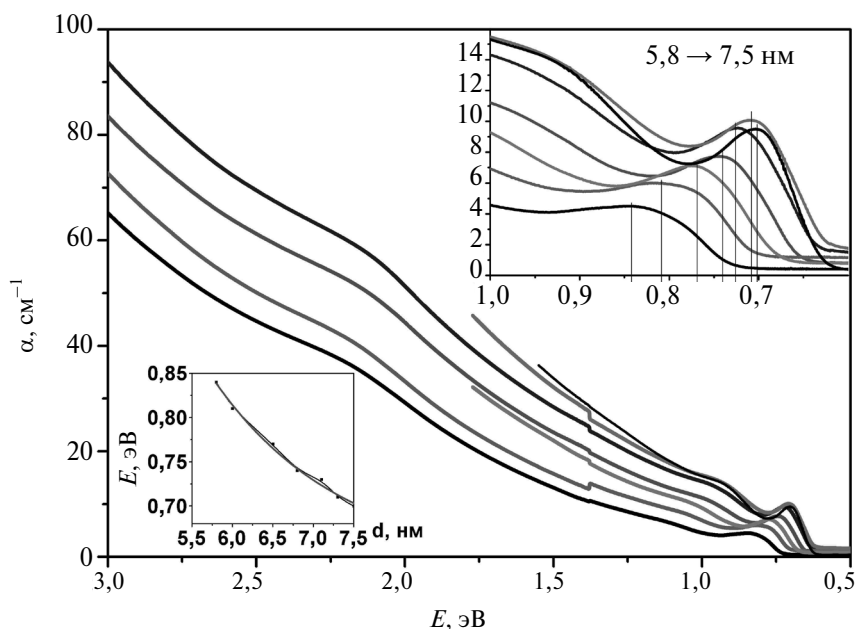
ми халькогенидов свинца, и собственно матрица стекла прозрачна в видимой и ближней ИК-областях спектра. На рис. 9 представлена серия спектров поглощения стекол с наночастицами PbS, которые были подвергнуты термообработке в течение разного времени с целью мониторинга изменений положения экситонных максимумов поглощения. Все спектры представляют собой ниспадающие от высоких энергий к низким кривые, что обычно для наночастиц полупроводников, с хорошо выраженными максимумами в области 0,9–0,6 эВ и менее выраженными в области 0,9–1,1 эВ и 2,0–2,2 эВ. Первые максимумы соответствуют первому экситонному переходу ( $1s-1s$ ) и являются главными для анализа квантово-размерных эффектов полупроводниковых наночастиц. Энергии максимумов для этой серии стекол представлены в табл. 2, и по ним произведена оценка размеров наночастиц на основании рассчитанного соотношения по модели J. Kang и F.W. Wise [25], учитывающей особенности зонной структуры PbS.

С увеличением времени термообработки положение первого экситонного пика поглощения закономерно смещается в сторону низких энергий, в то же время величина максимума заметно возрастает. Закономерность смещения экситонного пика хорошо коррелирует с увеличением размера частиц, оцениваемого из теоретических моделей и наблюдаемых для наночастиц PbS, полученных в разных средах. Эта зависимость нелинейна (нижняя вставка на рис. 9), хотя выраженная нелинейность проявляется для более широкого интервала размеров. Из сравнения величины боровского радиуса  $a_B$  для PbS, равного 18 нм, с этими значениями размеров частиц можно заключить, что они попадают в область сильного квантования. Это обстоятельство определяет возможность проявления высокого нелинейно-оптического отклика материалов при оптическом возбуждении экситонных переходов.

Таблица 2

**Положение первого экситонного пика поглощения для серии образцов  
стекло с наночастицами PbS и оценка их размера из оптических данных**

Длительность термообработки при 480 °С, ч	Энергия первого экситонного пика, эВ	Диаметр наночастиц, нм
50	0,84	5,8
60	0,81	6,0
70	0,77	6,5
75	0,74	6,8
85	0,73	7,1
90	0,71	7,3
100	0,70	7,5



*Рис. 9.* Серия спектров поглощения стекло с наночастицами PbS, полученных при термообработке (480 °С, 50–100 ч – слева направо соответственно). Вставка сверху – часть спектров с указанием положений первого экситонного максимума. Вставка снизу – зависимость энергии первого экситонного максимума от диаметра частиц

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали возможности формирования и контроля оптических свойств квантово-размерных наночастиц халькогенидов металлов в различных средах, включая коллоидные растворы, стеклянные матрицы которых

представляют интерес для разработки новых электрооптических и нелинейно-оптических материалов, просветляющихся фильтров для лазеров в ближней ИК-области [26], люминесцентных маркеров для биомедицинских приложений.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Ithurria S., Dubertret B.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 16504–16505.
2. *Achtstein A., Schliwab A., Prudnikau A.* [et al.] // Nano Lett. 2012. Vol. 12. P. 3151–3157.
3. *Артемьев М. В., Прудников А. В., Ермоленко М. В.* [и др.] // IV Конгресс физиков Беларуси : сб. науч. тр. Минск : Ковчег, 2013. С. 278–279.
4. *Гуринович Л. И., Лютич А. А., Ступак А. П., Артемьев М. В.* // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1045–1053.
5. *Samokhvalov P., Artemyev M., Nabiev I.* // Chemistry - A European Journal. 2013. Vol. 19. P. 1534–1546.
6. *Mahler B., Nadal B., Bouet C.* [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 18591–18598.
7. *Prudnikau A., Chuvilin A., Artemyev M.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 14476–14479.
8. *Zheng L., Haiyan Q., Dorel G.* [et al.] // Nano Res. 2012. Vol. 5. P. 337–351.
9. *Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8706–8715.
10. *Артемьев М. В.* Получение и физико-химические свойства квантово-размерных полупроводниковых нанокристаллов, а также композитных материалов и структур на их основе // Дис. ... д-ра хим. наук. Минск, БГУ. 2009.
11. Nanocrystal quantum dots, 2nd Ed. by V. I. Klimov, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2010.
12. *Yu W. W., Chang E., Falkner J. C.* [et al.] // J. Am. Chem. Soc.. 2007. Vol. 129. P. 2871–2879.
13. *Hermanson G. T.* Bioconjugate Techniques. 2008.
14. *Bonnet R.* Photosensitizing Compounds Their Chemistry, Biology and Clinical Use. New York, Wiley, 1989.
15. *Fedosyuk A. A., Artemyev M. V.* // Physics, chemistry and application of nanostructures. Singapore : World Scientific Publishing, 2013. P. 313–315.
16. *Meer B. W., Coker G., Chen S.-Y.* Resonance Energy Transfer: Theory and Data. New York : Wiley-VCH. 1994.
17. Mesoscopic materials and Clusters / Eds. T. Arai [et al.]. Springer, Berlin, 1999.
18. *Gaponenko S. V.* Optical properties of semiconductor nanocrystals. / Cambridge : Cambridge University Press. 1998.
19. *Malyarevich A. M., Yumashev K. V., Lipovskii A. A.* // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 081301-1–25.
20. *Onushchenko A. A., Golubkov V. V., Zhilin A. A.* // Adv. Mater. Res. 2008. Vol. 39/40. P. 31–36.
21. *Loiko P. A., Rachkovskaya G. E., Zacharevich G. B.* [et al.] // J. Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358, № 15. P. 1840–1845.
22. *Borelli N. F., Smith D. W.* // J. Non-Cryst. Solids. 1994. Vol. 180. P. 25–31.
23. *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва : Физматлит, 2007.
24. *Петров Ю. И.* Физика малых частиц. М. : Наука, 1982. Раздел 4.6.
25. *Kang I., Wise F. W.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1997. Vol. 14. P. 1632–1646.
26. Патент на изобретение РФ № 2485062 (Заявка №2011142190 от 18.10.2011). Стекло с наночастицами сульфида свинца для просветляющихся фильтров / Г. Е. Рачковская, Г. Б. Захаревич, В. С. Гуринов, К. В. Юмашев, П. А. Лойко.

Поступила в редакцию 31.10.2013.