

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»  
Институт химии

Кафедра общей и неорганической химии  
наименование кафедры

**Квантовые точки: синтез, модификация и применение**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Чепнян Асмик Арутюновны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

Тепл

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

Дерт

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

## **Введение**

Квантовые точки (КТ) – полупроводниковые нанокристаллы, обладающие уникальными оптическими свойствами, позволяющие использовать их в различных областях науки и промышленности [1].

Ввиду широкого диапазона применения КТ в качестве флуоресцентных меток и отсутствия универсальных люминесцентных наночастиц, возникает необходимость подбора оптимальных условий модификации КТ, применимых для решения конкретных задач.

Гидрофилизация методом покрытия амфифильным полимером, является высокоэффективным вариантом модификации КТ, в процессе которого не происходит удаления гидрофобных лигандов с поверхности КТ, благодаря чему поверхность КТ не повреждается, и КВ люминесценции уменьшается незначительно. Метод покрытия наночастиц амфифильными молекулами недорогостоящий и легко воспроизводим.

Научной новизной настоящей работы является изучение влияния количества амфифильного полимера, взятого для придания гидрофильных свойств сплавным квантовым точкам. В ходе исследования получены высоко люминесцентные КТ сплавного типа, связанные с полимером в различных мольных соотношениях и установлен оптимальный объем, необходимый для гидрофилизации НЧ.

Целью данного исследования является разработка методики гидрофилизации КТ сплавного типа амфифильным полимером с сохранением максимально возможного значения КВ для данной системы.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- Установить оптимальные условия гидрофилизации методом покрытия амфифильным полимером.
- Снизить погрешность определения КВ относительным методом для КТ сплавного типа посредством очистки водного коллоида от избытка полимера.

### **Объем и структура работы:**

Выпускная квалификационная работа содержит введение, определения, перечень условных обозначений, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты эксперимента и их обсуждение, технику безопасности, заключение и список используемых источников. Работа изложена на 40 страницах, содержит 5 таблиц и 12 иллюстраций.

### **Основное содержание работы:**

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору, в котором описываются квантовые точки структуры ядро–оболочка и их свойства, а также синтез, модификация и применение.

Описаны квантовые точки структуры ядро-оболочка состава CdZnSeS/ZnS, представляющие интерес ввиду высоких значений квантового выхода получаемых нанокристаллов. Лучшая эффективность фотолюминесценции для КТ состава CdSe может быть более 50% при длине волны выше 520 нм. Однако для сильно несовпадающих структур ядро-оболочка деформация поверхности становится сильнее с увеличением толщины оболочки, и в конечном итоге, ухудшаются оптические свойства квантовых точек [2]. Получение полупроводника с желаемыми опто-электрическими свойствами достигается сплавлением легирующей примеси и изготовлением тройных и четвертичных сплавов [3]. Изменяя ширину запрещенной зоны, варьируя формой и размером кристалла, синтезировали люминесцентные квантовые точки с заданной длиной волны максимума люминесценции [4].

Был описан высокотемпературный синтез квантовых точек в высококипящем растворителе в инертной атмосфере [5], в процессе которого важнейшим аспектом является выбор стабилизирующего лиганда, от которого зависит размер, форма, физико-химические, а также люминесцентные свойства. Изменение состава также способствует изменению физических и оптических свойств [6]. Важнейшей общей чертой квантовых точек на основе твердых растворов является их размер, благодаря которому, они устойчивы к

несоответствиям внутри монокристаллической структуры различного состава, что позволяет нам контролировать изменение состава сплава [7].

Описаны преимущества квантовых точек перед органическими красителями и флуоресцентными белками [8], первые из основных способов модификации квантовых точек для придания им гидрофильных свойств – замена лигандов и покрытие амфифильным полимером [9]. Были изучены применяемые лиганды [10] и недостатки метода лигандного обмена [11]. Описан способ получения амфифильного полимера [12], [13] и процесс покрытия квантовых точек (КТ) амфифильным полимером [14]. Гидрофобные алкильные цепи поли(малеинового ангидрида-*чер*-1-октадецен) (ПМАО) интеркалируют с поверхностно-активным покрытием КТ и кольца ангидрида располагаются на поверхности КТ, а концевые группы полиэфирамина – Джеффамин M1000 открывают кольца и связывают отдельные полимерные цепи [15].

Квантовые точки демонстрируют большие перспективы в качестве меток для визуализации в биологических системах благодаря их впечатляющей фотостабильности, которая обеспечивает длительное наблюдение биомолекул [16], [17], [18], [19], а также предоставляют возможности расширить полезность юниодиагностических анализов в клинике [20].

Во второй главе приведены используемое оборудование и реактивы, описаны методики проведения синтеза квантовых точек на основе твердых растворов (сплавные) состава CdZnSeS/ZnS, модификации сплавных квантовых точек, а также был проведен расчет квантового выхода.

Высокотемпературный металлорганический синтез КТ был проведен в следующей последовательности: синтез прекурсоров Se и S путем их растворения с триоктилфосфином (ТОФ) и дальнейшим разбавлением октадециеном (ОДЕ); синтез квантовых точек сплавного типа осуществляли добавлением олеиновой кислоты и ОДЕ к навескам ацетата кадмия и ацетата цинка и последующим выдерживанием смеси в течение 40 минут при 150°C, а затем при 310°C впрыскивали смеси прекурсоров в соотношении 1:1,

формирование ядра происходило в течение 5 минут; покрытие ядер оболочкой ZnS осуществлялось введением суспензии из стеарата цинка, ОДЕ и триоктилфосфин сульфида в реакционную смесь при 310°C.

Для дальнейшей модификации КТ был проведен синтез полимера ПМАО-Джеффамин М1000, путем смешивания полимеров поли(малеиновый ангидрид-*чер*-1-октадецен) (ПМАО) и О-(2-аминопропил)-О'-(2-метоксиэтил) полипропиленгликоль (Джеффамин М1000).

Непосредственное смешивание проводили добавлением синтезированных КТ, растворенных в хлороформе к полимеру, растворенному в хлороформе в различных мольных соотношениях Полимер:КТ (15:1, 40:1, 80:1). Гидрофилизация полученной смеси КТ-полимер проводили добавлением щелочи при перемешивании и удалением хлороформа из смеси.

Провели расчет квантового выхода относительным методом путем сравнения спектральных характеристик полученных образцов со спектральными характеристиками эталона.

В третьей главе выпускной квалификационной работы описаны результаты проведенного эксперимента: были получены сплавные квантовые точки зеленого цвета состава CdZnSeS/ZnS, которые в дальнейшем были модифицированы полимером ПМАО-Джеффамин М1000 и показали удовлетворительный результат по выходу гидрофильных КТ; получены оптимальные мольные соотношения полимер:КТ для проведения модификации; для растворов КТ-полимер, исходных КТ и полимера регистрировались спектры поглощения ( рисунок 1) и рассчитывалась интегральная интенсивность, исходя из чего были получены значения относительного квантового выхода для каждого образца, приведенные в таблице 1.

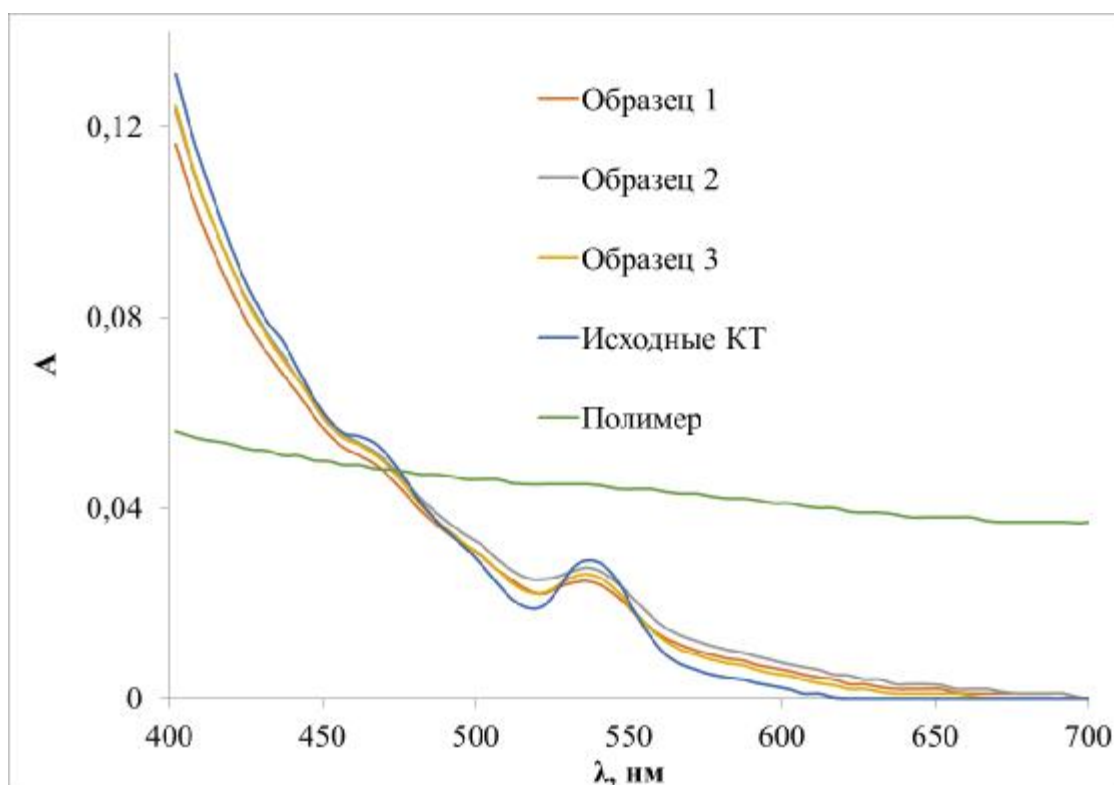


Рисунок 1 - Спектры поглощения растворов сплавных КТ, образцов КТ – полимер и самого полимера

Таблица 1 - Данные для расчета и рассчитанные значения КВ.

Образец	Оптическая плотность	Интегральная интенсивность	КВ, %
Краситель (кумарин)	0,055	37501	66
Исходные КТ	0,055	39591	67
№1	0,052	15879	28
№2	0,054	9181	18
№3	0,054	21766	38

Существовала погрешность расчета квантового выхода относительным методом, обусловленная наличием избытка полимера, способного к рассеиванию падающего света [21]. Снижение погрешности осуществляли посредством очистки водного коллоида от избытка полимера. После чего

регистрировались спектры поглощения (рисунок 2) и рассчитывался квантовый выход (таблица 2).

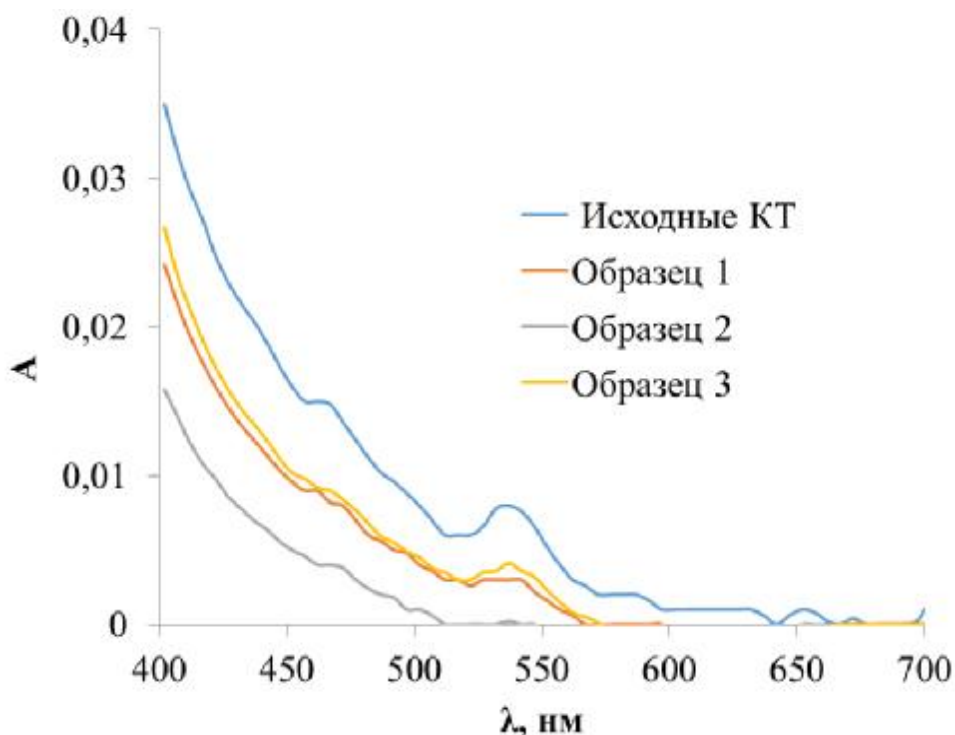


Рисунок 2 - Спектры поглощения растворов сплавных КТ, образцов КТ-полимер, прошедших цикл очистки и самого полимера

Таблица 2 - Данные для расчета и рассчитанные значения КВ образцов после очистки.

Образец	Оптическая плотность	Интегральная интенсивность	КВ, %
Краситель (кумарин)	0,055	37501	66
Исходные КТ	0,046	24823	67
№1	0,034	11575	43
№2	0,023	10318	56
№3	0,039	18129	59

## **Заключение**

1. Подобраны оптимальные объемы КТ и полимера для гидрофизации КТ (0,1 и 0,12 мл соответственно).
2. Разработана методика гидрофизации КТ сплавного типа амфифильным полимером с сохранением максимально возможного значения КВ (59 %) для данной системы.
3. Снижена погрешность определения КВ относительным методом для КТ сплавного типа посредством очистки водного коллоида от избытка полимера (КВ образцов до очистки занижен ~ в 2 раза).



## Список используемых источников

- 1 Васильев, Р. Б. Квантовые точки: синтез, свойства, применение : методическое пособие / Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин - М. : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 34 с.
- 2 Composition-Tunable  $Zn_xCd_{1-x}Se$  Nanocrystals with High Luminescence and Stability / X. Zhong [et al.] // JACS ARTIKLES. 2003, Vol. 125, P. 8589 – 8594.
- 3 Review on the Materials Properties and Photoelectrochemical (PEC) Solar Cells of  $CdSe$ ,  $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ,  $Cd_{1-x}In_xSe$ , Thin Films / S. Rani [et al.] // Materials Science Forum. 2015, Vol. 832, P. 1-27.
- 4 Олейников, В.А. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине / В. А. Олейников, А. В. Суханова, И. Р. Набиев // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 1. - С. 160 – 173.
- 5 Гофтман, В. В. Изменение флуоресцентных свойств квантовых точек в процессе силанизации / В. В. Гофтман, А. М. Вострикова, И. Ю. Горячева // Известия Сарат. ун-та. Новая серия. Серия Физика. - 2015. – Т. 15, № 1. - С. 32 – 35.
- 6 Homogeneously Alloyed  $CdS_xSe_{1-x}$  Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Composition/Size-Dependent Band Gap / L. A. Swafford [et al.] // JACS ARTIKLES. 2006, Vol. 128, P. 12299 – 12306.
- 7 Alloyed  $Zn_xCd_{1-x}S$  Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width / X. Zhong [et al.] // JACS ARTIKLES. 2003, Vol. 125, P. 13559 – 13563.
- 8 *In vivo* molecular and cellular imaging with quantum dots / X. Gao [et al.] // Current Opinion in Biotechnology. 2005, Vol. 16, P. 63 -72.
- 9 Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing / I. L. Medintz [et al.] // Nature Materials. 2005, Vol. 4, P. 435 – 446.
- 10 The Preparation of Colloidally Stable, Water-Soluble, Biocompatible, Semiconductor Nanocrystals with a Small Hydrodynamic Diameter / E. E. Lees [et al.] // ASC NANO. 2009, Vol. 3, P. 1121 – 1128.
- 11 B. Blackman, D. Battaglia, X. Peng. Bright and Water-Soluble Near IR-Emitting  $CdSe/CdTe/ZnSe$  Type-II/Type-I Nanocrystals, Tuning the Efficiency and Stability by Growth // CHEMISTRY MATERIALS. 2008, Vol. 20, P. 4847 – 4853.
- 12 Сперанская, Е. С. Синтез гидрофобных и гидрофильных квантовых точек ядро – оболочка / Е. С. Сперанская, В. В. Гофтман, А. О. Дмитриенко, В. П. Дмитриенко, Т. А. Акмаева, Д. В. Потапкин, И. Ю. Горячева// Известия Сарат. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. - 2012. – Т. 12, № 4. - С. 3 – 10.
- 13 Influence of electric field on the properties of the polymer stabilized luminescent quantum dots in aqueous solutions / I. S. Zharkova [et al.] // Journal of Luminescence. 2016, Vol. 176, P. 65 – 70.
- 14 Polymer-coated fluorescent  $CdSe$ -based quantum dots for application in immunoassay / E. S. Speranskaya [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. 2014, Vol. 53, P. 225 – 231.

- 15 Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals / T. Pellegrino [et al.] // NANO LETTERS. 2004, Vol. 4, P.703 – 707.
- 16 Quantum Dots — Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems / J. Drbohlavova [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* 2009, Vol. 10, P. 656 – 673.
- 17 Multifunctional Polymer Ligand Interface CdZnSeS/ZnS Quantum Dot/Cy3-Labeled Protein Pairs as Sensitive FRET Sensors / X. Y. Yang [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, Vol. 8, P. 35021 – 35032.
- 18 L. Aagaard, J. J. Rossi. RNAi therapeutics: Principles, prospects and challenges // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2007, Vol. 59, P. 75 – 86.
- 19 Johnson, I. Fluorescent probes for living cells // *The Histochemical Journal*. 1998, Vol. 30, P. 123 — 140.
- 20 Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications / Kairdolf, B. A. [et al.] // *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2013, Vol. 6, P. 143–162
- 21 Гельфман, М. И. Коллоидная химия: учебник для вузов / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – 2-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2004. – 336 с.

