

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

наименование кафедры

**Оптимизация параметров синтеза углеродных наночастиц и квантовых
точек на основе CuInS₂/ZnS**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Петровой Полины Сергеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

профессор кафедры, д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Н.А. Бурмистрова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

Введение

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. Если размер наночастиц полупроводников меньше радиуса экситона Бора, то они имеют дискретные энергетические уровни, и поэтому их ширина запрещенной зоны может быть точно модулирована изменением размера. Причиной стремительного проникновения полупроводниковых нанокристаллов в разнообразные области науки и технологии являются их уникальные оптические характеристики. Есть несколько основных причин, которые способствовали росту интереса к применению КТ: Высокая фотостабильность, широкий спектр поглощения, симметричный и узкий пик люминесценции, а так же ее высокая яркость, и, самое главное, стремительный прогресс использования КТ в крупномасштабных синтезах люминесцентных материалов.

Так как квантовые точки биосовместимы, учёные используют их в качестве альтернативы люминесцирующим 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.

В данной работе представлен синтез и изучение оптических свойств углеродных наночастиц (УНЧ), недавно открытых наноматериалов, которые представляют собой квазисферические наночастицы с размерами менее 10 нм, характерной особенностью которых является зависимость люминесцентных свойств от длины волны возбуждения и морфологии УНЧ. Так как углеродные наночастицы имеют сравнительно не большой

квантовый выход, мы синтезировали и изучили квантовые точки на основе соединений индия, которые гораздо менее токсичны по сравнению с ионными соединениями A_2B_6 за счет значительно более прочной ковалентной связи, нанокристаллы, которого люминесцирует в диапазоне от 600 до 850 нм, и при этом имеют более высокий квантовый выход.

Данная работа направлена на получение данных 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.

1. Литературный обзор

КТ – полупроводниковые нанокристаллы с размером в диапазоне 2-10 нанометров, состоящие из $10^3 - 10^5$ атомов, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов, покрытые монослоем стабилизатора (рис.1). Квантовые точки по своим размерам больше традиционных для химии молекулярных кластеров (~ 1 нм при содержании не больше 100 атомов). Коллоидные квантовые точки объединяют физические и химические свойства молекул с оптоэлектронными свойствами полупроводников [1].

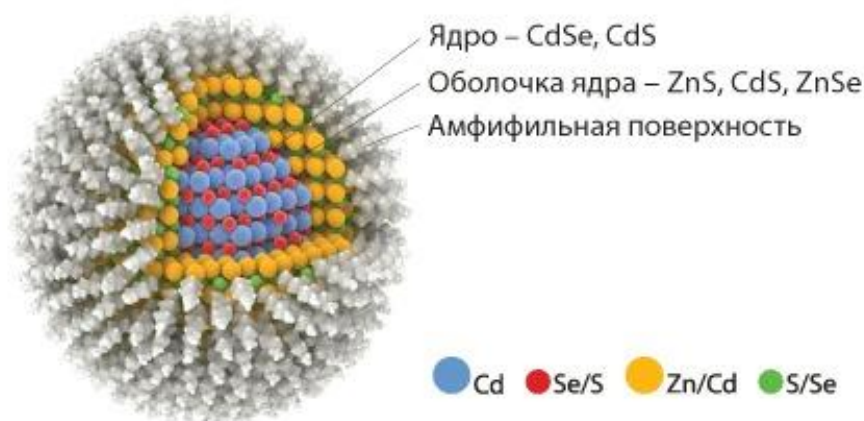


Рис.1. Квантовая точка, покрытая оболочкой стабилизатора [1].

Энергетический спектр квантовой точки зависит от ее размера. Аналогично переходу между уровнями энергии в атоме, при переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в квантовой точке может излучаться или поглощаться фотон. Частотами переходов, т.е. длиной волны поглощения или люминесценции, легко управлять, меняя размеры квантовой точки (рис.2). Поэтому квантовые точки иногда называют «искусственными атомами». В терминах полупроводниковых материалов это можно назвать возможностью контроля эффективной ширины запрещенной зоны.

Есть еще одно принципиальное свойство, отличающее коллоидные квантовые точки от традиционных полупроводниковых материалов – возможность существования в виде растворов, или точнее в виде зольей. Это

свойство обеспечивает широту возможностей манипулирования такими объектами и делает их привлекательными для технологий.

Зависимость энергетического спектра от размера дает огромный потенциал для практического применения квантовых точек. Квантовые точки могут найти применения в оптоэлектрических системах, таких как светоизлучающие диоды и плоские светоизлучающие панели, лазеры, ячейки солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей, как биологические маркеры, т.е. везде, где требуются варьируемые, перестраиваемые по длине волны оптические свойства. На рис. 2 изображен пример люминесценции образцов квантовых точек CdS:



Рис.2. Люминесценция образцов квантовых точек CdS с размером в диапазоне 2.0-5.5 нм, приготовленных в виде зольей. Вверху – без подсветки, внизу – подсветка ультрафиолетовым излучением.

1.1. Углеродные наночастицы

Впервые углеродные наночастицы (УНЧ) были получены в ходе очистки однослойных углеродных нанотрубок (УНТ) с помощью гель-электрофореза в 2004 году [2], а затем в 2006 году был предложен синтетический метод с помощью лазерной абляции графитового порошка [3] для получения поверхностно пассивированных высоколюминесцентных УНЧ. Метод базируется на лазерной абляции смеси графитового и каталитических порошков (Ni/Co=1/1) лазером мощностью 2 кВт в потоке аргона или азота.

УНЧ являются квазисферическими наночастицами, содержащими фрагменты аморфного углерода, графеновые листы, конденсированные алмазоподобные sp^3 -гибридизированные углеродные вставки (рис.7) [4].

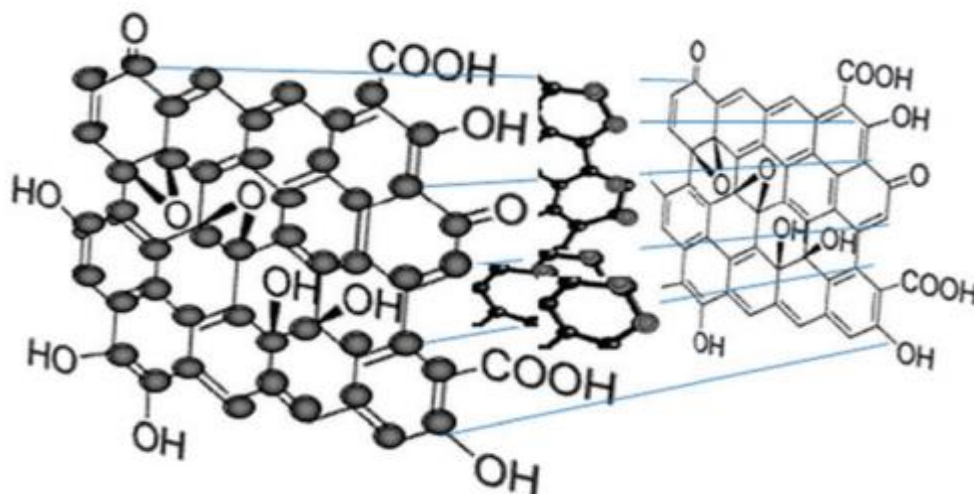


Рис. 7. Химическая структура УНЧ [4]

В настоящее время данные наночастицы привлекают внимание из-за широкого спектра их применений, низкой стоимости исходных реагентов, отсутствии дорогостоящего оборудования, а также низкой токсичности. Как правило, УНЧ содержат на своей поверхности множество разнообразных функциональных групп, которые придают им прекрасную растворимость в воде и удобны для последующей функционализации с различными органическими, полимерными, неорганическими и биологическими структурами.

Еще одним важным преимуществом УНЧ является возможность их синтеза в крупном масштабе из множества источников посредством большого количества процессов. УНЧ могут быть получены из графитовых электродов, глицерина, дектрана, картофельных очистков, кофейной гущи, свечной сажи и т.д.

УНЧ обладают огромным потенциалом в качестве универсальных наноматериалов для широкого спектра применений, включая применение в химическом анализе использование в качестве биометок, доставку лекарств, фотодинамическую терапию, фотокатализ и т.д.

До настоящего времени были предприняты огромные усилия для разработки синтетических методов получения УНЧ, которые можно классифицировать в две основные группы: методы сверху- вниз и снизу-вверх [5]. За последние несколько лет все больше усилий было уделено усовершенствованию существующих методов синтеза УНЧ с целью преодоления вышеупомянутых недостатков.

1.2. Квантовые точки структуры $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$

Дисульфид меди и индия CuInS_2 (CIS) является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.53 эВ, имеет большой коэффициент оптического поглощения и высокую вероятность излучательной рекомбинации.

Соединения CIS имеют три модификации: γ - со структурой халькопирита, δ - со структурой цинковой обманки и ζ - со структурой вюрцита. Переход $\gamma \rightarrow \delta$ осуществляется при 980 °С, а переход $\delta \rightarrow \zeta$ при 1045 °С (рис.10). При 1090°С данное соединение конгруэнтно плавится. В литературных данных говорится о том, что переход $\gamma \rightarrow \delta$ осуществляется за счет катионного разупорядочивания, а $\delta \rightarrow \zeta$ связан с анионным разупорядочиванием [6]. Во всех случаях область гомогенности достаточно широка, и образуются твердые растворы как с участием Cu_2S , так и его соединения CuIn_5S_8 . Соединение CuIn_5S_8 имеет структуру шпинели, его температура плавления 1085 °С.

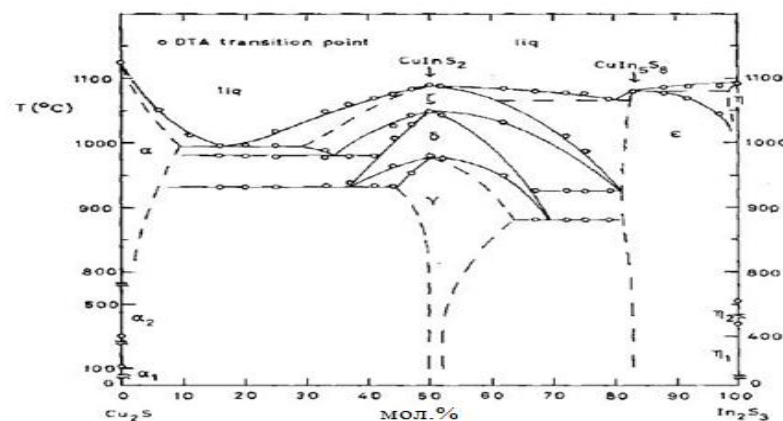


Рис.10. Получение трех модификации CuInS_2 , под действием температуры

Соединение CIS 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 (рис. 11).

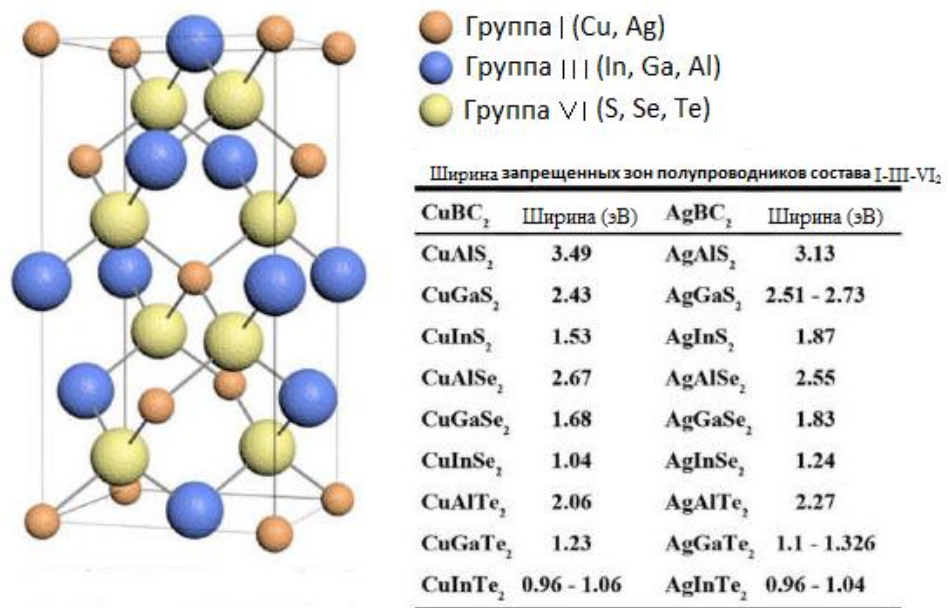


Рис.11. Химическая диаграмма структуры халькопирита и величина ширины запрещенных зон соединений состава I-III-VI₂

Все полупроводниковые соединения $A^I B^III C^{VI} 2$ кристаллизуются в структуре халькопирита, элементарную ячейку которого можно представить как удвоенную по высоте элементарную ячейку сфалерита [26]. Элементарная ячейка халькопирита содержит 8 атомов, т.е. две формульные единицы. Как и в решетке сфалерита, атомы металлов (2 атома I группы и 2 атома III группы) образуют правильный тетраэдр, в центре которого находится атом халькогена [7].

2. Исследование структуры УНЧ

-.Исследование УНЧ с помощью просвечивающей электронной микроскопии

УНЧ были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). При прохождении пучка электронов сквозь образец, может по-разному рассеиваться в его объеме. Часть этого пучка рассеивается на ядрах атомов, отражается электронными облаками атомов и межатомными связями, часть проходит сквозь толщу материала. В итоге изображение ПЭМ представляло собой черно-белую картинку, где темные области соответствуют областям с повышенной электронной плотностью, а светлые области соответствуют свободному для электронов пространству (рис.1). Средний размер синтезированных УНЧ составлял единицы нанометров, что является удобным для последующего возможного применения в биомедицинских целях.

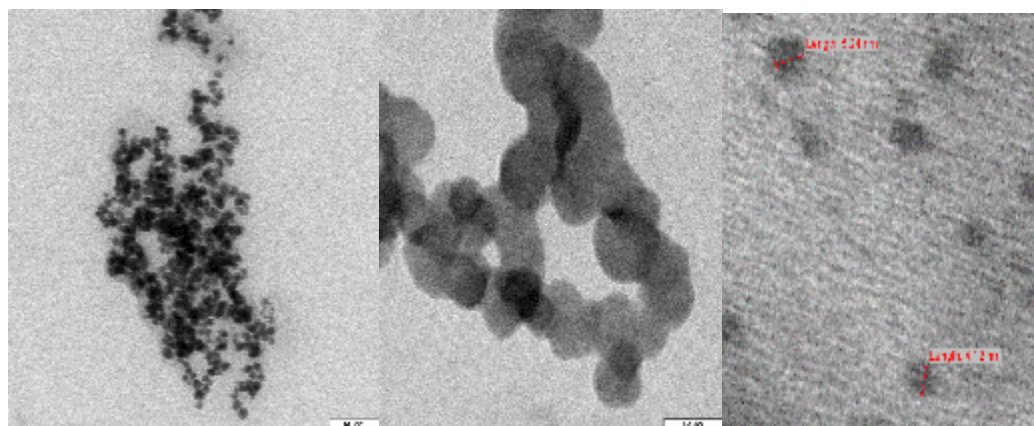


Рис.1. ПЭМ изображение УНЧ

-Исследование образца при помощи конфокального микроскопа

Изображение исследованного образца УНЧ формировалось следующим образом: требуемый участок образца освещался фокусированным лазерным лучом с высокой интенсивностью. Таким образом, фокусированный свет внутри конфокального микроскопа направлялся на участок образца ниже и выше фокусной поверхности (рис.2).

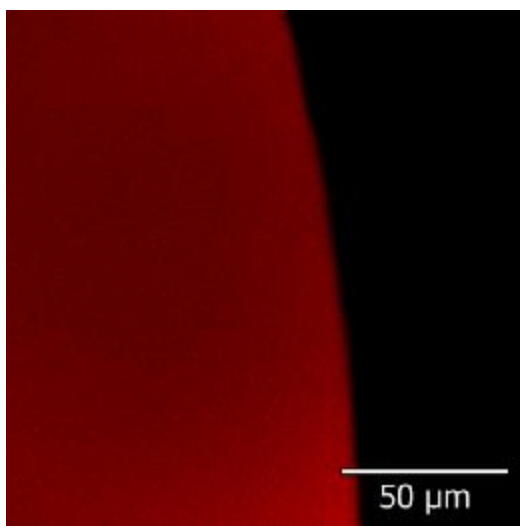


Рис.2. Изображение, полученное при сканировании УНЧ при помощи конфокального микроскопа

На основе полученного изображения можно сделать вывод, что УНЧ люминесцируют, однородны по размеру с отсутствием крупных структур и агрегатов.

2.1. Синтез и характеристики гидрофобных КТ состава CIS и CIS/ZnS

Гидрофобные КТ состава CIS/ZnS были синтезированы в органическом растворителе, где ДДТ 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 в дисперсионную среду вводят дополнительный компонент – стабилизатор, который должен препятствовать росту крупных частиц, а также покрывать их поверхность, тем самым локализовать носители заряда внутри КТ. Тип стабилизатора сильно влияет на размер КТ. Чем сильнее он связан с поверхностью КТ, тем медленнее происходит рост кристалла. 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 $In:Cu = 4:1$.

Эмиссионные свойства квантовых точек CIS проанализировали с помощью люминесцентной спектроскопии. На рис.8. представлены спектры ядер CISУФ- и видимой области поглощения (А) и люминесценции (Б), синтезированных при 220°C в течение 15 мин, а так же зависимость длины волны люминесценции от времени синтеза ядер (С). В спектрах поглощения отчетливо различается ступенька, связанная с поглощением на длинах волн выше длины волны, соответствующей межзонному переходу для КТ. Для монокристалла CIS ширина запрещенной зоны составляет 1.53 эВ, что соответствует резкой ступеньке в спектре поглощения в области 650 нм. Незначительное поглощение на длине волны выше межзонного перехода обусловлено экситонными и примесными состояниями внутри запрещенной зоны. При сравнении спектров видно, что с увеличением времени реакции ширина запрещенной зоны полупроводника изменяется: следовательно, и размер частиц увеличивается. Стоит отметить, что полосы на спектрах поглощения не имеют ярко-выраженной формы, скорее напоминают плечо, что говорит о достаточно широком распределении частиц по размерам.

Полученные спектры эмиссии коллоидных растворов при возбуждении на длине волны 390 нм представлены на рис.8 (Б). С увеличением времени реакции, наблюдался батохромный сдвиг от 560 до 670 нм. Из зависимости максимума длины волн люминесценции от времени созревания ядер видно, что по мере созревания ядер происходит смещение максимума длины волны люминесценции в длинноволновую область. При этом в течение первых минут происходит значительный скачок в значениях, затем происходит постепенное увеличение, а после 12 минуты значения максимумов практически не изменяются (рис.8.с).

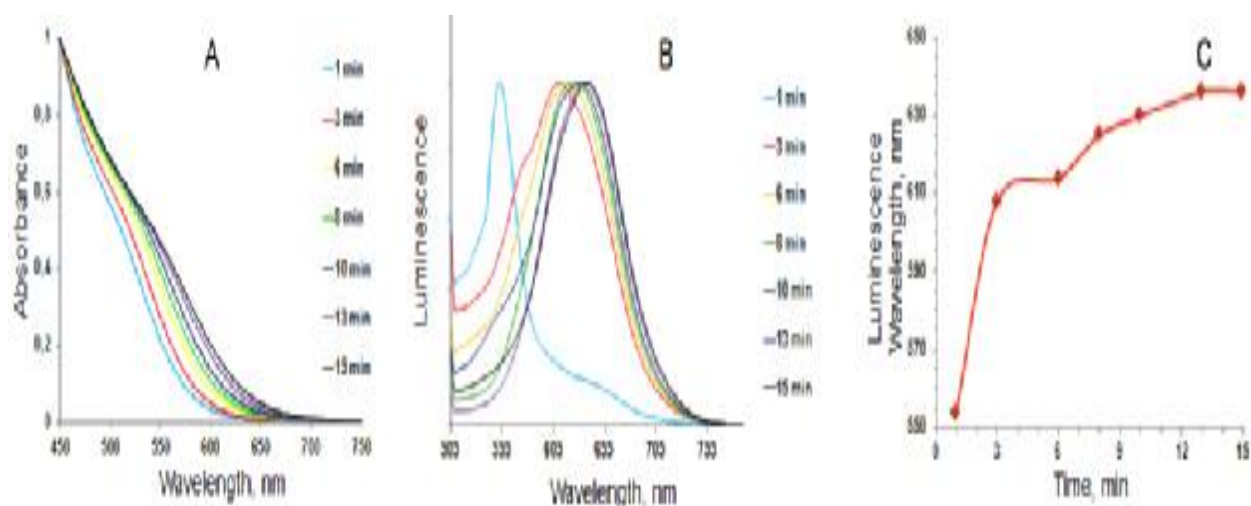


Рис. 8. (А) Спектры поглощения ядер CIS; (Б) Спектры фотолюминесценции ядер CIS (С) Зависимость максимальной длины волны спектра фотолюминесценции от времени реакции.

Увеличение времени реакции приводило к слипанию полученных кристаллов, которые более не растворялись в органических растворителях. Для решения этой проблемы, производили остановку синтеза на 15 минуте при температуре 220°C. Наблюдение данных структур может быть связано с истощением стабилизирующего агента—додекантиола в реакционной системе.



Рис.9. Образование нерастворимых структур при продолжительном нагреве

Для повышения стабильности и квантового выхода люминесценции, ранее полученные ядра были покрыты слоем полупроводниковой оболочки ZnS, которая пассивирует поверхность 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 °С. Было добавлено 6 отдельных порций, где молярное количество Zn в каждой порции равно количеству In. Таким образом, это позволило избежать зарождения нанокристаллов ZnS и оптимизировать свойства CIS/ZnS КТ путем изменения количества присоединенного Zn.

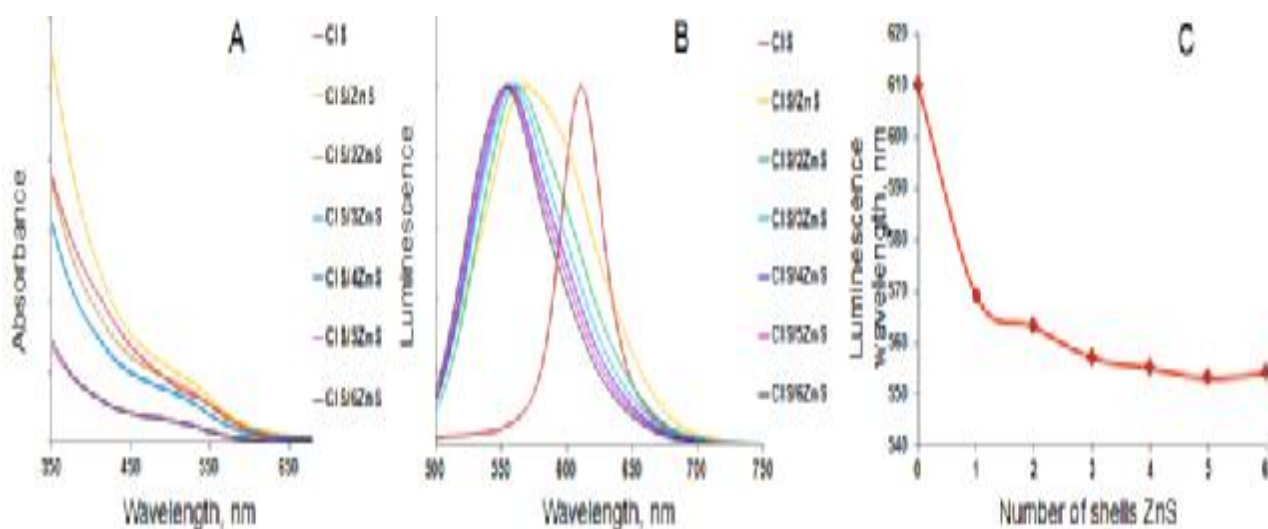


Рис.10. (А) Спектры поглощения ядер CIS и CIS/nZnS после добавления прекурсора Zn.
 (Б) Спектры люминесценции ядер CIS и CIS/ZnS после добавления прекурсора Zn.
 (С) Зависимость максимальной длиной волны люминесценции от количества добавленных порций прекурсора ZnS

Из приведенных спектров видно, что при наращивании оболочек происходит смещение максимумов длин волн люминесценции коротковолновую область. Гипсохромный сдвиг связан с уменьшением размера полупроводникового кристалла, при этом наблюдается увеличение ширины запрещённой зоны.

График зависимости 10 (Б) показывает, что после первой добавленной порции ZnS, пик люминесценции значительно сдвигается в

коротковолновую область ($\Delta\lambda = 45$ нм). Последующие порции прекурсоров оболочек не оказывают столь значительный сдвиг, как при первом добавлении. При снятии спектров поглощения наблюдался аналогичный синий сдвиг после первого добавления прекурсора Zn (рис.10,А). Значительные сдвиги поглощения и люминесценции 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 сформированны CIS/ ZnS между одной из оболочек ZnS и CIS, поэтому формирование сплава приведет к увеличению запрещенной зоны флуоресцентного ядра, а спектры флуоресценции в коротковолновый диапазон волн. Это происходит из-за изменения химического состава CIS после роста оболочек ZnS. Таким образом, можно сделать вывод, что во время роста оболочки ZnS протекают два процесса: катионо - обменный и основной рост оболочки ZnS происходит при первом наращивании .

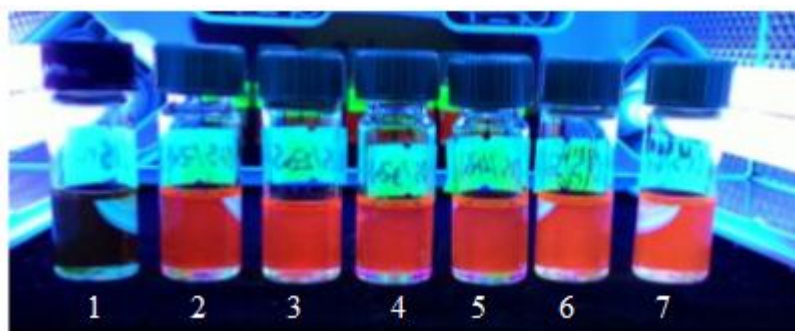


Рис. 11. $CuInS_2$ (первый образец) и образцы КТ состава CIS/ZnS после последовательных добавлений прекурсора ZnS, которые отличаются количеством оболочек. Количество добавленных порций ZnS соответствует номеру образца.

Заключение

1) Проанализирована литература, посвященная описанию свойств и методов синтеза квантовых точек различного состава. Выявлены основные оптические свойства КТ преимущества и недостатки КТ структуры $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$, а так же была изучена литература с целью освоения важнейших теоретических аспектов синтеза и свойств углеродных наночастиц, способах их очистки и применения.

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) Синтезированы УНЧ на основе природного модифицированного полимера декстрана сульфата натрия, данные УНЧ имеют характеристичные интенсивные полосы люминесценции под действием УФ – света, имеют размер в пределах 10 нм, имеют в своем составе сульфо-, гидрокси-, карбоксигруппы удобные для дальнейшей модификации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Васильев Р.Б. Квантовые точки: синтез, свойства, применение//ФНМ, 2007, №13., С. 1–3
2. Yezhelyev M.V. Emerging use of nanoparticles in diagnosis and treatment of breast cancer / Yezhelyev M.V. , Gao X., Xing Y., Al-Hajj A., Nie S., O'Regan R.M. // *Lancet Oncology Res.* 2006. Vol.7. P. 657–667.
3. Rossetti R. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman-spectra and electronic-spectra of Cds crystallites in aqueous-solution / Rossetti R., Nakahara S., Brus L.E.//*J. Chem. Phys. Res.* 1983. Vol.79. P. 1086–1088.
4. Murray C.B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E-sulphur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites / Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. //*J. Amer. Chem. Soc. Res.* 1993. Vol.115. P. 8706— 8715.
5. Chan W. C. W. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection/ Chan W. C. W., Nie S. M. //*Science Res.* 1998. Vol.281. P. 2016–2018.
6. Z. Luo, Y. Lu, L. A. Somers and A. T. C. Johnson, *J. Am. /Chem. Soc.*// 2009, P.898–899.
7. J. Peng, W. Gao, B. K. Gupta, Z. Liu, R. Romero-Aburto, L. Ge, L. Song, L. B. Alemany, X. Zhan, G. Gao, S. A. Vithayathil, B. A. Kaiparettu, A. A. Marti, T. Hayashi, J.-J. Zhu and P. M./ Ajayan, *Nano Lett.*,// 2012, P. 844–849.
8. S. Kim, S. W. Hwang, M.-K. Kim, D. Y. Shin, D. H. Shin, C. O. Kim, S. B. Yang, J. H. Park, E. Hwang, S. H. Choi, G. Ko, S. Sim, C. Sone, H. J. Choi, S. Bae and B. H. Hong, /*ACS Nano*,// 2012, Vol.6, P. 89-104.