

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**СИЛАНИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА  
ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента IV курса 411 группы  
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Дрозда Даниила Дмитриевича

Научный руководитель

профессор, д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Н. А. Бурмистрова

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Д. Г. Черкасов

Саратов 2017

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы.** Квантовые точки (КТ) – люминесцентные полупроводниковые нанокристаллы, в последнее время находят все больше путей применения в различных областях науки и техники. Многообразие сферы применения КТ обуславливает невозможность создания универсальных люминесцентных наночастиц. Возникает необходимость модификации КТ таким образом, чтобы полученные структуры отвечали ряду требований, соответствующих каждой конкретной задаче.

КТ структуры ядро/оболочка состава CdZnSeS/ZnS представляют интерес ввиду высоких значений квантовых выходов получаемых нанокристаллов, а так же простоты и воспроизводимости синтеза. КТ данной структуры с длиной волны максимума люминесценции около 525 нм применимы в качестве люминесцентных меток в иммунохимических методах анализа, а так же в системах Ферстеровского резонансного переноса энергии т.к. 525 нм соответствует области поглощения коллоидного золота, которое является популярным тушителем люминесценции.

Силанизация является наиболее перспективным способом не только придания поверхности КТ гидрофильных свойств, но и функциональной активности, необходимой для использования их в ряде иммунохимических методов анализа. Оболочка диоксида кремния является оптически прозрачной и химически инертной, что позволяет добиться высоких показателей коллоидной стабильности без значимых изменений оптических характеристик.

Метод обратной микроэмульсии позволяет покрывать наночастицы равномерной сферической оболочкой диоксида кремния с контролируемой толщиной. Размер и качество покрытия зависит от структуры используемых ПАВ, органических растворителей и свойств поверхности самих наночастиц, а так же от соотношения реагентов.

В процессе силанизации КТ данного состава было обнаружено значительное снижение интенсивности люминесценции. Так же, в ряде работ упоминается частичная или полная потеря люминесценции КТ при попытке покрытия их оболочкой диоксида кремния.

**Научная новизна** представленной работы заключается в рассмотрении негативных факторов, влияющих на интенсивность люминесценции в коллоидных растворах квантовых точек в процессе силанизации методом обратной микроэмульсии.

**Практическая значимость.** В ходе исследования была создана методика покрытия КТ структуры CdZnSeS/ZnS оболочкой диоксида кремния, позволяющая сохранить достаточную для визуального детектирования интенсивность люминесценции, а так же рассмотрен ряд факторов, влияющих на процесс силанизации и свойства получаемых частиц.

**Цель настоящего исследования** является создание люминесцентной метки, покрытой оболочкой диоксида кремния, с сохранением достаточной интенсивности люминесценции для использования в ряде методов иммунохимического анализа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- установить причину потери люминесценции КТ при силанизации.
- модифицировать КТ или методику силанизации таки образом, чтобы снизить или устранить отрицательное влияние на интенсивность люминесценции.
- установить оптимальные условия силанизации для КТ структуры CdZnSeS/ZnS.
- установить свойства полученных наночастиц и сделать вывод об их пригодности для использования в условиях, поставленных в цели исследования.

**Структура и объем работы.** Работа состоит из введения, трёх глав, семи разделов, заключения, библиографического списка, состоящего из 25 наименований. Работа изложена на 41 листе, включает 4 таблицы и 13 рисунков.

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, изложена новизна, сформулированы цель и задачи работы.

**В первом разделе первой главы** представлен обзор литературы по классификации и уникальным свойствам квантовых точек.

**Во втором разделе** рассмотрены особенности КТ состава CdZnSeS/ZnS.

**В третьем разделе** описаны основные принципы гидрофиллизации КТ, особенности силанизации и метода обратной микроэмульсии, а так же критерии выбора компонентов силанизирующей смеси.

**Вторая глава** содержит подробную информацию о методах и средствах, использованных в ходе исследования.

**Третья глава** посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению.

### **Основное содержание работы**

Рассмотрены классификация КТ, их структура и свойства. Квантовые точки представляют собой наноразмерные кристаллы из полупроводниковых материалов - халькогенидов металлов  $A^{II}B^{VI}$  или  $A^{IV}B^{V}$ . Размер экситона Бора для данных полупроводников больше физического размера кристалла. Размеры нанокристаллов варьируются от 2 до 20 нм. Люминесценция КТ возникает в результате уширения запрещенной зоны полупроводника в малых кристаллах, по сравнению с объемным материалом (Рис.1). В кристалле возникают пространственные ограничения для электрона и дырки по всем трем измерениям, а разрешенные энергетические состояния приобретают дискретные значения. Положение энергетических уровней в КТ зависит от ширины и положения запрещенной зоны в полупроводниковом материале, из которого состоит нанокристалл. Каждый полупроводниковый материал имеет собственную характеристичную ширину запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны способна изменяться, в зависимости от формы и размера кристалла, что позволяет синтезировать КТ с заданной длиной волны максимума люминесценции, подбирая соответствующие композиции полупроводников и размер частицы. Зависимость расстояния между

энергетическими уровнями в КТ от ее размера можно выразить по формуле

$\hbar^2/(2md^2)$ , где  $d$  – размер нанокристалла.

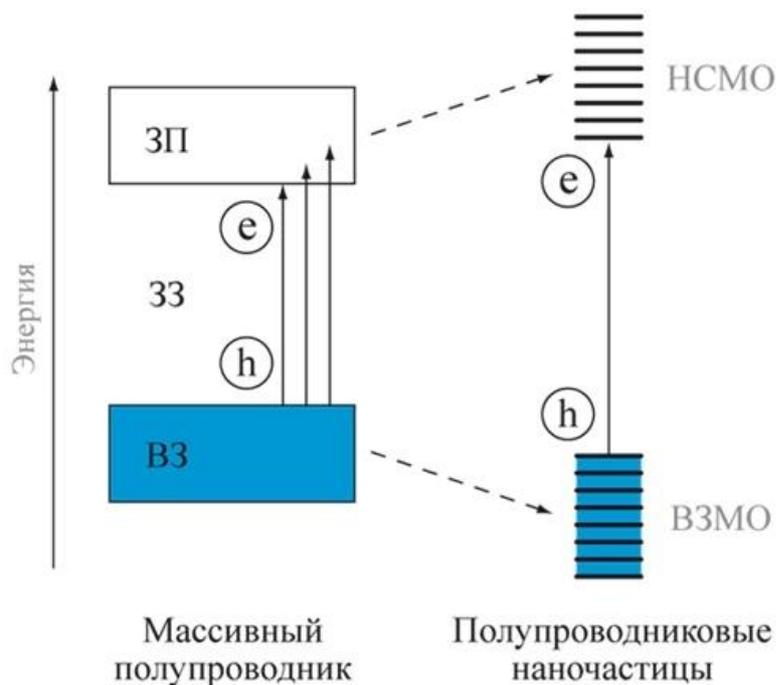


Рисунок 1 - Энергетическая диаграмма увеличения ширины запрещенной зоны при переходе от массивного полупроводника к полупроводниковым наночастицам.

### **Квантовые точки состава CdZnSeS**

КТ состава CdZnSeS – многокомпонентные наночастицы, получаемые методом высокотемпературного синтеза в высококипящем органическом растворителе. Данное сочетание полупроводников позволяет создавать люминесцентные нанокристаллы с длиной волны максимума эмиссии в пределах от 480 до 570 нм. Получаемые КТ обладают квантовым выходом порядка 60-70% и узким симметричным пиком люминесценции. Они имеют кубическую кристаллическую структуру (типа сфалерит). При покрытии ядра состава CdZnSeS оболочкой сульфида цинка в спектре люминесценции

наблюдается голубой сдвиг в пределах 20 нм и незначительное снижение квантового выхода (до 5%), причем величина сдвига и потери КВ зависят от толщины наращиваемой оболочки.

### **Основные методы гидрофиллизации КТ**

Для получения водного коллоида КТ существует два основных подхода: синтез непосредственно в водной фазе и высокотемпературный синтез в органической фазе с последующей гидрофиллизацией. КТ, полученные в водной фазе, значительно уступают по величине квантового выхода, т.к. имеют большое число дефектов на поверхности кристалла, а также менее стабильны при длительном хранении, в силу того, что тиольные группы лигандов, стабилизирующих КТ в водном растворе легко окисляются до дисульфидных.

Наиболее распространенными методами гидрофиллизации КТ являются замена лигандов и метод покрытия амфифильными молекулами. Покрытие КТ амфифильными молекулами позволяет сохранить исходный лигандный слой. В основе метода покрытия амфифильными молекулами лежит принцип электростатического взаимодействия. Данный процесс является равновесным, что накладывает определенные ограничения на степень чистоты конечного раствора и коллоидную стабильность наночастиц. Метод покрытия наночастиц амфифильными молекулами прост и легкодоступен, однако не гарантирует полного покрытия КТ стабилизирующими молекулами.

Преимуществами метода замены лигандов является возможность сохранения малого гидродинамического радиуса КТ. Для того чтобы провести замену стабилизирующих лигандов необходимо, чтобы замещающая группа имела большее сродство к поверхности КТ. Процесс замещения лигандов иногда сопровождается повреждением поверхности КТ ввиду прочности связей, образованных исходными лигандами с атомами металлов. Появление дефектов на поверхности нанокристалла приводит к снижению квантового выхода.

### **Силанизация КТ**

Силанизация – это процесс покрытия наночастицы оболочкой диоксида кремния, основанный на замещении лигандного слоя и последующем гидролизе и поликонденсации алкоксисиланов. Впервые силанизация была проведена Штобером в 1968 году. Метод Штобера основан на контролируемом гидролизе алкоксисиланов в системе вода/спирт, где в качестве катализатора реакции выступает аммиак. Варьируя соотношения реагентов можно получать наночастицы размером от 15 до 200 нм. Этот метод применяется до сих пор, однако для силанизации КТ он применим в меньшей степени, т.к. прямой контакт поверхности гидрофобных КТ с системой вода/спирт вызывает тушение люминесценции. Силоксановая оболочка обладает хорошей коллоидной стабильностью в воде и буферных растворах, а так же в агрессивных неорганических средах. Оптическая прозрачность диоксида кремния позволяет сохранить оптические свойства исходных наночастиц, а многообразие алкоксисиланов открывает широкие возможности функциональной модификации поверхности гидрофобизированных КТ, что чрезвычайно важно в случае применения КТ в иммунохимическом анализе.

### **Метод обратной микроэмульсии**

Метод обратной микроэмульсии основан на процессе образования водных капель, стабилизированных ПАВ в органическом растворителе. Процесс гидролиза и поликонденсации алкоксисиланов происходит внутри мицеллы, при этом центром поликонденсации выступает сама КТ, что приводит к образованию равномерной сферической оболочки на ее поверхности.

Для создания обратной микроэмульсии используют различные сочетания ПАВ/органический растворитель. ПАВ выбирают исходя из значений гидрофильно-липофильного баланса (hydrophilic-lipophilic balance, HLB). В соответствии со шкалой Гриффина ПАВ, подходящий для образования обратной микроэмульсии должен иметь значение ГЛБ в пределах от 3 до 9. Для силанизации люминесцентных наночастиц наибольшее распространение

получили неионогенные ПАВ, в частности Brij L4 и Igepal Co-520, их структура показана на рисунке 2.

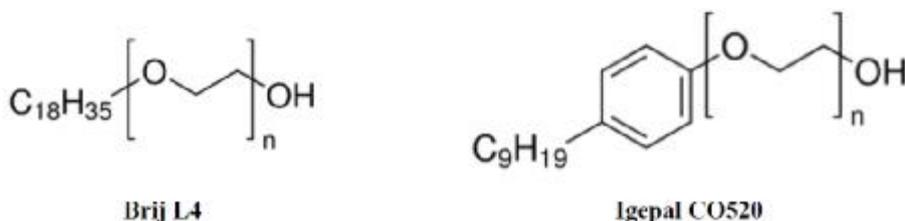


Рисунок 2 – структуры и торговые названия ПАВ, используемых в методе обратной микроэмульсии.

При силанизации наночастиц методом обратной микроэмульсии не происходит прямого контакта поверхности КТс водой, поскольку исходные лиганды замещаются молекулами алкоксисиланов в органической фазе, а только затем проникают в водное ядро мицеллы. Это позволяет защитить КТ от процессов окисления и предотвратить потери люминесценции. Равномерное покрытие КТ диоксидом кремния исключает возможность химического взаимодействия люминесцентного ядра с окружающей средой после гидрофилизации. Толщину силоксановой оболочки можно контролировать, поскольку она ограничена размером мицелл. Метод обратной микроэмульсии прост и не требует дорогих реагентов или серьезного оборудования.

### Тушение люминесценции КТ при силанизации

В ходе исследования было установлено, что причиной, вызывающей тушение люминесценции КТ, является влияние ПАВ. Изначально предполагалось, что значительные потери квантового выхода при силанизации КТ состава CdZnSeS являются следствием образования дефектов на поверхности нанокристалла, однако тушение люминесценции в данном случае наблюдалось и в отсутствие алкоксисиланов в микроэмульсии. Так же, аналогичное тушение люминесценции было замечено и в растворе ПАВ в чистом органическом растворителе, в отсутствие воды, что исключает процессы окисления из списка возможных процессов, приводящих к потере люминесцентных свойств.

Нами были выбраны 4 типа ПАВ, наиболее часто используемых для силанизации наночастиц. В ходе эксперимента было обнаружено, что использование Aerosol OT позволяет добиться больших значений остаточной люминесценции по сравнению с другими (Рис.3).

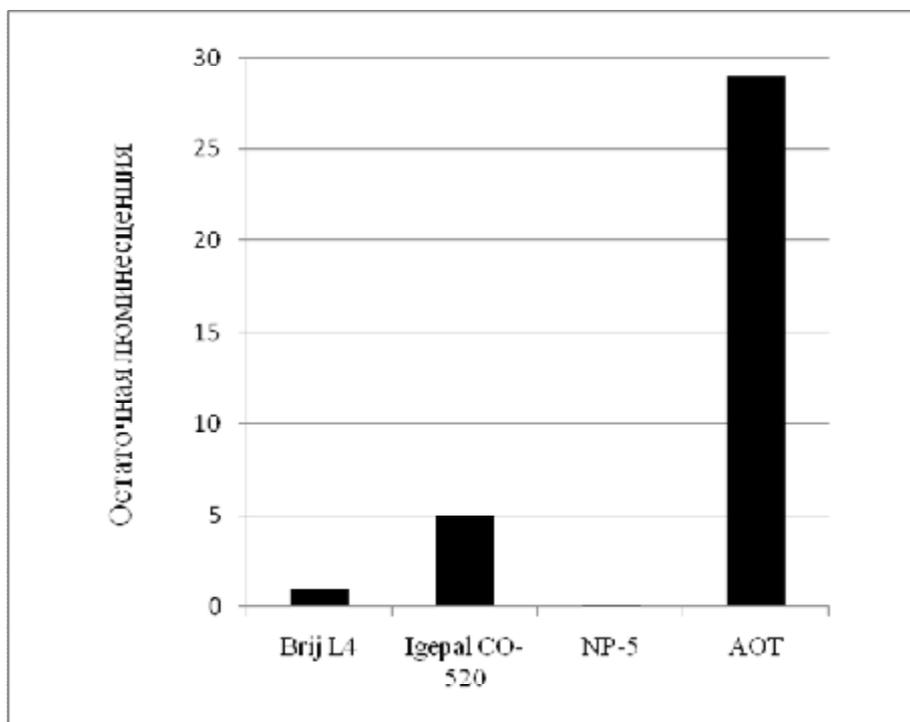


Рисунок 3 – сравнение значений остаточной люминесценции КТ для различных ПАВ

Поверхностно активные вещества Brij L4 и Igepal CO-520 наиболее часто упоминаются в работах, посвященных силанизации КТ. Однако, по результатам эксперимента величина остаточной люминесценции для Aerosol OT превосходит их в несколько раз (в 6 раз для Igepal CO-520 и в 30 для Brij L4). AOT был выбран для дальнейшей работы, как проявляющий наименьшее негативное влияние на люминесцентные свойства нанокристаллов состава CdZnSeS.

### **Наращивание оболочки ZnS**

Для защиты экситона от влияния ПАВ было предложено увеличить толщину оболочки ZnS. Проведено сравнение устойчивости КТ с разной толщиной оболочки к влиянию ПАВ во времени. Доказано, что наращивание оболочки позволяет снизить потери люминесценции после силанизации. Для

сравнения так же был взят образец без оболочки. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – зависимость времени полного тушения люминесценции от толщины оболочки

№ образца	Время покрывания оболочкой	Время полного тушения в эмульсии на основе Brij L4
1	-	~3 ч
2	5 мин	~12 ч
3	60 мин	~36 ч
4	90 мин	> 36 ч

Наращивание оболочки сульфида цинка замедляет процесс тушения люминесценции, но не устраняет этот эффект.

### **Выбор растворителя**

В ходе работы было установлено, что монодисперсные сферы диоксида кремния можно получить, если использовать подходящую пару ПАВ/растворитель. Из фотографии ПЭМ (Рис.4) видно, что при использовании неподходящей пары дисперсия по размеру велика (размеры сфер 10-100 нм). Для данных образцов были использованы Aerosol OT и гексан в качестве растворителя.

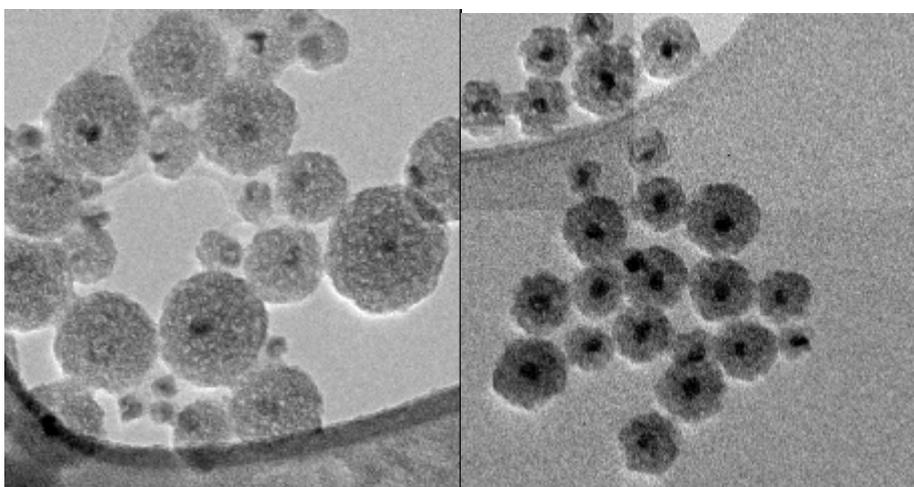


Рисунок 4 – ПЭМ снимки КТ@SiO<sub>2</sub>, размер частиц 10-100 нм

Из рисунка 5 видно, что при использовании соответствующей пары ПАВ/растворитель получаются монодисперсные наночастицы диоксида кремния.

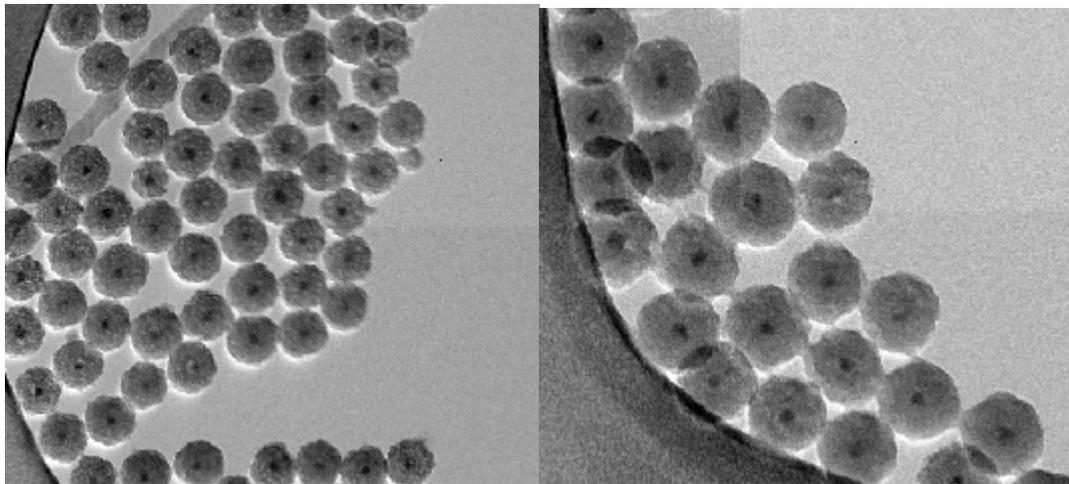


Рисунок 5 – ПЭМ снимки КТ@SiO<sub>2</sub>, размер частиц 30 нм.

Исследование силанизированных образцов методом динамического рассеяния света показал, что дзета-потенциал полученных наночастиц лежит в пределах от -30 до -40 мВ, что соответствует обычным показателям дзета-потенциала для наночастиц, покрытых оболочками диоксида кремния без дополнительных функциональных групп на поверхности. Гидродинамический радиус образцов АОТ/гексан составил 215-220 нм, а образцов АОТ/изооктан – 98-105 нм. Данные по гидродинамическим радиусам говорят о наличии небольшой степени агрегации полученных наночастиц.

### **Спектральные характеристики полученных КТ**

Для определения квантового выхода был выбран образец с наилучшими параметрами. КТ CdZnSeS/ZnS, время наращивания оболочки сульфида цинка – 90 минут, максимум люминесценции на 508 нм.

Расчет квантового выхода проводили относительным методом, краситель сравнения – кумарин. Квантовый выход исследуемого образца составил 10% с учетом погрешности метода. Это в 1,5-2 раза больше, чем значения КВ для КТ данного состава, найденные нами в литературных источниках.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы КТ структурадро-оболочка состава CdZnSeS/ZnS. Установлена зависимость смещения длинны волны максимума люминесценции в зависимости от толщины оболочки ZnS. Оптимальная толщина оболочки ZnS достигается при наращивании в течение 90 минут.

Разработана методика силанизации КТ структуры ядро/оболочка состава CdZnSeS/ZnS. Изучена зависимость кинетики тушения люминесценции от типа ПАВ и толщины оболочки ZnS. ПАВ имеющее наименьшее негативное влияние на интенсивность люминесценции КТ – анионогенный Aerosol OT. Подобраны оптимальные параметры покрывания КТ оболочкой диоксида кремния.

Синтезирован и охарактеризован образец КТ@SiO<sub>2</sub>, пригодный для использования в качестве люминесцентной метки для визуализации результата в иммунохимических тест-методах. Квантовый выход полученного образца составил 10%, что превосходит в 1,5-2 раза значения, полученные из литературных данных, однако для сохранения большего значения квантового выхода требуется более тщательное изучение эффекта тушения люминесценции КТ под воздействием ПАВ в процессе силанизации.