

Министерство образования и науки РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**Синтез и очистка люминесцентных квантовых точек
структуры $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$**

**АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
БАКАЛАВРА**

студентки 4 курса Института химии СГУ
направления 04.03.01 – Химия
Института химии
Петровой Полины Сергеевны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.



Н.А. Бурмистрова

Зав. кафедрой

член – корр. РАЕН

доктор хим. наук, профессор



С.П. Муштакова

Саратов 2016

Общая характеристика работы. Современные нанотехнологии, в которых существенное место занимают полупроводниковые флуоресцентные нанокристаллы – квантовые точки (КТ), находят широкое применение в фундаментальных и прикладных областях исследования.

Как физический объект квантовые точки известны довольно давно, являясь одной из интенсивно развиваемых сегодня форм гетероструктур. Причиной стремительного проникновения полупроводниковых нанокристаллов в разнообразные области науки и технологии являются их уникальные оптические характеристики. Так как квантовые точки биосовместимы, учёные используют их в качестве альтернативы флуоресцентным красителям, чтобы метить и отслеживать клеточные компоненты. До последнего времени в качестве биометок исследовали нанокристаллы и гетероструктуры на основе соединений кадмия, таких как CdSe и CdTe, однако, использование таких соединений в живых организмах сильно ограничено их токсичностью. Квантовые точки на основе соединений индия, гораздо менее токсичны по сравнению с ионными соединениями A_2B_6 за счет значительно более прочной ковалентной связи. Примером такого полупроводника является $CuInS_2$ (CIS), нанокристаллы которого фотолюминесцирует в диапазоне от 600 до 850 нм.

Актуальность работы. Данная работа направлена на получение индиевых квантовых точек, что является крайне актуальной проблемой современной химии и биомедицины в России и за рубежом для анализа, диагностики и визуализации определенных тканей или раковых опухолей в живых организмах.

Целью работы - является определение оптимальных параметров синтеза люминесцентных квантовых точек структуры $CuInS_2/ZnS$.

Для реализации поставленной цели необходимо решение следующих **задач:**

- изучение данных литературы о методах синтеза квантовых точек;

- синтез квантовых точек структуры $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$;
- исследование химических и физических свойств полученных КТ.

Объем и структура работы. Работа состоит из списка условных сокращений, введения, трех глав: обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждения, заключения, списка правил по технике безопасности и списка литературы. Работа изложена на 44 страницах, содержит 28 рисунков, список литературы из 56 наименований.

Основное содержание работы. В обзоре литературы (глава 1) рассмотрены уникальные химические и физические свойства квантовых точек:

- Высокая фотостабильность. КТ проявляют высокую фотостабильность, что позволяет многократно увеличивать мощность возбуждаемого излучения и длительно наблюдать за поведением флуоресцентной метки в реальном времени [1,2]. Стабильность органического флуорофора родамина 6Ж, традиционно применяемого в качестве люминесцентной метки. На сегодняшний день опубликовано много работ, показывающих преимущества применения КТ в качестве меток в молекулярной биологии по сравнению с органическими красителями [3].

- Широкий спектр поглощения, что позволяет возбуждать электроны нанокристаллов различных цветов, одним источником возбуждения [4].

- Симметричный и узкий пик флуоресценции. Пик флуоресценции КТ симметричен, ширина пика флуоресценции на полувысоте не превышает 30 нм [5].

- Высокая яркость флуоресценции. Стоит отметить, что полупроводниковые КТ уступают лучшим флуоресцентным меткам по значениям квантового выхода (КВ) флуоресценции (КВ может достигать 60% при комнатной температуре для коммерческих КТ), однако нанокристаллы превосходят их на несколько порядков в величинах сечения поглощения возбуждающего света [5]. В результате яркость свечения КТ оказывается

настолько высокой, что они оказываются детектируемыми как единичные объекты с помощью флуоресцентного микроскопа [6].

Дисульфид меди и индия CuInS_2 (CIS) является полупроводником с шириной запрещенной зоны $\Delta E_g = 1.53$ эВ, близкой к энергии максимума спектра излучения Солнца, который имеет большой коэффициент оптического поглощения и интенсивную излучательную рекомбинацию. Соединение CuInS_2 кристаллизуется в тетрагональной решетке типа халькопирита с параметрами кристаллической решетки $a = (0.55220 \pm 0.00013)$ нм, $c = (1.11320 \pm 0.00026)$ нм и температурой плавления 1363 К [7].

Область существования соединения CuInS_2 очень узкая и ограничивается для $\text{Cu}_x\text{In}_{1+x}\text{S}$ интервалом составов, где $0 < x < 0.05$ [8]. Электронная структура полупроводника формируется с участием атомов меди, приводя в результате к достаточно сложным зависимостям оптических свойств от качественного и количественного состава. В первую очередь, оптические свойства CuInS_2 зависят от отношения содержания катионов $N_{\text{Cu}}/N_{\text{In}}$, (N_{Cu} , N_{In} – относительные доли в соединении атомов меди и индия), т.е. от степени упорядочения атомов металлов в кристаллической решетке и наличия дефектов.

При комнатной температуре коэффициент диффузии атомов Cu в соединении CuInS_2 лежит в интервале $10^{-17} - 10^{-14}$ м²/с. Соединение на основе CuInS_2 в целом имеют хорошие характеристики, однако обнаружено, что из-за подвижности атомов Cu изменяются электрические свойства материала. С другой стороны, дополнительные атомы серы вызывают структурные дефекты, которые также играют важную роль в электрических свойствах и в стабилизации структуры кристалла.

До не давнего времени считалось, что фотолюминесценция квантовых точек состава CuInS_2 возникает из-за радиационной рекомбинации между электронами в квантовой области проводимости и поверхностных дефектов. Широкая область ФЛ $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ ядро-оболочка квантовых точек объясняется эмиссионным переходом электронов [9]. Область ширины

запрещенной зоны вещества I-III-VI₂ намного меньше по сравнению с шириной запрещенной зоны других квантовых структур. Кроме того, нанокристаллы (НК) CuInS₂, по прогнозам, люминесцировать в ближней инфракрасной (ИК) области [10].

В настоящее время активно прогрессирует изучение различных вариантов синтеза ядер CuInS₂ и их прекурсоров. Изучено несколько методов, таких как: инъекционные, гидротермальные и микроволновые вспомогательные методы [11]. Горячий инъекционный метод считается идеальным для изготовления точек в больших объемах, а так же для получения монодисперсных по размеру нанокристаллов. Однако, хоть и достигнут значительной подготовке, синтезе и изучении нанокристаллов CuInS₂, но до сих пор осталось еще много нерешенных вопросов.

Экспериментальная часть (глава 2) содержит методики синтеза КТ структуры CuInS₂/ZnS и изготовления прекурсоров для синтеза:

Все синтезы КТ и прекурсоров проводили в установке, где мягкий колбонагреватель подключали к термоконтроллеру. Температуру в колбе контролировали подключённой к термоконтроллеру гибкой термопарой. Все синтезы проводили в инертной атмосфере: при комнатной температуре колбу продували инертным газом (аргоном) через горло колбы, затем, при повышении температуры, создавали давление инертным газом через холодильник.

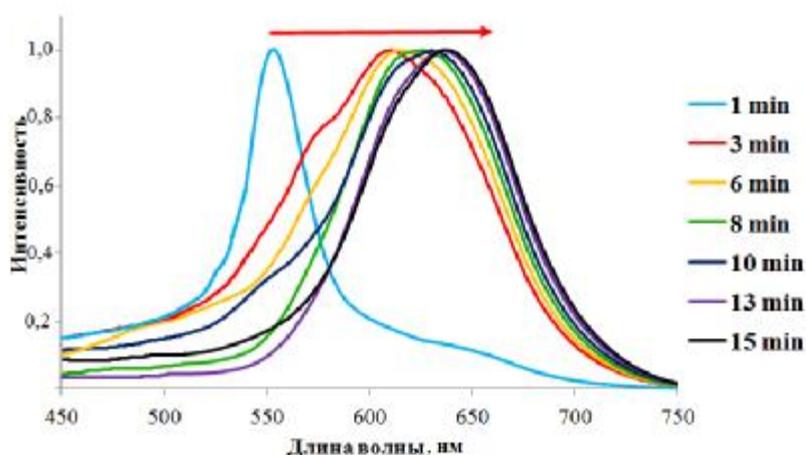
В трехгорлой колбе из термостойкого стекла перемешивается раствор при помощи магнитной мешалки. Вращение якоря осуществляется магнитной мешалкой, с помощью которой можно регулировать скорость вращения мешалки. Обратный холодильник обеспечивает конденсацию паров растворителя и реагентов и обратное возвращение их в колбу при испарении.

В главе 3 (Результаты и их обсуждения), были подробно изучены оптические свойства полученных квантовых точек.

Гидрофобные квантовые точки состава $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ были синтезированы в органическом растворителе, где додекантиол используется в качестве стабилизирующего лиганда и источника серы. Известно, что для стабилизации наночастиц необходимо уменьшить свободную энергию поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Для этого введением в дисперсионную среду и вводят дополнительный компонент – стабилизатор, который должен препятствовать росту крупных частиц, а также покрывать поверхность частиц, тем самым локализовать носители заряда внутри квантовой точки. В данной работе большой мольный избыток тиола обеспечивает хорошую коллоидную стабильность путем сплошного покрытия поверхностного лиганда.

Для синтеза ядер, ацетат индия (III) и йодид меди (I) использовались в начальном мольном соотношении $\text{In}:\text{Cu} = 4:1$. Ранее было продемонстрировано, что КТ с уменьшением количества Cu имеют более высокий квантовый выход, возможно, из-за повышенной концентрации свободной меди, которая выполняет функцию акцепторов в “донор-акцепторной паре”. Эта явление объясняется уменьшением энергии валентной зоны из-за гибридизации между Cu d - S- и p - орбиталей и дефицитом молекул In, что в конечном итоге приводит к расширению запрещенной зоны.

Эмиссионные свойства квантовых точек CIS проанализировали с помощью флуоресцентной спектроскопии.

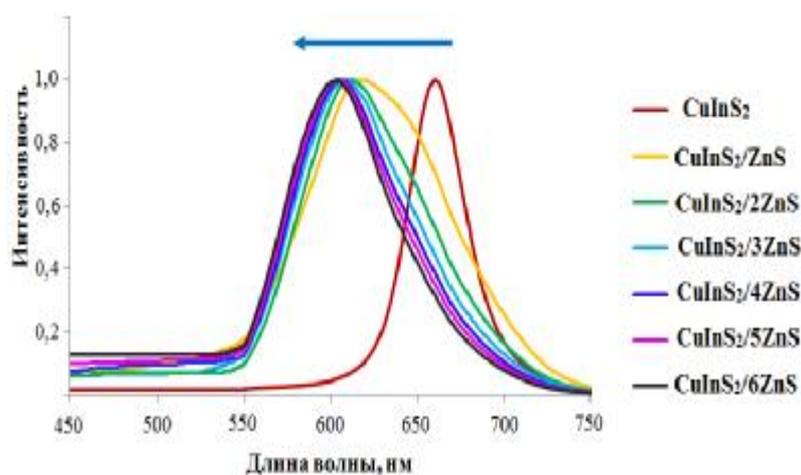


Спектры фотолюминесценции ядер CuInS_2

По мере созревания ядер происходит смещение максимумов длин волн люминесценции в длинноволновую область, причем в течение первых минут происходит значительный скачок в значениях, затем происходит постепенное увеличение, а после 12 минуты значения максимумов практически не изменяются.

Для повышения стабильности и квантового выхода фотолюминесценции, ранее полученные ядра были покрыты слоем полупроводниковой оболочки ZnS , которая пассивирует поверхностный реакционной смеси.

Во время формирования структуры ядро / оболочка образуется кристаллическая решетка между CIS и ZnS , которая минимизирует нагрузку между ядром и оболочкой. Как описано в экспериментальной части, проводили наращивание оболочек ZnS путем последовательного добавления прекурсоров цинка и серы к ядрам CIS при 80°C . Было добавлено 6 отдельных порций, где молярное количество Zn в каждом добавлении равно In . Таким образом, это позволило избежать зарождения нанокристаллов ZnS и оптимизировать свойства CIS/ ZnS КТ путем изменения количества присоединенного Zn .

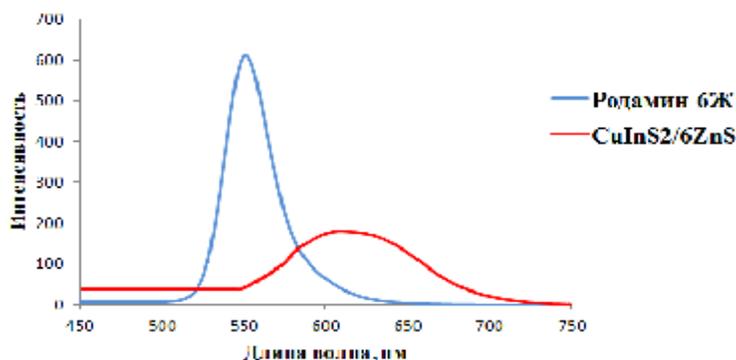


Спектры фотолюминесценции CuInS_2 и CIS/ ZnS после добавления прекурсора Zn

График зависимости показывает, что после первой добавленной порции ZnS , пик флуоресценции значительно сдвигается в коротковолновую

область ($\Delta\lambda = 45$ нм). Последующие порции прекурсоров оболочек не оказывают столь значительный сдвиг, как при первом добавлении. Значительные сдвиги максимумов флуоресценции пиков в коротковолновую область ранее сообщались в других научно-исследовательских материалах. Возможно, это объясняется началом частичного катионного обмена, в результате чего Zn^{2+} заменяет In^{3+} и Cu^+ . Валентной зоны и зоны проводимости сформированы CIS/ ZnS между одной из оболочек ZnS и $CuInS_2$, поэтому формирование сплава приведет к увеличению запрещенной зоны флуоресцентного ядра, а спектры флуоресценции в коротковолновый диапазон волн.

В данной работе для оценки квантового выхода люминесценции полученных квантовых был использован органический краситель родамин 6G (КВ=95% при $\lambda_{возб.}=488$ нм, растворитель – этанол).



Спектры люминесценции КТ и красителя

Расчет относительного КВ люминесценции относительно органического красителя родамин 6G:

Заключение

1) Проанализирована литература, посвященная описанию свойств и методов синтеза квантовых точек различного состава. Выявлены основные оптические свойства КТ преимущества и недостатки КТ структуры $CuInS_2/ZnS$.

2) Осуществлен синтез квантовых точек структуры $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$. Показано, что по мере созревания ядер происходит смещение максимумов длин волн люминесценции в длинноволновую область спектра, а при наращивании оболочек - в коротковолновую область спектра. Полученные квантовые структуры имели максимальную длину волны люминесценции 613 нм и относительны квантовый выход 31%.

3) Определены оптимальные условия и параметры проведения синтеза, такие как температура и время синтеза ядер, количество оболочек ZnS , молярное соотношение реагентов.

Библиография

- 1) В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.Р. Набиев. Флуоресцентные полупроводниковые кристаллы в биологии и медицине // Российские нанотехнологии, 2007. Т.2. №1-2, с.160-173
- 2) R. Gill, M. Zayats, I. Willner. Semiconductor quantum dots for bioanalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 7602-7625.
- 3) J.K. Jaiswal, H. Mattoussi, M.J. Matthew, S.M. Simon. Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates // *Nat. Biotechnol.* 2003. V. 21. P. 47-51
- 4) W.C. Chan, D.J. Maxwell, X. Gao, R.E. Bailey, M. Han, S. Nie. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2002. V. 13. P. 40-46
- 5) J. Drbohlavova, V. Adam, R. Kizek, J. Hubalek. Quantum dots – characterization, preparation and usage in biological systems // *Int. J. Mol. Sci.* 2009. V. 10. P. 656-673
- 6) M. Friedricha, R. Nozadzea, Q. Gana, M. Zelman-Femiaka, V. Ermolayeva, T.U. Wagnerb, G.S. Harms. Detection of single quantumdots in model organisms with sheet illumination microscopy // *Biochemical and Biophysical Research Communications.* 2009. V. 390. P. 722–727.

- 7) Cassette, E.; Pons, T.; Bouet, C.; Helle, M.; Bezdetnaya, L.; Marchal, F.; Dubertret, B. Synthesis and Characterization of NearInfrared Cu–In–Se/ZnS Core/Shell Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chem. Mater.* 2010, 22, 6117–6124.
- 8) Zhang, J.; Xie, R. G.; Yang, W. S. A Simple Route for Highly Luminescent Quaternary Cu–Zn–In–S Nanocrystal Emitters. *Chem. Mater.* 2011, 23, 3357–3361.
- 9) Xie, R. G.; Rutherford, M.; Peng, X. G. Formation of High-Quality I–III–VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 5691–5697.
- 10) Chen, B. K.; Zhong, H. Z.; Zou, B. S. I–III–VI Semiconductor Nanocrystals. *Prog. Chem.* 2011, 23, 2276–2286.
- 11) Мошников В. А. От лазерной оптической микроскопии до флуоресцентной микроскопии высокого разрешения. Коллоидные квантовые точки — биомаркеры в поисковых научных исследованиях / Мошников В. А., Александрова О. А., Дробинцева А. О., Кветной И. М., Крылова Ю. С., Мазинг Д. С., Матюшкин Л. Б., Мусихин С. Ф., Полякова В. О., Рыжов О. А. // *Биотехносфера*, 2014, Вып.36. № 6. С.16-30.