

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ

Кафедра квантової радіофізики та наноелектроніки

«На правах рукопису»

Робота допущена до захисту в ЕК
рішенням кафедри квантової радіофізики та наноелектроніки
від ___ червня 2024 року, протокол № ___
Завідувач кафедри канд. фіз-мат. наук, доцент
_____ Ганна КАРЛАШ

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

на тему:

«ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ ЧАСТИНОК Ag-In-Se ТА ЇХНІ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ»

Виконала:

студентка 4-го курсу
денної форми навчання
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОПП «Прикладна фізика, наноелектроніка та комп'ютерні технології»
Ніколаєнко Анастасія Олександрівна _____

Наукові керівники:

канд. фіз-мат. наук, зав. каф. квантової радіофізики та наноелектроніки
Карлаш Ганна Юріївна _____

доктор. фіз-мат. наук, пров.н.сп. відділу фотонних процесів
Інституту фізики НАН України
Дмитрук Андрій Миколайович _____

Рецензент:

канд. фіз-мат. наук, ст.н.сп.; відділу кінетичних явищ та поляритоніки
Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
Романюк Володимир Романович _____

Засвідчую, що у цій бакалаврській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань

Студентка _____ Анастасія НІКОЛАЄНКО

РЕФЕРАТ

Бакалаврська робота: 42 стор., 20 рис., 17 джерел.

В роботі запропоновано метод «зеленого» синтезу люмінесцентних частинок Ag-In-Se у водному середовищі. Досліджено спектри поглинання та люмінесценції синтезованих частинок в залежності від молярного співвідношення In до Ag. Пік люмінесценції припадає на область від 650 нм до 750 нм. Виявлено синій зсув краю поглинання і смуги люмінесценції зі збільшенням вмісту індію. Визначено ширину забороненої зони частинок та стоксів зсув їхньої люмінесценції.

Ключові слова: СИНТЕЗ, НАНОЧАСТИНКА, НАПІВПРОВІДНИК, СПЕКТР ПОГЛИНАННЯ, СПЕКТР ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ, СТОКСІВ ЗСУВ, ЗАБОРОНЕНА ЗОНА.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1. Методи синтезу колоїдних розчинів наночастинок тернарних напівпровідників	6
1.2. Оптичні властивості наночастинок AgInSe_2	12
2. СИНТЕЗ Ag-In-Se ТА ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ УСТАНОВКИ	15
2.1. Синтез колоїдного розчину частинок Ag-In-Se у водному середовищі ..	15
2.2. Оптичні схеми для вимірювання спектрів поглинання та люмінесценції	20
3. ОСНОВНІ ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ	22
3.1. Спектр поглинання колоїдного розчину частинок Ag-In-Se	22
3.2. Спектри люмінесценції колоїдних розчинів Ag-In-Se	25
3.3. Загальний аналіз отриманих спектрів	29
3.4. Розклад спектральних смуг на гаусові компоненти	31
ВИСНОВКИ.....	37
АПРОБАЦІЯ	39
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	40

ВСТУП

Актуальність даного наукового дослідження визначається сучасними викликами в області нанотехнологій та, навіть, квантової хімії. Зокрема, синтезування та експериментальне вивчення властивостей прямозонних напівпровідникових квантових точок AgInSe_2 і їхніх агрегатів з використанням техніки спектроскопії стає кроком у розкритті їхньої структури.

Різні методи синтезу частинок AgInSe_2 описані багатьма авторами [1,2,3]. Більшість запропонованих методів є складними і вимагають високих температур, тривалого часу для росту та використання кількох стабілізаторів одночасно для обмеження розмірів частинок. Й тому постає актуальне питання у розробці простого, швидкого синтезу частинок AgInSe_2 .

Срібловмісні халькогеніди AgInSe_2 знайшли широке застосування в оптоелектронних пристроях, таких як фотоелементи, вузькосмугові оптичні фільтри або як тонкі плівки для сонячних елементів [4]. Також активно ведуться дослідження з використанням частинок тернарних напівпровідників для медичних застосувань: магнітно-резонансної діагностики, оптичної візуалізації та фотодинамічної терапії [2]. Вивчення властивостей наночастинок в умовах стрімкого розвитку нанотехнологій є критично важливим для подальшого вдосконалення останніх.

Основним науковим заданням даної наукової роботи є реалізація зеленого синтезу для отримання колоїдних розчинів частинок Ag-In-Se у водному середовищі. Запропонований спосіб є екологічним і дозволяє уникнути труднощів, зазначених вище. Також завданням роботи є виявлення залежності між молярним співвідношенням катіонів індію й срібла в наночастинках – Ag-In-Se та їхніми спектральними властивостями.

Оскільки колоїдні розчини нанокристалів AgInSe_2 демонструють інтенсивну люмінесценцію під час збудження випромінюванням ближнього УФ діапазону [2,4,5], значну кількість інформації про них можна отримати, досліджуючи спектри поглинання та люмінесценції. Таким чином можна дослідити електронні

збудження та процеси передачі енергії всередині нанокристалів. Отже, було проведено експерименти з вимірюванням спектрів поглинання та люмінесценції.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Методи синтезу колоїдних розчинів наночастинок тернарних напівпровідників

Синтез тернарних наночастинок I–III–VI здебільшого відбувається в колоїдних розчинах, оскільки цей синтез дозволяє контролювати швидкість зародження та росту наночастинок. Незалежно від методу синтезу колоїдних наночастинок виділяють **три основних стадії росту** [6]:

1) *зародкоутворення (нуклеація)* – процес утворення нових ядер або кристалів з вихідних частинок або молекул. Процес є спонтанним: в окремих нестабільних ділянках перенасиченого розчину молекули чи йони розчиненої речовини можуть самостійно кристалізуватися, утворюючи зародки;

2) *зростання зародків* – формування ґратки кристалу відбувається швидко й визначається швидкістю дифузії. Оскільки цей процес є дифузійним, то і контролювати його можна за допомогою температури;

3) *дозрівання Освальда* – в ході цього процесу відбувається подальший ріст великих частинок за рахунок розчинення менших. Якщо реакцію зупинити на цьому етапі, ансамблі частинок матимуть широкий розподіл за розмірами, тому ансамблі наноструктур з однорідним розподілом за розмірами можна досягти при проходженні вибухової нуклеації зі ростом зародків, їх швидкому припинені до початку переходу дозрівання Освальда; щоб досягти вибухової нуклеації повинне бути високе перенасичення.

Швидкі процеси нуклеації та ростом зародків можна уповільнити додаванням **стабілізатора**. Стабілізатор змінює властивості поверхні частинки шляхом адсорбції на ній, діючи як захисний шар. Покриваючи собою повністю поверхню частинки, він запобігає агрегації частинок, перешкоджаючи здатності частинок підходити занадто близько одна до одної, відповідно збільшенню розмірів через агрегацію [7]. Стабілізатори бувають різних видів, найпоширенішими, у використанні класичних видів синтезу, є поверхнево-активні речовини (ПАР), до яких відносяться і незамінні мийні

засоби. *Вдалих вибір стабілізатора відіграє ключову роль в колоїдному синтезі наночастинок.*

Способів синтезу колоїдних наночастинок багато, нижче представлені три основні види синтезу.

Мікрохвильовий синтез [8].

Мікрохвильовий (МХ) синтез є вигідний з точки зору швидкого синтезу металевих наноструктур, а також короткого часу обробки. Відповідне мікрохвильове опромінення під час МХ синтезу забезпечує контрольоване та ефективне зародження й ріст неорганічних наночастинок, що має практичне використання.

МХ синтез відбувається в середовищі, яке складається з розчинника та відповідного прекурсора під дією опромінення. Найпоширенішим розчинником для синтезу є вода, оскільки вона є легкодоступним ресурсом, нетоксична, не викликає корозії, не горить та має низький тиск пароутворення. Також, що не менш важливо, після синтезу наночастинок не потребують подальшої обробки для надання їм гідрофільності, необхідної для біомедичних застосувань. Молекули води є дипольними, тому чудово поглинають мікрохвилі.

У МХ синтезі бінарних чи тернарних наноструктур металів у розчиннику використовують сіль металу як джерело його отримання, халькогеніди для отримання відповідних іонів та добавки у вигляді поверхнево-активних речовин, які допомагають контролювати ріст та розміри частинок. Іншою бажаною умовою є нейтральність рН середовища.

Наприклад, синтезовані в роботі [2] методом МХ синтезу тернарні наночастинок AgInS_2 вирощувалися при використанні: натрію гідроксиду для рН середовища 8,5; солей-прекурсорів –нітрат срібла (AgNO_3) та нітрат індію ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$); розчинника, що складається з дистильованої води та поверхнево-активної речовини L-глутатіон ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$); та розчину халькогеніду – натрій сульфід (Na_2S). Отриману реакційну суміш поміщають в мікрохвильову піч і опромінюють упродовж невеликого часу. Розмір

отриманих шляхом МХ синтезу наночастинок становить 3 нм, пік люмінесценції отриманих наночастинок шляхом МХ спостерігається на 553 нм, а її квантовий вихід становить 14% [2].

Мікрохвильовий синтез є надзвичайно гнучким та простим у реалізації, цей синтез дозволяє використовувати широкий спектр прекурсорів з низькою розчинністю та проводити більш ефективні реакції.

Гідротермальний синтез.

Гідротермальний синтез є ефективним, але довгим способом отримання неорганічних наноматеріалів. Цей метод базується на здатності води розчиняти мінерали під впливом високих температур (від 100 °С до 500 °С) та тиску більших за 0,1 МПа (досягаючи майже 100 МПа) [10]. Крім зміни температури та тиску, параметром синтезу є значення рН середовища. Змінюючи рН середовища можна отримати модифікації неорганічних наночастинок.

У гідротермальному синтезі I–III–VI наноструктур використовують подібні до попереднього синтезу речовини. Синтез AgInS_2 гідротермальним методом: спочатку відповідні прекурсори, згадані вище – AgNO_3 та $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ розчиняють зі стабілізаторами L-глутатіоном і цитратом натрію в дистильованій воді; за допомогою NaOH досягають рН середовища до 8; після чого певну кількість натрію сульфід (Na_2S) швидко вводять в отриману суміш. Отриману реакційну суміш витримують при 110 °С протягом 7 годин під тиском у 0,1 МПа. Таким чином в роботі [4] отримані наночастинки, середній розмір яких становлять 4,69 нм, квантовим виходом 21,6 %, а пік люмінесценції спостерігають на 650 нм.

Гідротермальний синтез є перспективним й практичним методом отримання наночастинок I–III–VI. Його перевагами є гнучкість та варіативність, пов'язана зі зміною рН середовища, та зміною тиску й температури, що відрізняє гідротермальний синтез від мікрохвильового, роблячи його складнішим у використанні.

Синтез гарячої інжекції [8].

Гаряча інжекція — це універсальний синтетичний метод для отримання різноманітних нанокристалів з регульованими розміром та формою.

У методі гарячої інжекції швидко вводять прекурсори в інтенсивно киплячий розчинник, що дозволяє наночастинкам рости повільно при високій температурі (близько 100 °C або вище), що сприяє утворенню бездефектних нанокристалів. В методі зазвичай замість розчинника дистильованої води використовують органічні розчинники: октадецин або толуен. Підхід цього методу дозволяє відокремити етапи зародження та зростання, що сприяє отриманню монодисперсних нанокристалів.

Синтез AgInS_2 методом гарячої інжекції: до розчинника октадецену з стабілізатором *n*-додецилтіолу, швидко вводять прекурсори – AgNO_3 та $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ при температурі 200°C, тримаючи під вакуумом протягом певного часу. Поступово вводять розчин сірки при цій самій температурі, перемішуючи упродовж довгого часу. Наступним етапом є відокремлення утворених нанокристалів від розчинника методом центрифугуванням, для цього розчин охолоджували до кімнатної температури та осаджували продукт за допомогою додавання етанолу [12]. Отримані наночастинки мають розмір в 4 нм.

Порівнюючи методи синтезу наночастинок: мікрохвильовий синтез, гідротермальний синтез і синтез гарячої інжекції бачимо, що вони є унікальними та мають свої переваги та обмеження. Мікрохвильовий синтез є швидким методом з використанням високочастотного опромінення, дозволяє контролювати зародження та ріст наночастинок. Гідротермальний синтез – ефективний метод при високих температурах та тиску, має довгий час обробки частинок, але дозволяє отримати високоякісні наночастинки. Синтез гарячої інжекції універсальний метод, дозволяє відокремити етапи зародження та росту, що підвищує якість продукту, але при цьому використовуються органічні розчинники при високих температурах для контролю за ростом частинок.

Вибір оптимального методу залежить від конкретних вимог до отриманих наночастинок, швидкості синтезу та доступності реактивів. Кожен з цих методів має свої особливості, які можна використовувати для різноманітних практичних застосувань в області нанотехнологій.

Порівняно з видами синтезу AgInS_2 , синтез AgInSe_2 не має основних видів синтезу, тобто певну класифікацію.

Нижче представлені декілька прикладів синтезу тернарних частинок AgInSe_2 .

Стійкий на повітрі синтез квантових точок AgInSe_2 [5].

Для приготування розчину прекурсора селену використали діоксид селену 22,2 мг SeO_2 (0,2 ммоль) з подальшим введенням 3 мл олеїламіну, що використовується як стабілізатор. Суміш нагрівають до 115°C й утримують при такій температурі протягом 12 хвилин. Отриманий світло-жовтий розчин свідчить про утворення прекурсора селену.

У синтезі AgInSe_2 окрім прекурсора селену використовують йодид срібла (AgI), ацетат індію ($\text{In}(\text{OAc})_3$) та 1-додекантіол, як стабілізатор. Усі компоненти ретельно переміщують між собою, допоки не розчиняться у прекурсорі селену.

Реакційну суміш ставлять в масляну баню (апарат, що дозволяє нагрівати суміші до 250°C) на 12 хвилин. Після чого суміш охолоджують до кімнатної температури. Утворений осад в суміші промивають етаноном та н-гексаном, оскільки весь процес відбувався не у водному середовищі, а в середовищі олеїламіну – жирного аміну. Промивання відбувається допоки супернатант не стане безбарвним. Співвідношення $\text{Ag}:\text{In}$ можна змінювати шляхом контролю за співвідношенням подачі прекурсорів $\text{Ag}:\text{In}$.

В наведеній статті при зміні співвідношення срібла до індію спектр люмінесценції для різних співвідношень різний, в діапазоні від 700 нм до 1200 нм. Розміри отриманих частинок за даним способом становлять 10-20 нм.

Приготування AgInSe₂ в маслянистому розчині [2].

Для утворення квантових точок AgInSe₂ використовують AgNO₃, In(Ас)₃ та прекурсор селену. Останній отриманується шляхом розчинення порошку Se в суміші олеїламіну та 1-додеканетіолу.

Для приготування основної суміші нітрат срібла та ацетат індію змішують у 1-октадецені, 1-додеканетіолі та олеїнової кислоті. Отриману реакційну суміш нагрівають до 175°C під потоком азоту при легкому перемішуванні. Коли розчин став прозорим розчин прекурсора селену вводять шприцом. У цей момент колір розчину відразу стає темним. Суміш продовжують витримувати на рівні 175°C протягом 30 хвилин, щоб відбулося дозрівання квантових точок AgInSe₂. Пік люмінесценції AgInSe₂ за вказаною статтею варіюється, оскільки співвідношення Ag:In:Se грає важливу роль для люмінесценції, що відповідно досліджують автори. Пік люмінесценції в діапазоні від 700 до 850 нм, а розміри частинок 100 нм.

Синтез AgInSe₂ за допомогою зручного сольвотермічного підходу [13].

Відповідно до цього синтезу, використовується нітрат срібла, хлорид індію (InCl₃) з дистильованою водою, діоксид селену SeO₂ та полівінілпіролідон, як стабілізатор. Усі хімічні речовини перемішуються між собою. Після чого вводять олеїнову кислоту та диметилформамід. Отриману суміш перемішують протягом 30 хвилин, після чого витримували речовину при температурі 200°C протягом 6 годин. Охолодивши речовину до кімнатної температури природним шляхом, продукти збирали центрифугуванням, кілька разів промивали етанолом і сушили при 60°C протягом 4 годин. Отриманий мінімальний розмір наночастинок подібним методом становить 200 нм.

Як видно з наведених способів синтезу квантових точок AgInS₂ та AgInSe₂, процес отримання колоїдних розчинів певним чином однакові – підвищена температура, нормальний або високий тиск, та довгий процес дозрівання частинок. Різниця полягає лише у використанні стабілізаторів та прекурсорів для отримання розчину сульфуру чи селену.

Тому, беручи за основу представлені приклади синтезу частинок AgInS_2 , було запропоновано простий зелений синтез наночастинок зі змістом селену – AgInSe_2 . Оптичні властивості частинок AgInSe_2 у випадках, наприклад, використання їх для виготовлення плівок для сонячних батарей [4,5], перевершують оптичні властивості частинок з сіркою.

1.2. Оптичні властивості наночастинок AgInSe_2

Оптичних методів досліджень багато. Для даної роботи важливо приділити увагу таким оптичним методам дослідження, як люмінесцентний аналіз, за допомогою якого можна дослідити оптичні властивості люмінесценції, поглинання, стоксів зсув та заборонену зону. Детально розглянемо кожну з властивостей наночастинок AgInSe_2 .

Спектри поглинання молекул зумовлені електронними переходами з основного стану в збуджений, їх представляють у вигляді залежності величини поглинання від довжини хвилі.

Спектри люмінесценції зумовлені електронними переходами зі збудженого стану до основного. Їх представляють у вигляді залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі випромінювання.

Аналізуючи літературу з досліджень наночастинок AgInSe_2 , можна виявити приклади впливу концентрації $[\text{Ag}]:[\text{In}]$ в колоїдних розчинах [2,5], впливу температури на синтез частинок [2] та, відповідно до синтезу, використання певного стабілізатора на спектри поглинання та люмінесценції [4].

Нас цікавить молярне співвідношення $\text{Ag}:\text{In}$ (чи $\text{In}:\text{Ag}$). Одним з прикладів є залежність спектрів поглинання та люмінесценції від молярного співвідношення представлені на рис.1.1., де відповідне позначення AlSe-0.2 відповідає наночастинкам AgInSe_2 з номером співвідношення $\text{Ag}:\text{In}$ в розчині (табл.1.1.) [5].

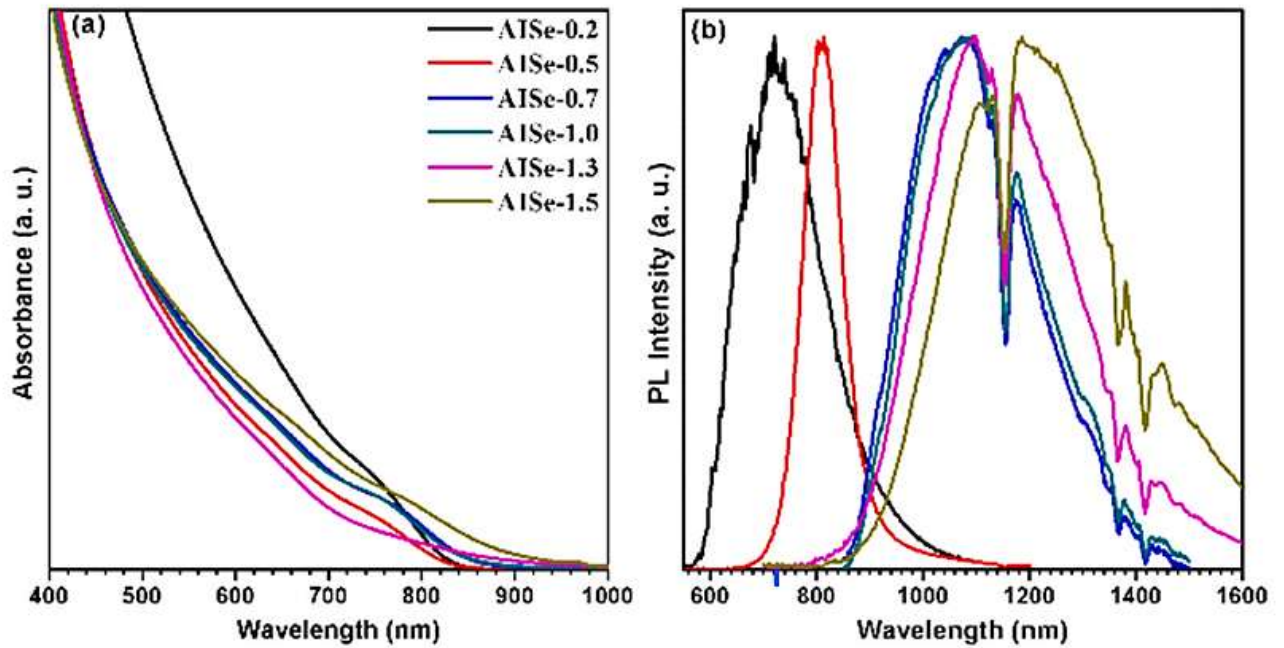


Рис. 1.1. (а) спектр поглинання та (б) спектри фотолюмінесценції наночастинок Ag-In-Se з регульованим співвідношенням Ag:In. Провали PL (люмінесценції) при 1150 нм походять від заміни детектора фотоелектронного помножувача [5].

Таблиця 1.1. Співвідношення Ag:In в чистих зразках та встановлені піки люмінесценції [5]

Зразок	Співвідношення Ag:In	Пік люмінесценції (нм)
AISE-0.2	0.2	720
AISE-0.5	0.5	820
AISE-0.7	0.7	1080
AISE-1.0	1.0	1080
AISE-1.3	1.3	1120
AISE-1.5	1.5	1200

Як видно з рис.1.1,а, спектри поглинання зразків, починаючи з співвідношення Ag:In від 0,5 до 1,5 мають однаковий початок поглинання, при 500 нм розходяться. Виділяється в спектрі поглинання зразок зі співвідношенням 0,2. В даній літературі не пояснюється подібне відхилення.

Попри те, важливіше звернути увагу на спектр люмінесценції (рис.1.1, б). Як видно, чим більше співвідношення Ag:In, тим сильніше зсувається пік

люмінесценції в інфрачервону область. Відповідно до цього очікуємо, що запропонований зелений синтез буде давати схожі результати зміщення піків.

Взаємне положення спектру поглинання та спектру люмінесценції речовини визначено правилом Стокса, згідно з яким спектр люмінесценції речовини завжди має більшу довжину хвилі (меншу енергію), ніж спектр поглинання.

Червоне зміщення фотолюмінесценції відносно поглинання – зсув Стокса. Стоксів зсув означає різницю між довжиною хвилі, на якій молекула випромінює світло, і довжиною хвилі, на якій вона збуджена [14]. Наявність стоксового зсуву, у наночастинках AgInSe_2 , підтверджується в дослідженій літературі, проте не надається відповідне значення [2,4,5].

Відстань між валентною зоною та зоною провідності електронів відома як заборонена зона. По суті, заборонена зона являє собою мінімальну енергію, необхідну для збудження електрона до стану зони провідності, залишаючи за собою дірку [14]. Ширина забороненої зони наночастинок AgInSe_2 дорівнює 1,24 eV [15]. Значення ширини забороненої зони може змінюватися в залежності від синтезу та його компонентів [16].

Природа широкосмугової люмінесценції суперечлива, оскільки ці квантові точки демонструють різні механізми рекомбінації електронів і дірок. Зокрема, загально визнана модель випромінювальної рекомбінації через пастки, яка часто використовується для пояснення великої напівширини та стоксового зсуву смуги фотолюмінесценції для бінарних напівпровідників (наприклад, CdSe та CdS), зараз ставиться під сумнів і переглядається з точки зору її застосовності до тернарних квантових точок. Глибше розуміння механізму випромінювання ФЛ вимагає окремих досліджень складу квантових точок, розміру, легування та покриття поверхні, що є досі невирішеною проблемою для тернарних квантових точок [17].

2. СИНТЕЗ Ag-In-Se ТА ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ УСТАНОВКИ

2.1. Синтез колоїдного розчину частинок Ag-In-Se у водному середовищі

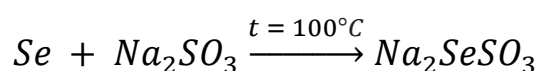
Методика синтезу Ag-In-Se полягає у розчиненні у воді солей прекурсорів аргентум нітрату (AgNO_3), нітрату індію ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) та розчину селену з додаванням стабілізатора L-цистеїну (таблиці 2.1), при кімнатній температурі (18- 20°C) та нормальному тиску (760 мм рт. ст.).

Таблиця 2.1. Матеріали для синтезу та їх концентрація

Хімічна речовина (формула)	Хімічна речовина (назва)	Молярна маса, г/моль	Концентрація, моль/л (М)	Маса/Об'єм
AgNO_3	Аргентум нітрат	169,87	0,05	0,085 г
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	Індій нітрат	300,83		0,15 г
Se	Селен	78,96		0,04 г
Na_2SO_3	Сульфїт натрію	78,05	0,24	0,1912 г
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$	L-цистеїн	121,16	0,15	0,18 г
H_2O	Дистильована вода	18,02	розчинник	33 мл

Нітрат аргентуму у кількості 0,085 г розчиняємо в 10 мл дистильованої води (0,05 М) вигляду (рис.2.1, а). У подібний спосіб розчиняємо 0,15 г нітрату індію в 10 мл дистильованої води (0,05 М). Отриманий розчин індію мутний напівпрозорий (рис.2.1, б).

Для розчину Se використовуємо 0,04 г порошку селену, 0,1912 г сульфїт натрію Na_2SO_3 розчиненого в 10 мл води (0,05 М). Суміш селену інтенсивно розмішуємо при 100 °С протягом однієї години. Отримана суміш повинна бути прозорою.



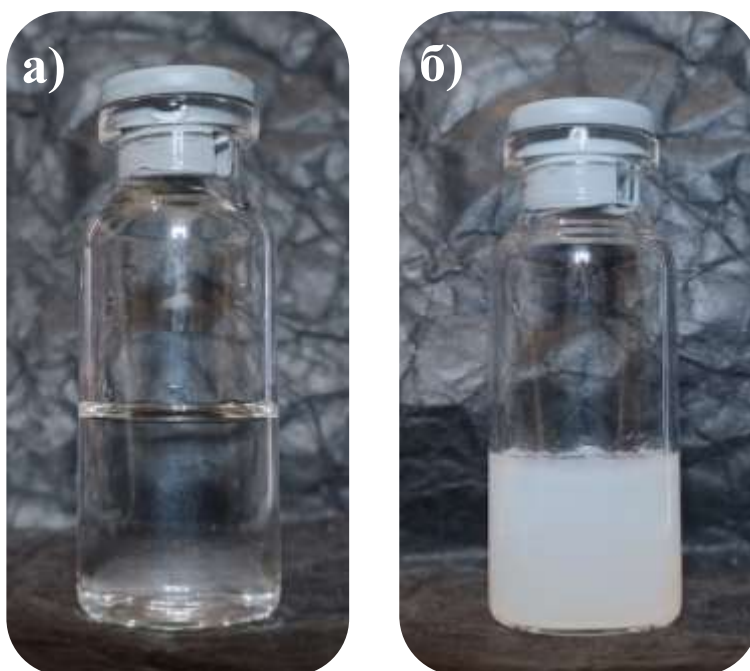


Рис.2.1. а) Розчин срібла; б) розчин індію.

Основна реакційна суміш складається з 0,18 г розчиненого L-цистеїну в 3 мл води. Після додавання L-цистеїну важливо перемішувати суміш до повного розчинення стабілізатора. Суміш повинна бути напівпрозорою мутно-білого кольору, без осаду у вигляді кристаликів цистеїну (рис.2.2, а).

Для першого зразка додаємо по чергово по 1 мл розчиненого AgNO_3 та $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Для другого зразка – розчину аргентуму 0,4 мл, а розчину індію 1,2 мл. Змінюючи вміст розчинів індію та аргентуму, змінюємо їхнє молярне співвідношення. Порівняльна характеристика синтезованих зразків наведено в Таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Порівняльна характеристика двох зразків

	Зразок 2 (Ag-In-Se1)	Зразок 1 (Ag-In-Se3)
Ag	1 мл	0,4 мл
In	1 мл	1,2 мл
Молярне співвідношення In:Ag	1	3

При кожному додаванні розчинів срібла та індію ретельно перемішуємо реакційну суміш протягом невеликого часу. Отримана суміш білого кольору (рис.2.2, б).

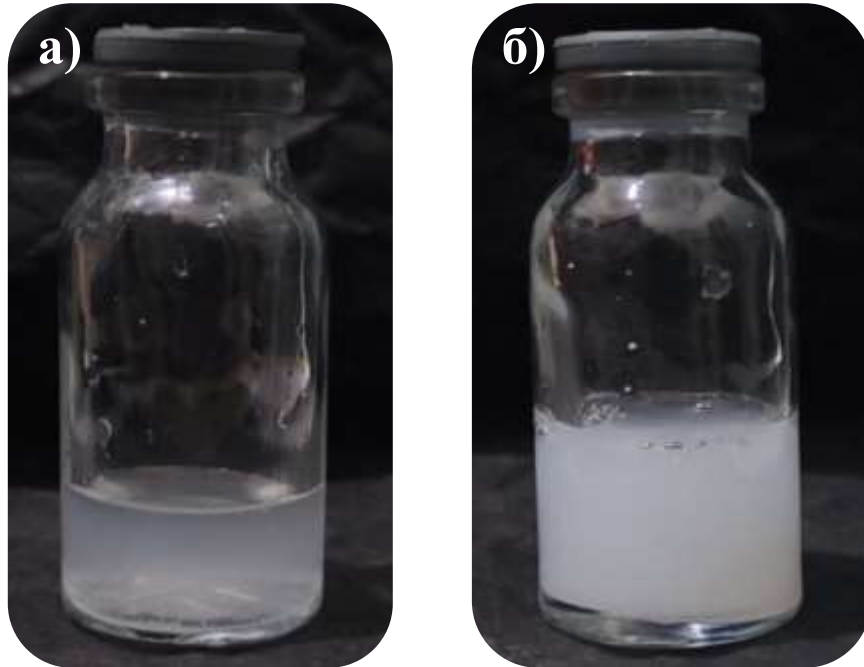
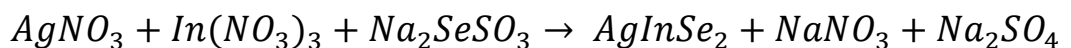


Рис.2.2. а) Розчин стабілізатора *L*-цистеїну з водою; б) реакційна суміш з додаванням розчину аргентуму нітрату та індію нітрат по 1 мл

До отриманої реакційної суміші швидко та порціями водити 2 мл гарячого розчину селену (Na_2SeSO_3) для обох зразків. Речовина поступово набуватиме темно-коричневого кольору у верхній частині, внизу утвориться тонкий прозорий шар води. Після додавання 2 мл розчину селену, важливо збовтати суміш до однорідного кольору – темно-коричневого. В результаті хімічної реакції в розчині утворюються частинки Ag-In-Se:



Перед проведенням оптичних вимірів розчини охолоджуються до кімнатної температури. Зразок 1 (надалі Ag-In-Se1) з часом не змінить свого кольору (рис.2.3, а), зразок 2 (Ag-In-Se3) з темно-коричневого поступово набуде помаранчевого кольору з великим осадом (рис.2.3, б).



Рис.2.3. а) *Ag-In-Se1*; б) *Ag-In-Se3*

Нижче наведено схематичне зображення покрокового синтезу частинок *Ag-In-Se* (рис.2.4.)

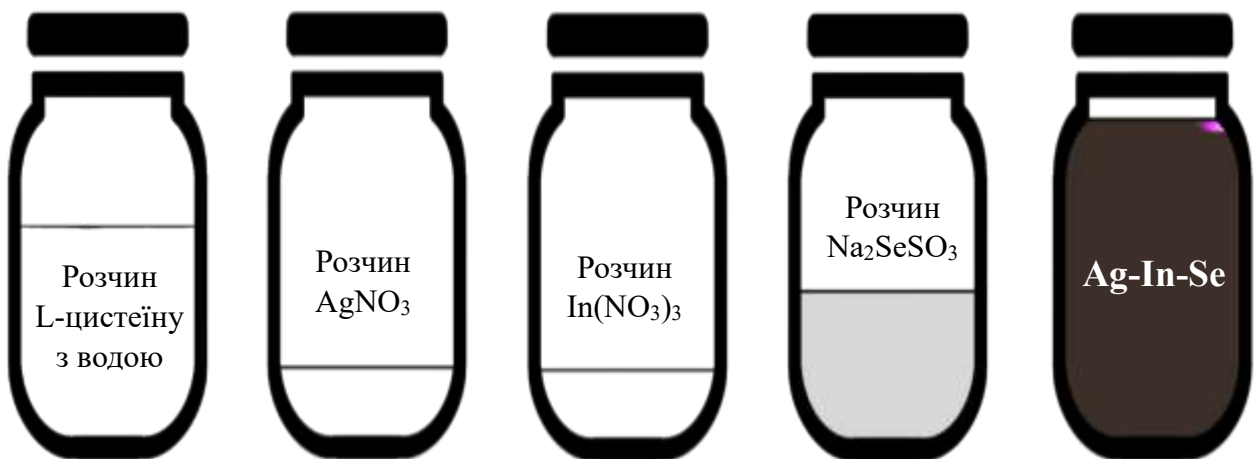


Рис.2.4. Схематичне зображення покрокового синтезу частинок *Ag-In-Se*

Отримані частинки з різним молярним співвідношенням люмінесцують при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм. Отримані частинки мають сильну здатність поглинати світло (рис.2.5), тому люмінесценцію можна спостерігати лише на поверхні розчину (рис.2.5, а та б).

Розбавивши частинки дистильованою водою у 33 рази, спостерігаємо люмінесценцію. Для зразка *Ag-In-Se1* – колір люмінесценції рожевий (рис.2.5, г), а для *Ag-In-Se3* – червоний колір (рис.2.5, д). Тобто частинки випромінюють світло в червоній області видимого спектра.

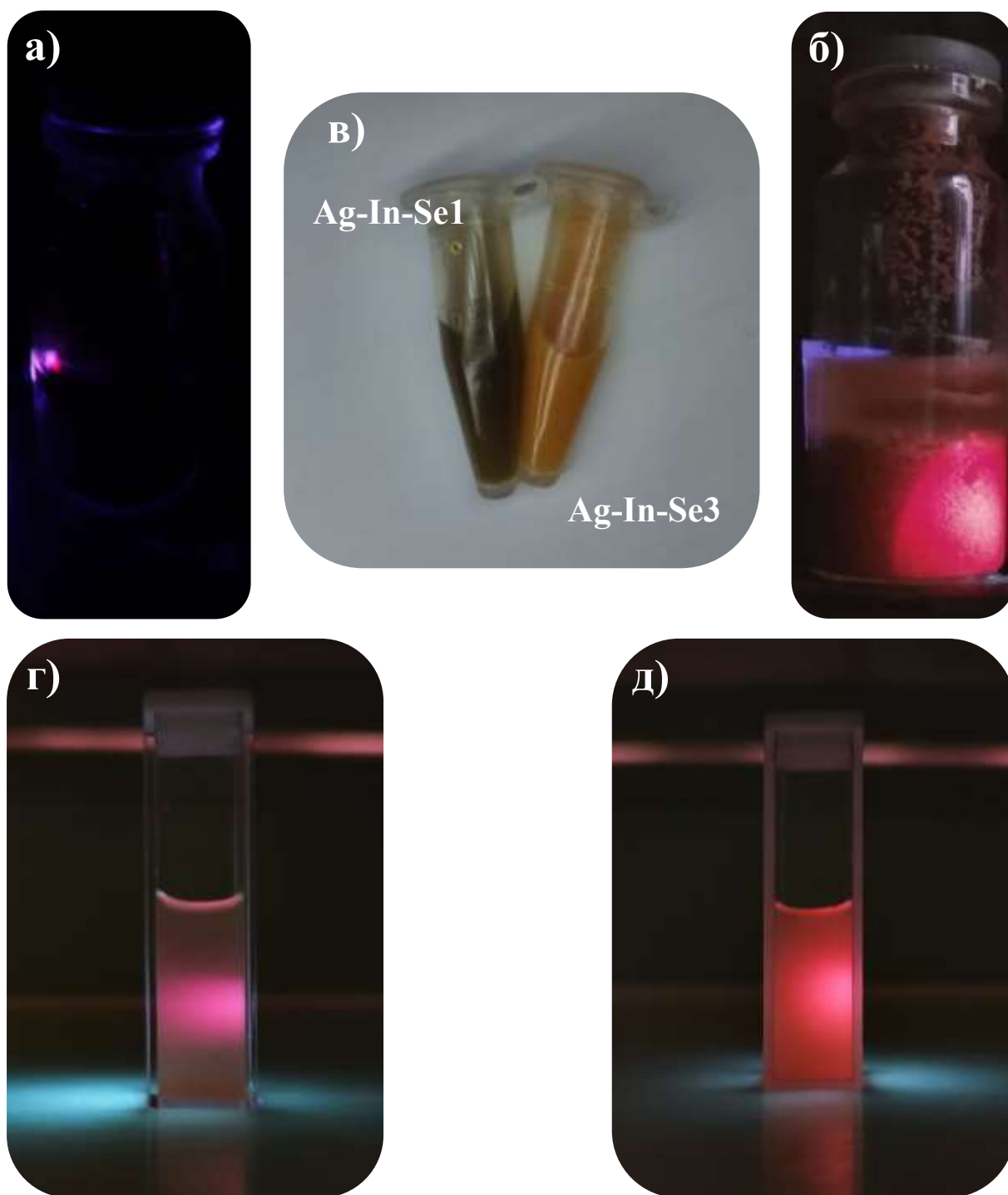


Рис.2.5. Приготовані зразки при збудженні лазером 405 нм: а) Ag-In-Se1; б) Ag-In-Se3; в) приготовані зразки при кімнатному освітленні; Розбавлені в 33 рази зразки при збудженні лазером 405 нм: в) Ag-In-Se1, г) Ag-In-Se3. Зображення отримані через фільтр ЖС17, що обрізає синю область спектра (довжину хвилі лазера).

2.2. Оптичні схеми для вимірювання спектрів поглинання та люмінесценції

Для вимірювання спектрів поглинання та люмінесценції використано оптичну схему на базі спектрометра СДЛ-2 з монохроматорами МДР-12 та МДР-23 ЛОМО. На Рис. 2.6. представлено оптичну схему вимірювання спектрів поглинання.

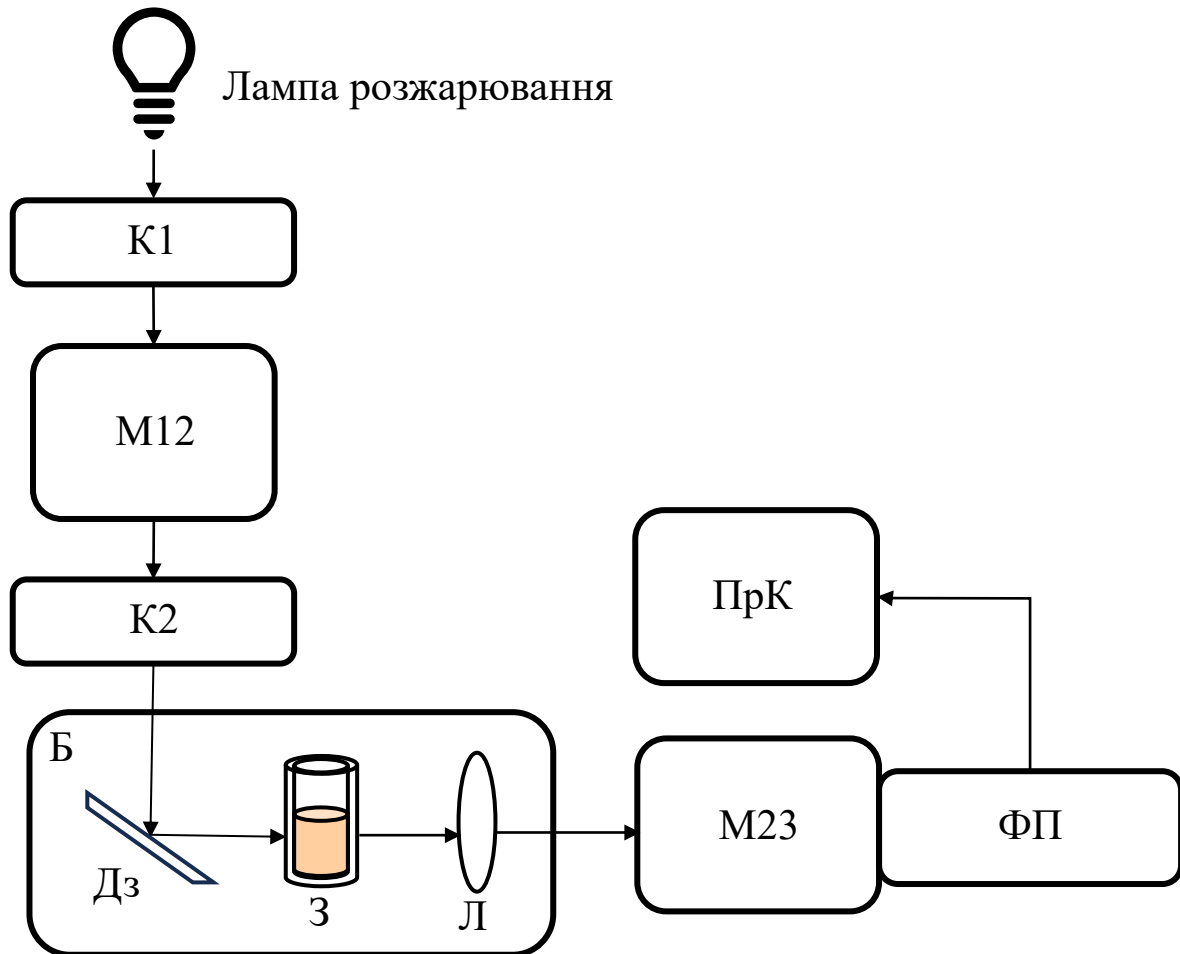


Рис. 2.6. Схема для вимірів спектру поглинання.

Випромінюване світло лампа розжарювання потрапляє до конденсора К1, який збирає та фокусує промені світла на входну щілину монохроматора МДР-12 (М12). Роль монохроматора полягає у виділенні хвилі певної довжини зі спектру лампи.

Виділена хвиля певної довжини спрямовується на конденсатор К2, який фокусує промінь на зразок, що знаходиться в блоку Б. Промінь відбивається від дзеркала (Дз), щоб потрапити на зразок.

Зразок частково або повністю поглинає світло (після проходження світла через зразок зменшується його інтенсивність внаслідок поглинання). Світло, що пройшло через зразок, фокусується за допомогою лінзи Л на вхідну щілину монохроматора М23 (МДР-23), за вихідною щілиною якого розташовано фотоприймач ФП. На виході ФП утворюється електричний сигнал, пропорційний інтенсивності світла; цей сигнал підсилюється, оцифровується та обробляється комп'ютером (ПрК).

Для вимірювання спектра люмінесценції (рис. 2.7) змінюється схема: прибираються конденсори (К1, К2) та монохроматор М12, для збудження замість лампочки використовується лазер (гелій кадмієвий 442 нм або напівпровідниковий GaN 405 нм); у блоці Б прибирається дзеркало.

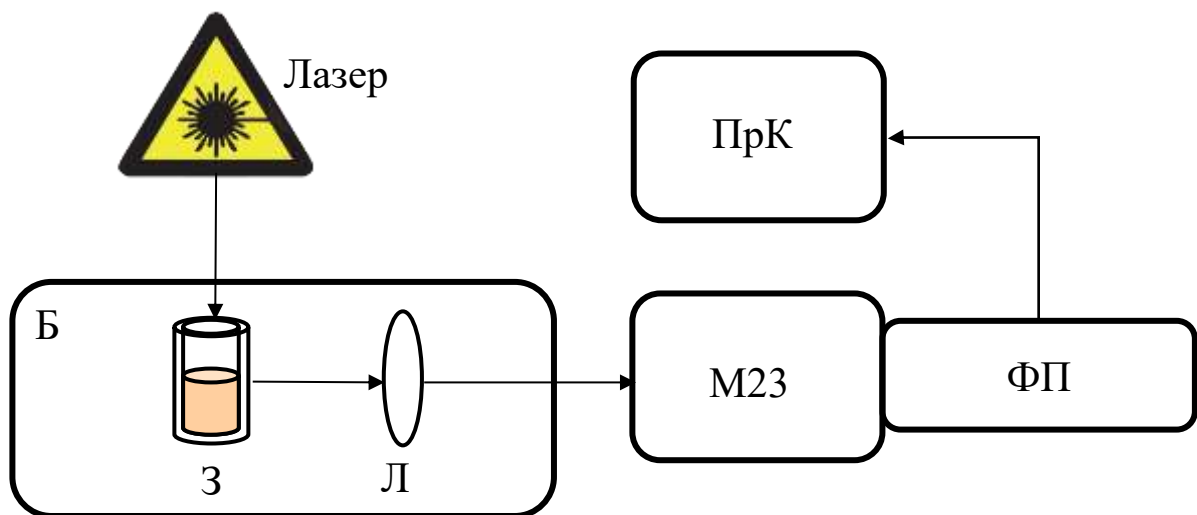


Рис. 2.7. Схема для вимірів спектра люмінесценції.

Заміна лампочки на лазер обґрунтована тим, що поглинання синтезованого зразка Ag-In-Se (Рис. 2.5 а,б) сильне, потужності лампочки не вистачає для збудження люмінесценції з достатньою для вимірювання інтенсивністю.

Відповідно, лазерне випромінювання проходить через зразок. Випромінювання, що виникає внаслідок люмінесценції зразка, фокусується лінзою Л на вхідну щілину М23 і реєструється за допомогою ФП. Під час вимірювання спектра люмінесценції реєструється інтенсивність сигналу люмінесценції у певному діапазоні довжин хвиль, при цьому довжина хвилі збуджувального випромінювання є фіксованою.

3. ОСНОВНІ ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Спектр поглинання колоїдного розчину частинок Ag-In-Se

В блок Б (рис. 2.6.) помістили кварцеву кювету 10x10 мм зі зразком, розбавленим дистильованою водою у 33 разів – 60 мкл зразка на 2000 мкл води (рис.2.5). Розбавлення проводять для зниження поглинання люмінофора, оскільки в концентрованому зразку світло поглинається у невеликій ділянці на вході випромінювання в зразок (рис. 2.2, в).

Діапазон обраних довжин хвиль: від 350 до 600 нанометрів (в ближній УФ та видимій ділянці спектра). Точність вимірів (допустима похибка) 1%. Коефіцієнт підсилення $3 \cdot 10^6$, напруга ФЕП 1,6 кВ. Щілини першого монохроматора M12 відкриті на 2 мм, щілини монохроматора M23 – на 0,2 мм. Для отримання спектра поглинання вимірний сигнал ділили на спектр, записаний за відсутності зразка, але зі зразком дистильованої води, у вимірювальному блоці.

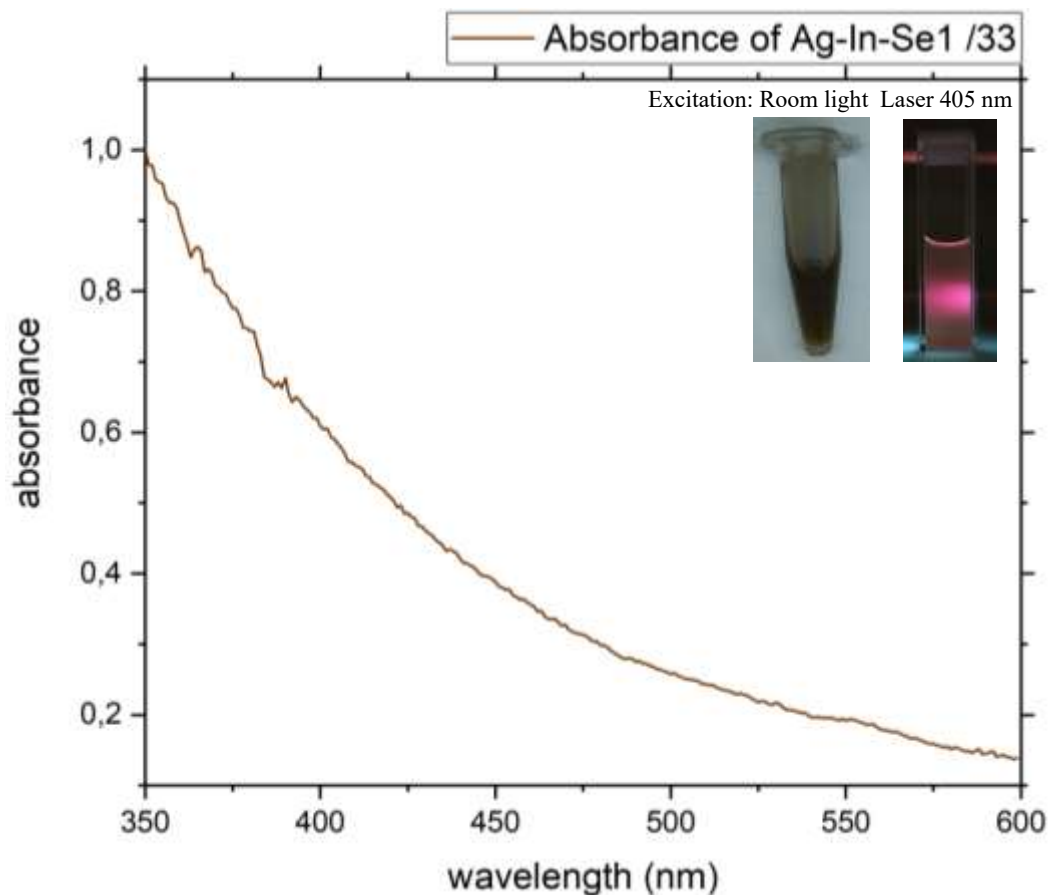


Рис. 3.1. Спектр поглинання колоїдного розчину Ag-In-Se1, розчиненого в 33 рази .

Вставки на рисунку є зображеннями зразка, отриманими при кімнатному освітленні (зліва) та збудженні лазером 405 нм (справа).

На рис. 3.1 представлено спектр поглинання для синтезованого зразка Ag-In-Se1. Для зразка Ag-In-Se3 поміряти спектр поглинання за допомогою спектрометра СДЛ-2 неможливо, оскільки зразок сильно розсіює світло (рис.2.5, б).

Спектр Ag-In-Se1 демонструє плавне зменшення поглинання від 350 до 600 нм. Пік поглинання не спостерігається.

Якщо візуально порівняти зразки Ag-In-Se1 та Ag-In-Se3, спектр останнього відповідно повинен спадати різкіше за Ag-In-Se1. Проте всі зразків мають сильне поглинання в області від 350 до 600 нм.

Зі спектру поглинання можливо оцінити ширину забороненої зони синтезованих напівпровідникових частинок. Спектри були проаналізовані згідно з підходом Таука:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

де α – коефіцієнт поглинання, який є функцією довжини хвилі $\alpha(\lambda)$, h – стала Планка, E_g – ширина забороненої зони напівпровідника, ν – частота, A – константа пропорційності, а n – коефіцієнт Таука. Вибір коефіцієнта залежить від домінуючого переходу в напівпровіднику. Для нашого випадку, $n = 1/2$ [14], оскільки Ag-In-Se є прямозонним напівпровідником.

Спектр поглинання зразка Ag-In-Se1 будуємо в залежності $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ та за допомогою екстраполяції лінійного діапазону області (для нашого зразка це з 3,2 еВ до 3,5 еВ) поглинання визначаємо ширину забороненої зони на вісі абсцис (рис.3.2).

На рис.3.2 за допомогою лінійної інтерполяції вибраної ділянки визначили коефіцієнти лінійної функції: $a = -162,96$; $b = 54,15$.

Отримані коефіцієнти підставивши до лінійної функції обчислимо значення ширини забороненої зони для зразка.

$$y = a + bx \Rightarrow x = a/b \Rightarrow x = 3,01 \text{ eV}$$

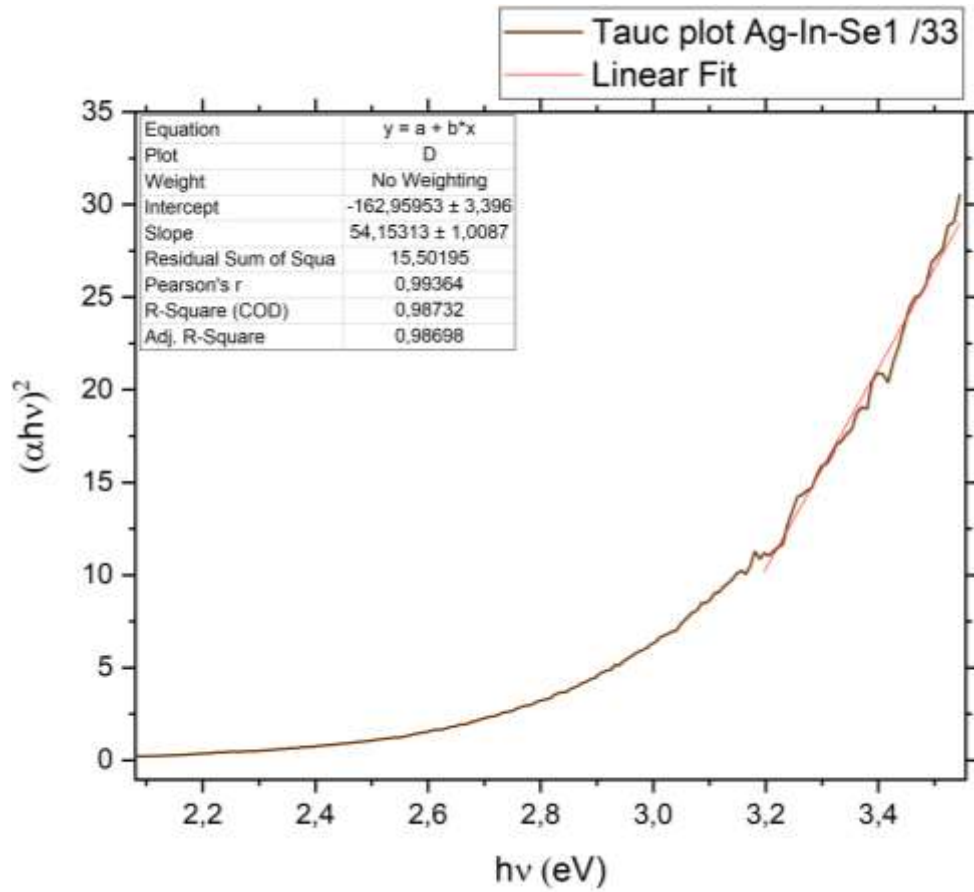


Рис. 3.2. Графік Таука колоїдного розчину Ag-In-Se1.

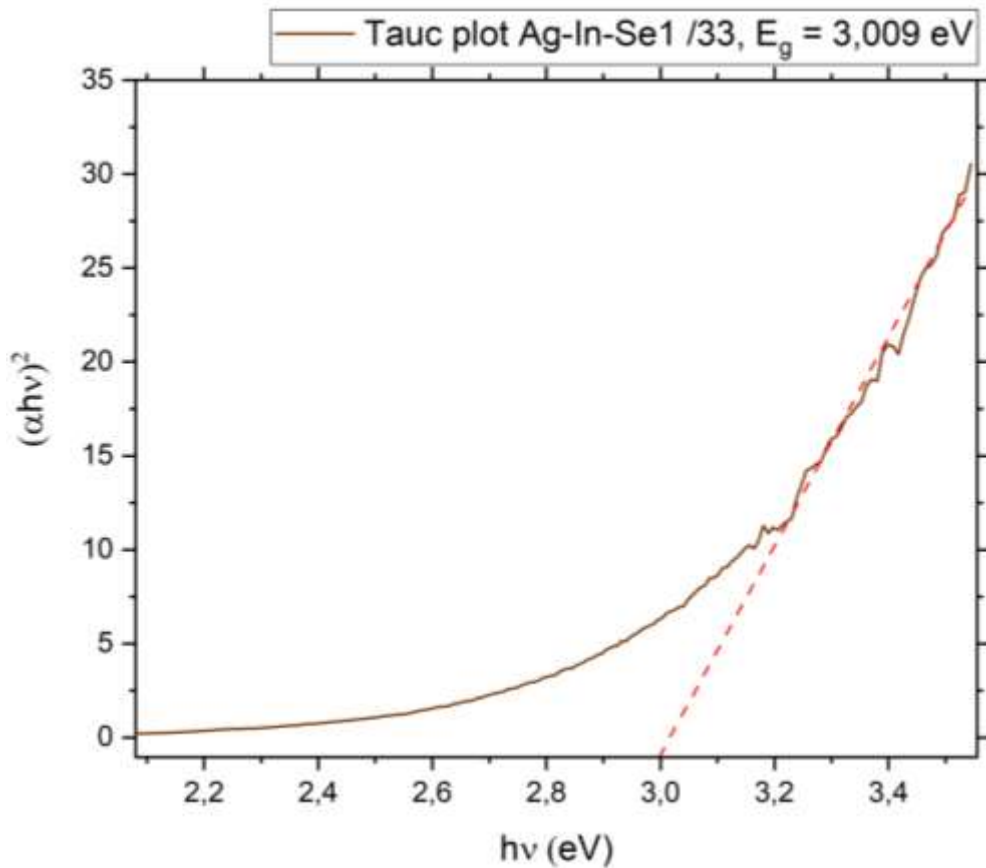


Рис. 3.3. Графік Таука колоїдного розчину Ag-In-Se1 з визначеною енергією забороненої зони..

З рис.3.3 видно, що значення ширини забороненої зони приблизно дорівнює 3 еВ, що є суттєво більше за ширину забороненої зони об'ємного кристалічного матеріалу AgInSe_2 , яка дорівнює 1.24 еВ [14].

Ширина забороненої зони визначає край поглинання світла, тобто при значеннях енергій фотонів більших за величину E_g спостерігається швидкий ріст поглинання. Відповідно, оскільки на спектрі поглинанням (рис.3.1.) не спостерігається різкого збільшення поглинання, визначити достовірно ширину забороненої зони не можливо. Крім цього, на визначення ширини забороненої зони впливає й те, що зразок має сильне розсіяння, яке швидко зростає зі зменшенням довжини хвилі. За допомогою наявного спектрометра розділити внески розсіяння і поглинання в цих зразках складно. Для коректного вимірювання поглинання розсіюючих зразків потрібно використовувати спектрометр з інтегруючою сферою.

3.2. Спектри люмінесценції колоїдних розчинів Ag-In-Se

Вимірювання спектрів люмінесценції відбувається за схемою на рис.2.7. в діапазоні довжин хвиль 500 – 800 нм з урахуванням розбавлення колоїдних розчинів у дистильованій воді у тридцять три рази (співвідношення зразка з дистильованою водою – 60 мкл на 2000 мкл).

Для збудження люмінесценції було обрано довжини хвиль 405 нм, що відповідають напівпровідниковому лазеру GaN та 442 нм – He-Cd лазер. Для запобігання виникнення другого порядку дифракції лазерного випромінювання, в блоці Б після лінзи встановлено фільтр ЖС17 для зразка Ag-In-Se1, та ЖС16 для зразка Ag-In-Se3.

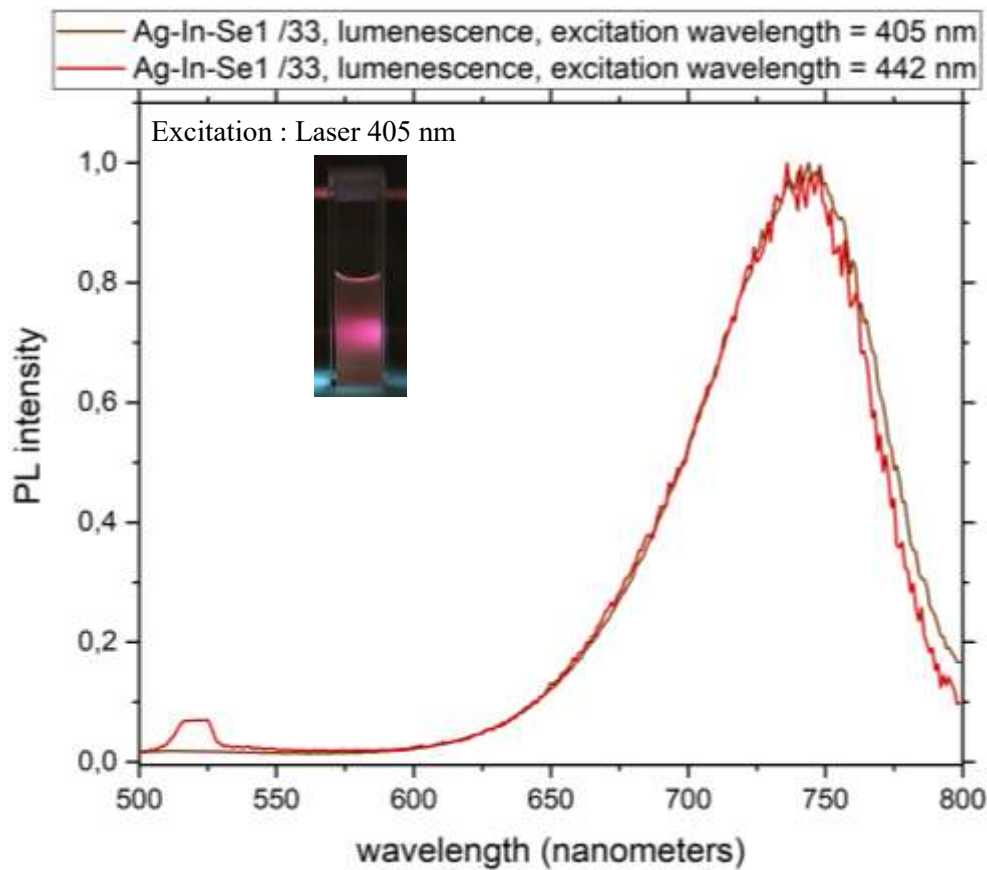


Рис. 3.4. Спектр люмінесценції колоїдного розчину Ag-In-Se1 при збудженні довжинами хвиль 405 нм та 442 нм. Вставка на рисунку є зображенням зразка, отриманим при збудженні довжиною хвилі – 405 нм.

Діапазон довжин хвиль для Ag-In-Se1, де проводяться виміри: від 500 до 800 нанометрів (рис.3.4). При збудженні цього зразка довжиною хвилі 405 нм, було встановлено такі параметри спектрометра: коефіцієнт підсилення 10^8 , напруга ФЕП 1,9 кВ, щілини монохроматора M23 відкриті на 3 мм. При збудженні довжиною хвилі 442 нм, було змінено коефіцієнт підсилення на $3 \cdot 10^9$, напруга та щілини залишилися ті ж. Під час побудови спектрів люмінесценції було зроблено корекцію сигналу на функції дифракційної ефективності монохроматора M23 та спектральної чутливості ФП (ФЕУ-106).

На рис.3.4. для зразка Ag-In-Se1 спостерігаємо, що спектр люмінесценції не залежить від довжини хвилі збудження: положення піка, ширина та форма смуги люмінесценції практично збігаються при збудженні на 442 нм та 405 нм. Спектральна особливість в околі 520 нм, напевно, є паразитною лінією випромінювання He-Cd лазера (розширеною через широко відкриті щілини спектрометра). Незначні відмінності довгохвильового крила люмінесценції при

різному збудженні потребують додаткової перевірки, оскільки чутливість установки в цьому діапазоні низька. Спектр люмінесценції зразка Ag-In-Se₃ представлено на рис.3.5. Для порівняння спектри люмінесценції обох зразків колоїдних розчинів Ag-In-Se при збудженні довжиною хвилі 442 нм представлено на рис.3.6.

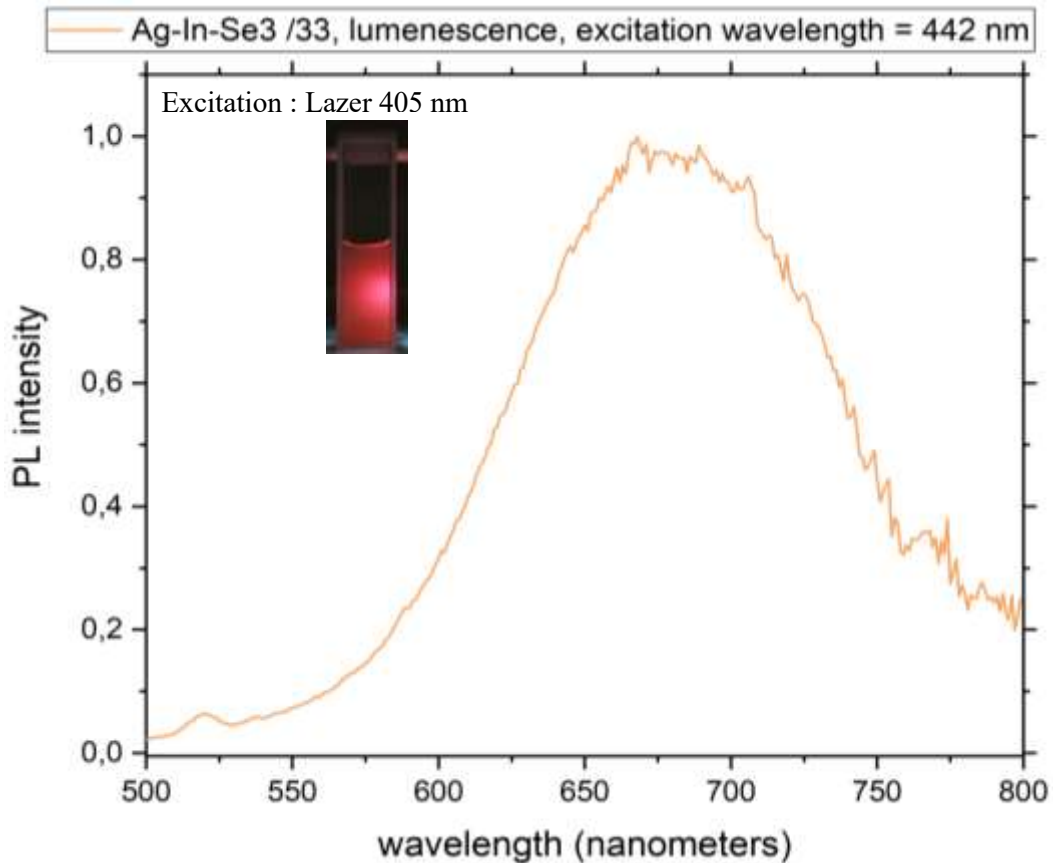


Рис. 3.5. Спектр люмінесценції колоїдного розчину Ag-In-Se₃ при збудженні довжиною хвилі 442 нм. Вставка на рисунку є зображенням зразка, отриманими при збудженні довжиною хвилі – 405 нм.

Для зразка Ag-In-Se₃ змінені параметри установки: коефіцієнт підсилення зменшується до 10^8 , напруга ФЕП 1,9 кВ, щілини монохроматора M23 залишилися без змін.

На рис.3.6 наведено скориговані спектри люмінесценції колоїдних розчинів частинок Ag-In-Se при різних молярних співвідношеннях In:Ag. Аналізуючи отримані спектри, можна побачити залежність положення максимуму люмінесценції від молярного співвідношення індію до срібла.

Пік люмінесценції для зразка Ag-In-Se1 спостерігається на 741 нм, а зразка Ag-In-Se3 – на 680 нм. Відповідно Ag-In-Se1 має темно-червоний колір, Ag-In-Se3 – червоний колір. Спостерігається й зміна ширини смуги: для зразка з більшим співвідношенням In:Ag більша ширина спектру (126 нм), для Ag-In-Se1 – смуга вужча (73 нм).

Тобто співвідношення In:Ag в досліджуваних зразках визначає форму та спектральне положення спектрів люмінесценції: чим менше співвідношення тим більше зсувається пік люмінесценції до низькочастотної/довгохвильової області й тим менша ширина люмінесценції зразка.

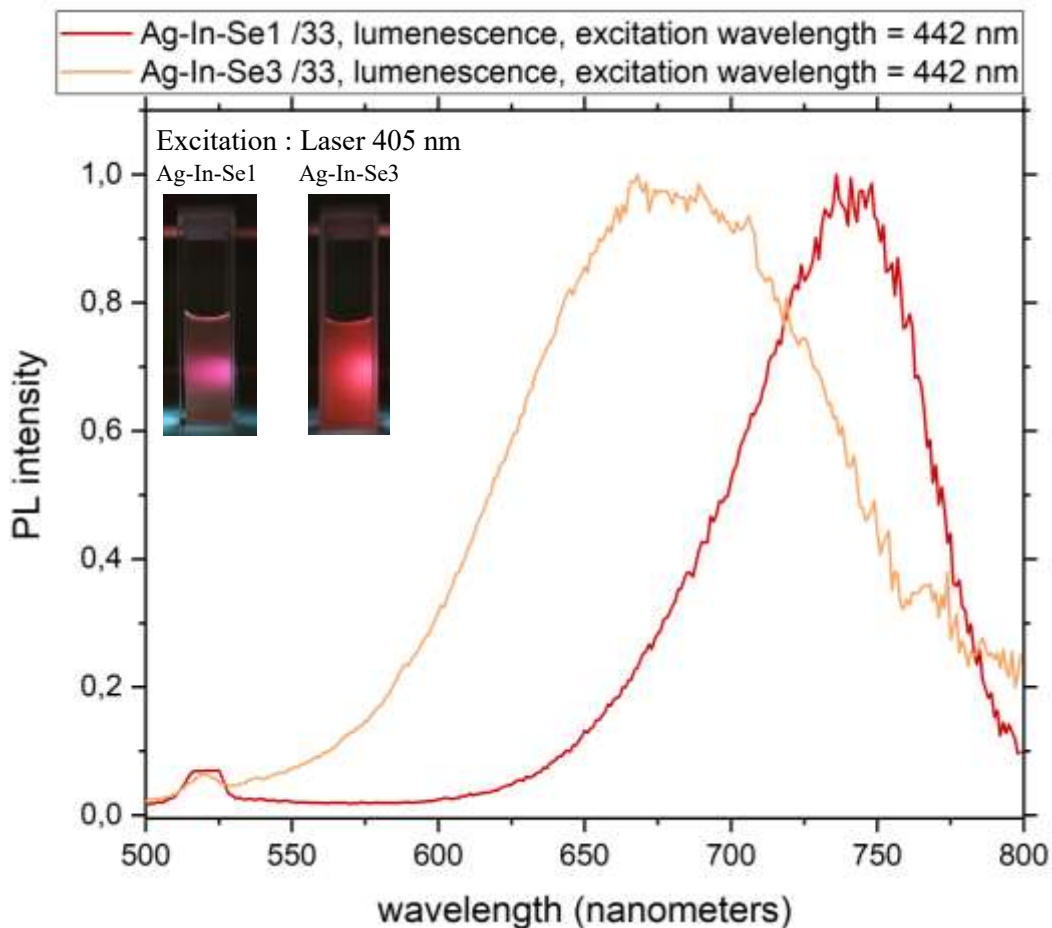


Рис. 3.6. Спектри люмінесценції колоїдних розчинів Ag-In-Se при довжині хвилі збудження 442 нм. Вставки: фотографії люмінесценції зразків при довжині хвилі збудження 405 нм.

3.3. Загальний аналіз отриманих спектрів

Для аналізу зразків та їх порівняння побудовано загальні графіки спектрів: поглинання та люмінесценції. Спектри нормовані, побудовані в залежності від довжини хвиль та енергії в еВ (рис.3.7).

Спектр поглинання колоїдного розчину частинок Ag-In-Se1 пунктирними червоними лініями, показує діапазон довжин хвиль, на яких частинки поглинають світло. Спад поглинання зі збільшенням довжини хвилі є типовим для напівпровідникових матеріалів, оскільки менша енергія фотонів (що відповідає більшим довжинам хвиль) менш ефективно збуджує електрони з енергетичних рівнів у валентній зоні (і акцепторних рівнів дефектів) в зону провідності (і на донорні рівні дефектів).

Нормований спектр люмінесценції (PL), відображає випромінювання світла наночастинками після збудження. Піки на цих кривих вказують на довжини хвиль, на яких відбувається найбільше випромінювання світла.

На рис.3.7 констатуємо великий Стоксів зсув для зразка Ag-In-Se1, але й відповідно буде спостерігатися Стоксів зсув для другого зразка, розрахувати значення якого наразі не можемо.

Таблиця 3.1. Обчислення зсуву Стокса

Зразок	$E_{\text{люмінесценція}}^{\text{max}}$, еВ	E_g , еВ	ΔE , еВ
Ag-In-Se1	1,67	3,001	1,33
Ag-In-Se3	1,82	–	–

З урахуванням особливостей спектрів поглинання та люмінесценції, наведених в розділі 1.2, можна зробити припущення, що спектр поглинання зразка Ag-In-Se3 лежить нижче за зразок Ag-In-Se1 відповідно має більшу заборонену зону. Проте енергія положення максимуму люмінесценції для зразка Ag-In-Se3 також більша. Тому зробити висновок про залежність стоксівського зсуву люмінесценції від вмісту In в частинках наразі складно.

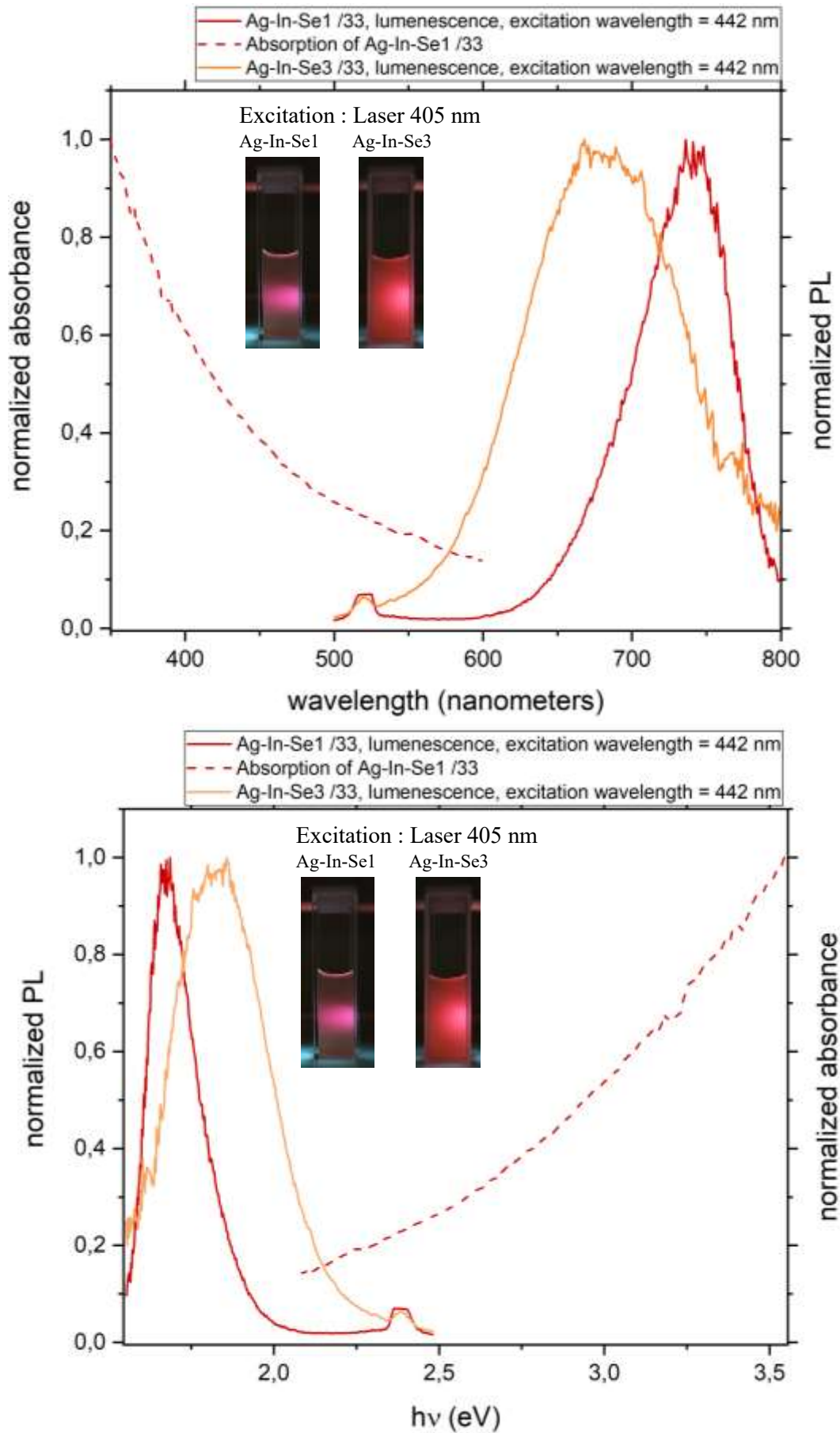


Рис. 3.7. Спектри люмінесценції та поглинання колоїдних розчинів Ag-In-Se при довжині хвилі збудження 442 нм: а) від довжин хвиль; б) від енергій. Вставки: люмінесценція частинок при довжині хвилі збудження 405 нм.

Порівнюючи результати дослідження з даними з літератури [5,9,11] можна підсумувати:

- отримані спектри люмінесценції лежать в діапазоні від 680 нм до 750 нм (літературні дані – від 600 до 1200 нм);
- спектри люмінесценції залежать від співвідношення In:Ag – більший вміст індію приводить до зміщення спектру люмінесценції в синій бік спектра;
- ширина забороненої зони отриманих зразків більша порівняно з літературними даними, ймовірно внаслідок суттєвого внеску розсіяння, як описано в пункті 3.1.

3.4. Розклад спектральних смуг на гаусові компоненти

Для зразка Ag-In-Se1 було апроксимовано експериментальну смугу випромінювання смугою двох або трьох кривих. Отримані результати представлені на рис.3.8. та рис.3.9.

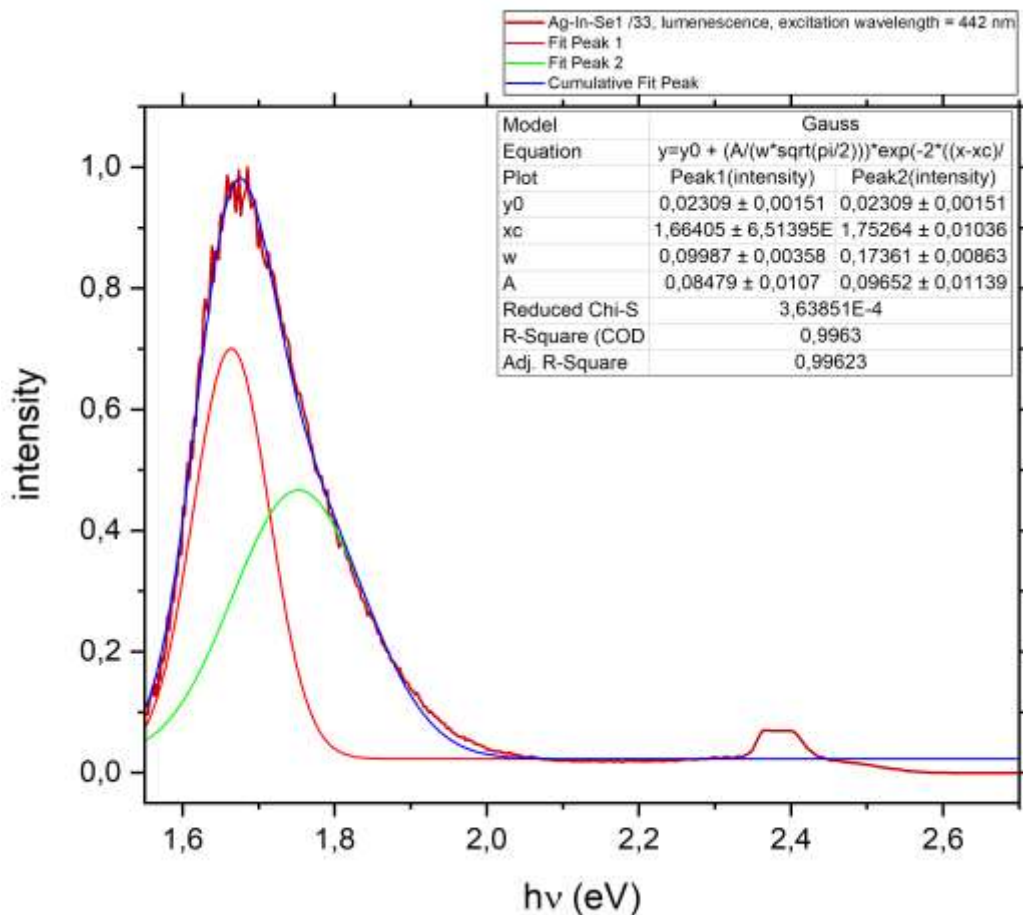


Рис.3.8. Розклад на гаусові компоненти за двома піками для зразка Ag-In-Se1.

Порівнюючи отримані розподіли бачимо, що при використанні двох гаусіанів на проміжку між 1,8 еВ та 2,0 еВ на рис.1.1. сума двох гаусіанів не дуже добре узгоджується з експериментом, а за рис.3.9 (за наявності трьох піків) спостерігаємо повне накладання суми трьох гаусіанів на експериментальні дані.

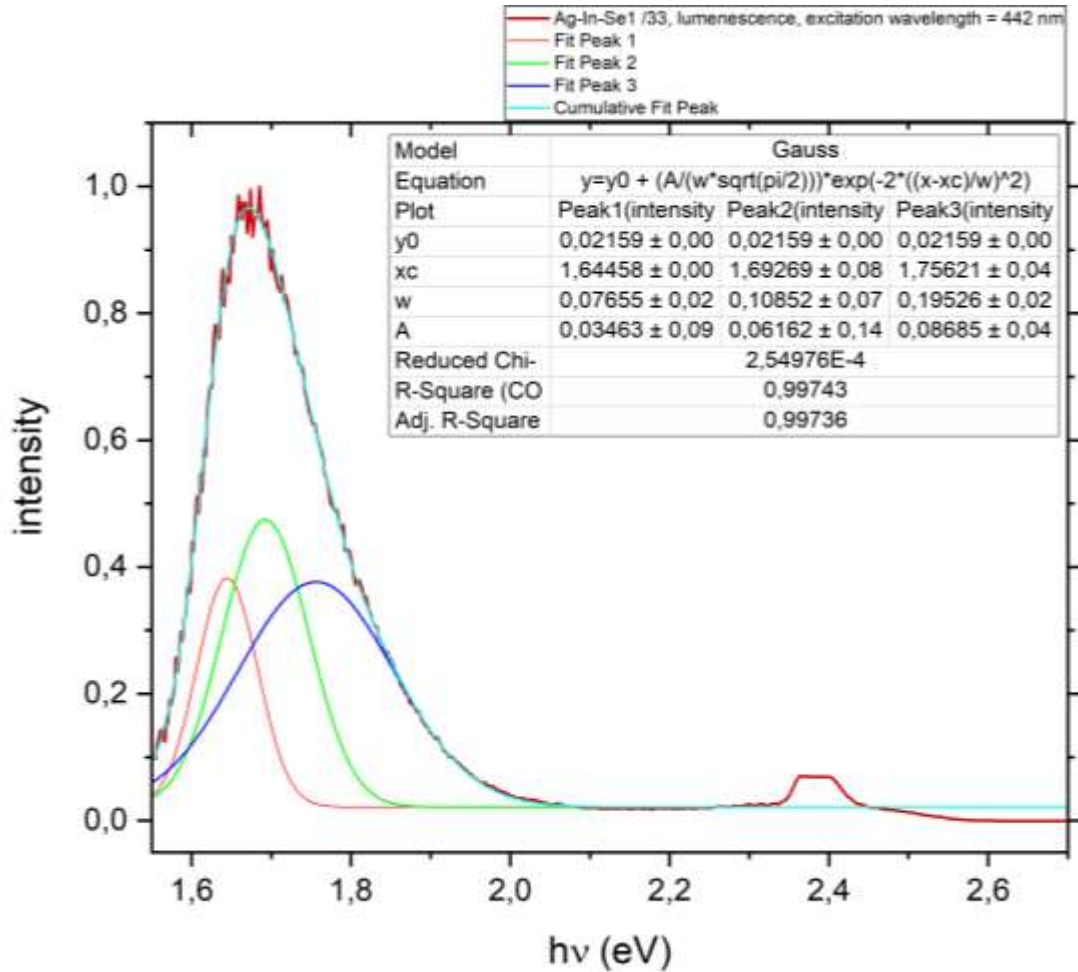


Рис.3.9. Розклад на гаусові компоненти за трьома піками для зразка Ag-In-Se1.

Для рис.3.8 маємо отримані результати максимумів двох піків та півширини (табл.3.2):

Табл.3.2. Значення за розподілом на компоненти по двох піків зразка Ag-In-Se1

Ag-In-Se1		
	Максимум	Півширина
Пік 1	1,66 еВ	0,1 еВ
Пік 2	1,75 еВ	0,17 еВ

Для рис.2. відповідні значення представлені в таб.3.3.

Табл.3.3. Значення за розподілом на компоненти по трьох піків зразка Ag-In-Se1

Ag-In-Se1		
	Максимум	Півширина
Пік 1	1,64 eV	0,08 eV
Пік 2	1,69 eV	0,11 eV
Пік 3	1,76 eV	0,19 eV

Як видно з табл.3.2. та табл.3.3. значення максимуми піків та їх півширини відрізняються, однак не суттєво.

Оскільки отримані спектри люмінесценції асиметричні, відповідно й використовується декілька гаусових розподілів.

Для зразка Ag-In-Se3 побудовано розподіл на гаусові компоненти за одним (рис.3.10.) та двома піками (рис.3.11). Значення представлені в відповідних таблицях.

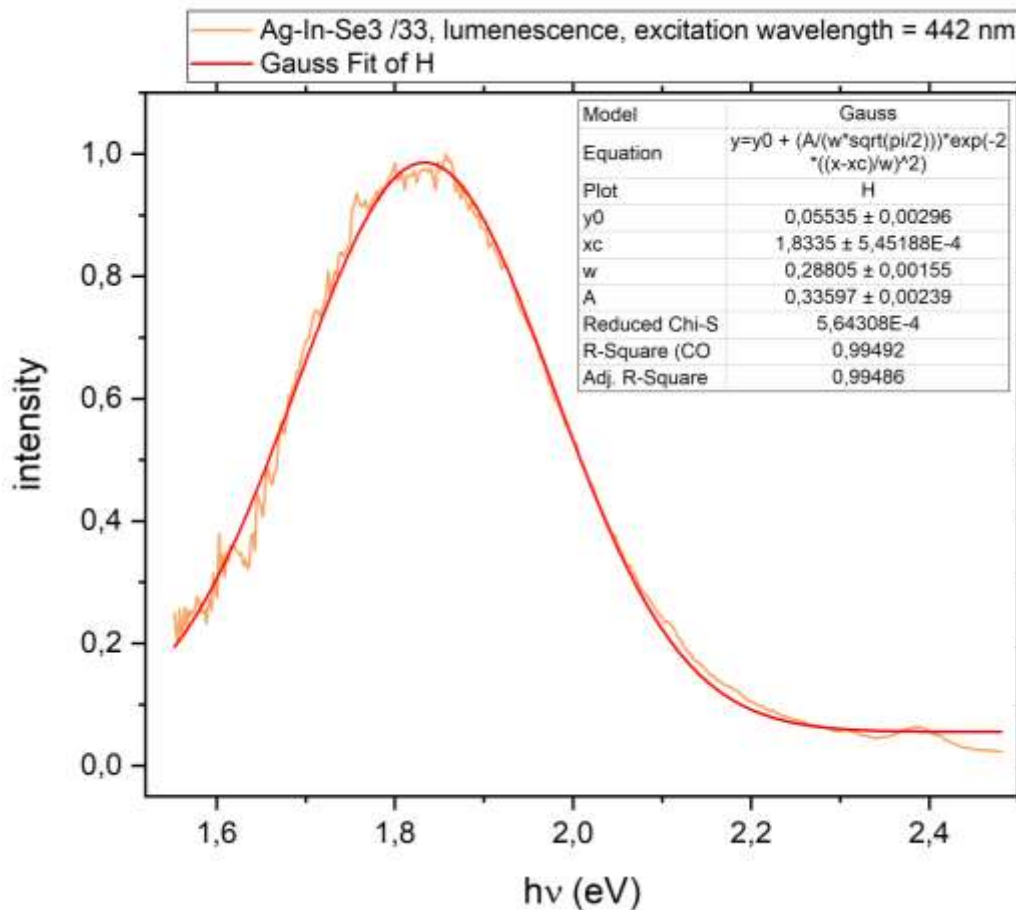


Рис.3.10. Розклад на гаусові компоненти за одним піком для зразка Ag-In-Se3.

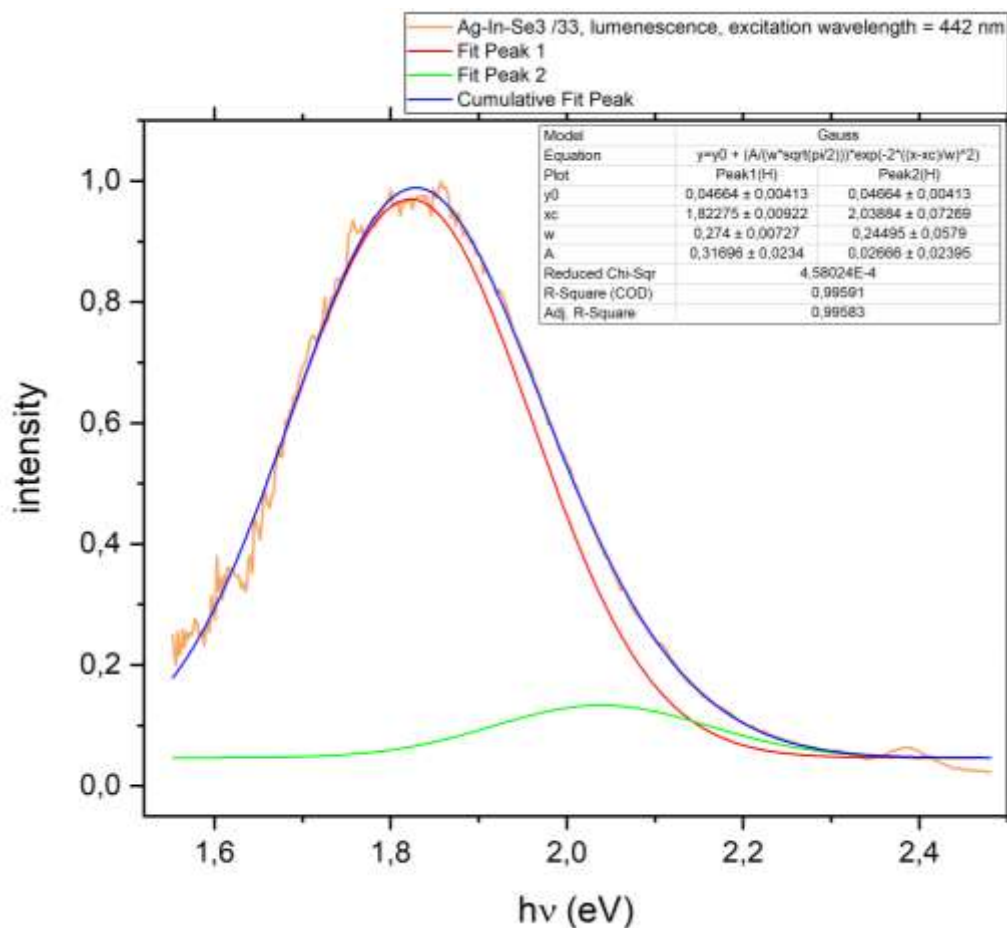


Рис.3.11. Розклад на гаусові компоненти за двома піками для зразка Ag-In-Se3.

Отримані значення максимумів та півширин відповідно зазначені в таблицях (табл.3.4 та табл.3.5).

Табл.3.4. Значення за розподілом на компоненти одного піку зразка Ag-In-Se3

Ag-In-Se3		
	Максимум	Півширина
Пік 1	1,83 eV	0,29 eV

Табл.3.5. Значення за розподілом на компоненти двох піків зразка Ag-In-Se3

Ag-In-Se1		
	Максимум	Півширина
Пік 1	1,82 eV	0,27 eV
Пік 2	2,0 eV	0,24 eV

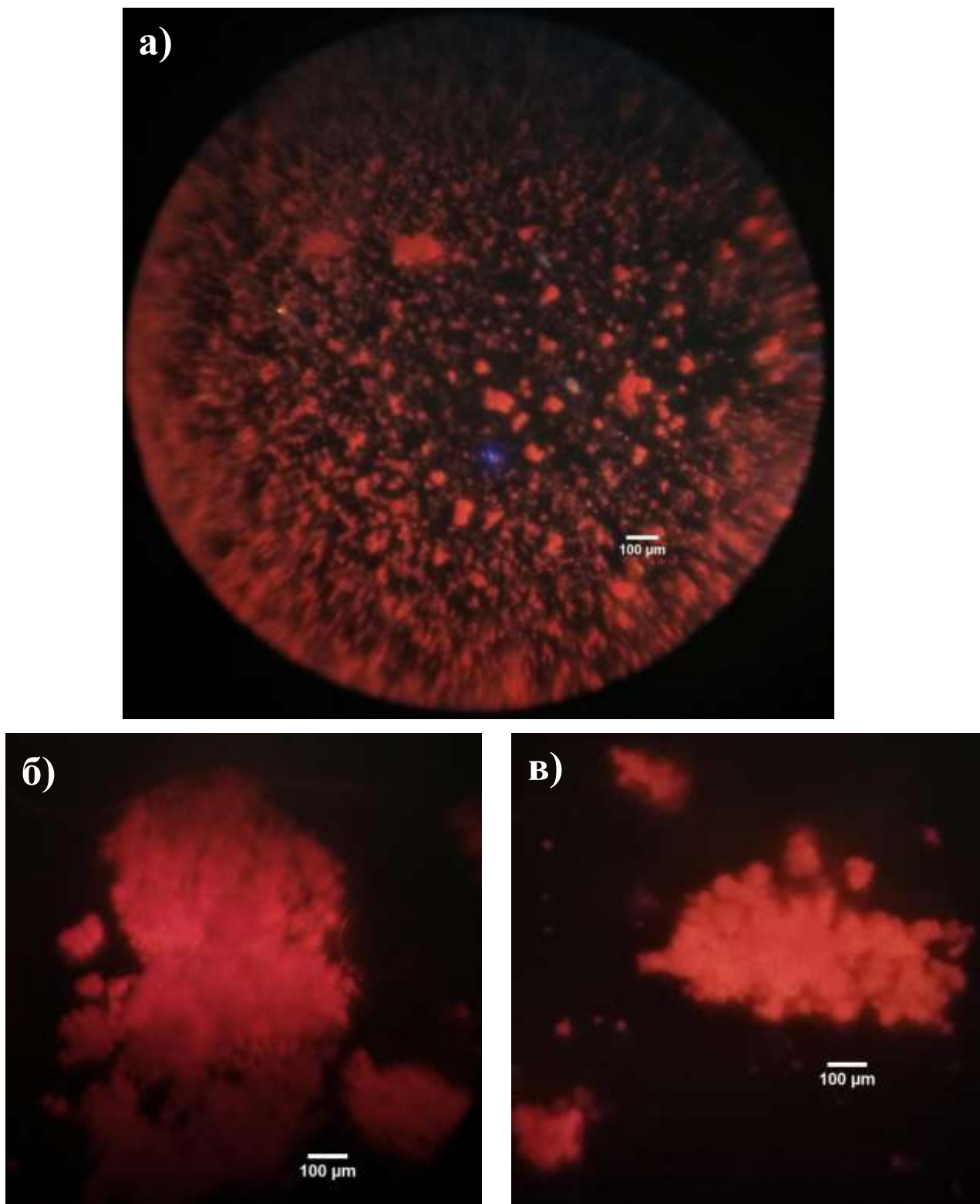
Як видно з рис.3.10. та рис.3.11. додавання другого піку розподілу Гауса призводить до схожого піку з експериментальних даних. Бачимо основний великий пік, який майже повністю співпадає з експериментальними даними, але зміщений в області від 1,9 eV до 2,3 eV (рис.3.11. червона лінія) та додатковий слабо виражений широкий пік.

Оскільки наразі природа люмінесценції двох синтезованих зразків не відома, інтерпретувати отримані розподіли складно. Для аналізу цих частинок потрібно провести дослідження кінетики люмінесценції.

На рис.3.12 представлені частинки Ag-In-Se₃ під оптичним мікроскопом. Підсвіткою виступає лазер 405 нм. Отримане фото зроблене через фільтр ЖС12 для обрізання синьої засвітки від лазера.

Фотографії були зроблені для встановлення частинок, що світяться – великі агломерати чи маленькі.

З отриманих зображень можна зробити висновок, що світяться всі – і великі агломерати, і малі (до 10 мкм) частинки. Яскравість і колір світіння не залежать від розміру. Квантова ефективність люмінесценції висока, бо їх легко видно в мікроскоп.



*Рис.3.12. а) Люмінесцентне зображення частинок Ag-In-Se₃ під оптичним мікроскопом;
б) та в) окремі кластери*

ВИСНОВКИ

Відповідно до поставленої задачі було розроблено простий «зелений» синтез частинок Ag-In-Se без використання високих температур та тисків, й шкідливих компонентів. На основі запропонованої процедури синтезу було отримано два типи частинок Ag-In-Se з різним співвідношенням In:Ag. Досліджено та проаналізовано спектри поглинання та люмінесценції цих зразків.

Аналіз спектрів поглинання зразка Ag-In-Se1 дозволив визначити ширину забороненої зони відповідного зразка – 3 eV, що суттєво більше за ширину забороненої зони об'ємного кристалічного матеріалу AgInSe₂ (1,24 eV). Спектр поглинання для другого зразка – Ag-In-Se3 – визначити наразі складно.

З отриманих спектрів люмінесценції видно зсув краю люмінесценції в короткохвильовий бік при збільшенні відносного вмісту індію. Положення смуг люмінесценції отриманих частинок відповідно до співвідношення In:Ag: Ag-In-Se1 люмінесціює в темно-червоній області (741 нм), Ag-In-Se3 – у червоній області (680 нм).

Для зразка Ag-In-Se1 спостерігається великий зсув Стокса люмінесценції. Він пояснюється втратою частини енергії у вигляді тепла (фононів) перед випромінюванням фотона. Стоксів зсув для цього зразка відповідає 1,33 eV.

Було зроблено розклад спектральної смуги випромінювання на гаусові компоненти для всіх зразків, який детально інтерпретувати складно, тому для подальшого дослідження варто виміряти кінетику загасання люмінесценції зразків. Було досліджено питання стосовно світіння великих та малих агломератів зразків. На прикладі зразка Ag-In-Se3 показано, що світяться всі агломерати (більші за приблизно 10 мкм).

Отримані результати відкривають шляхи до застосування наночастинок з врахуванням їхніх унікальних спектральних характеристик. Майбутні дослідження в цьому напрямку можуть надати більше інформації про їхні оптичні властивості та, відповідно, привести до застосування цих наночастинок у сценаріях реального світу, наприклад, у біомедичних зображеннях або

оптоелектронних пристроях, потенційно революціонізуючи ці галузі за допомогою передових наноматеріалів з оптимізованою ефективністю.

АПРОБАЦІЯ

Результати досліджень, отримані в ході виконання дипломної роботи, були представлені як доповідь на конференції та опубліковані як друковані матеріали.

Nikolaenko A., Dmytruk A., Karlash A. «GREEN» SYNTHESIS OF Ag-In-Se PARTICLES AND THEIR OPTICAL PROPERTIES. XXIV International Young Scientists Conference on Applied Physics, May 21-24, 2024, Kyiv, Ukraine.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. N. Karunagaran, P. Ramasamy, Synthesis, growth and characterization of AgInSe₂ single crystals, Journal of Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 40, 2015, 591-595, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.040>
2. Dawei Deng, Lingzhi Qua and Yueging Gu, Near-infrared broadly emissive AgInSe₂/ZnS quantum dots for biomedical optical imaging, Journal of Materials Chemistry C, Volume 2, 2014, 7077-7085, DOI: 10.1039/c4tc01147c
3. Mounir Ait Aouaj, Raquel Diaz, Fouzia Cherkaoui El Moursli, Arturo Tiburcio-Silver, Mohammed Abd-Lefdil. AgInSe₂ thin films prepared by electrodeposition process, International Journal of Materials Science and Applications, Volume 4, 2015, 35.
4. Pei-Ni Li, Anil V. Ghule, Jia-Yaw Chang, Direct aqueous synthesis of quantum dots for high-performance AgInSe₂ quantum-dot-sensitized solar cell, Journal of Power Sources, Volume 354, 2017, 100-107, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.040>
5. Liping Luo, Heng Huang, Pengyu Feng, Congyi Pan, Fantai Kong, Lanlan Zhai, Air-stable synthesis of near-infrared AgInSe₂ quantum dots for sensitized solar cells, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 626, 2021, 127071, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127071>
6. С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій, А.М. Бойчук, Напівпровідникові квантові точки як матеріали для лазерів на їх основі, ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА Т. 19, № 2, 2018, 179-185 DOI: 10.15330/pcss.19.2.179-185
7. Debora Berti, Gerardo Palazzo, Colloidal Foundations of Nanoscience, Kimberly Hamad-Schifferli, CHAPTER 2 Stability of Dispersions and Interactions in Nanostructured Fluids, Department of Mechanical

- Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 02139, 2014, 33-46
8. A. K. Tyagi Raghmani S. Ningthoujam, Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials Volume-I: Techniques and Fundamentals, Indian Institute of Metals Series, 2021, 79-81, 383-386
 9. Xiong, W.-W.; Yang, G.-H.; Wu, X.-C.; Zhu, J.-J. Microwave-assisted synthesis of highly luminescent AgInS₂/ZnS nanocrystals for dynamic intracellular Cu(II) detection, Journal of Materials Chemistry B, Volume 1, 2013, 4160–4166.
 10. М.Г. Мізілевська В.О. Коцюбинський, О.Х. Тадеуш, В.М. Сачко, О.Ю. Оренчук Гідротермальний синтез нанодисперсного діоксиду титану (огляд), ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА Т. 17, № 1, 2016, 98-107 DOI: 10.15330/pcss.17.1.98-107
 11. Xiaobo Hua, Ting Chena, Yanqiao Xua, Minghui Wangc, Weihui Jianga, Wan Jiang Hydrothermal synthesis of bright and stable AgInS₂ quantum dots with tunable visible emission, J. Luminesc. 2018, 200, 189-195, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.025>
 12. Shengjie Peng, Shaoyan Zhang, Subodh G. Mhaisalkara and Seeram Ramakrishna, Synthesis of AgInS₂ nanocrystal ink and its photoelectrical application, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 2012, 8523–8529, DOI: 10.1039/c2cp40848a
 13. Zhongping Liu a,b , Xuemei Yang a,b , Zhi Wang, Hongxue Qi, Lanxiang Ji, Xiaodong Li, Chunyan Ma, Zhihua Deng, Jianguo Deng, Shape-controlled synthesis of water-soluble AgInSe₂ nanocrystals by a convenient solvothermal approach, Materials Letters, Volume 161, 2015, 442-446, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.005>
 14. Mohamed Henini, Alka Lohani, Sumit Durgapal, Pierfrancesco Morganti, Quantum Materials, Devices, and Applications, CHAPTER 9 Quantum dots: an emerging implication of nanotechnology in cancer diagnosis and therapy,

2023, Pages 246-250, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820566-2.00008-9>

15. Shubhanshu Agarwal, Kyle Weideman, David Rokke, Kiruba Catherine Vincent, Dmitry Zemlvanov and Rakesh Agrawal, Enhancing the optoelectronic properties of solution-processed AgInSe₂ thin films for application in photovoltaics, Journal of Materials Chemistry C, 1, 2023, 325-336, DOI: <https://doi.org/10.1039/D3TC03540A>
16. Nadica D. Abazovic, Mirjana I. Comor, Miodrag N. Mitric, Emanuela Piscopiello, Tamara Radetic, Ivana A. Jankovic, Jovan M. Nedeljkovic, Ligand mediated synthesis of AgInSe₂ nanoparticles with tetragonal/orthorhombic crystal phases, J Nanopart Res, 2012, 14:810, DOI 10.1007/s11051-012-0810-z
17. Stroyuk, Oleksandr & Raievska, Oleksandra & Spranger, Felix & Selyshchev, Oleksandr & Dzhagan, Volodymyr & Schulze, Steffen & Zahn, Dietrich & Eychmüller, Alexander. (2018). Origin and Dynamics of Highly-Efficient Broadband Photoluminescence of Aqueous Glutathione-Capped Size-Selected Ag-In-S Quantum Dots. J. Phys. Chem. C, 25, 2018, 122, 13648–13658, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00106.