

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

Кафедра Общей и неорганической химии

**Синтез, модификация и применение люминесцентных квантовых точек
на основе твердых растворов**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 251 группы

направления
(специальности) 04.04.01 – Химия

Институт Химии

Дрозд Даниил Дмитриевич

Научный руководитель
д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч.
звание

подпись, дата

Н.А. Бурмистрова
инициалы, фамилия

Консультант
м.н.с., ОНИ СГУ

должность, уч. степень, уч.
звание

подпись, дата

А.М. Вострикова
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч.
звание

подпись, дата

Д.Г. Черкасов
инициалы, фамилия

Саратов 2019

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Квантовые точки (КТ¹) – общее название целого ряда люминесцентных полупроводниковых нанокристаллов, различающихся между собой по составу, структуре и свойствам. В настоящее время КТ активно применяют в различных областях науки и техники. Одной из основных причин повешенного интереса мирового научного сообщества к КТ является возможность не только выбора типа КТ, пригодного для применения к каждой конкретной задаче, но и многообразие методов их модификации, позволяющее осуществлять тонкую настройку их химических и оптических свойств в каждом конкретном случае.

КТ на основе твердых растворов, так же называемые «сплавными» (от англ. «alloy») имеют более узкий пик по сравнению с аналогами и высокие значения квантового выхода, что делает их перспективным материалом при разработке светодиодов. Этот факт объясняет, почему значительная часть работ, описывающих свойства сплавных КТ, посвящена их осажденной форме [1]. В то же время, уникальные оптические свойства сплавных КТ представляют не меньший интерес в сфере химического анализа, где применима их коллоидная форма [2].

Целью настоящего исследования является синтез КТ состава CdZnSeS на основе твердых растворов (сплавных), их гидрофилизация различными методами и изучение подходов к их аналитическому применению. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- оптимизировать методику синтеза КТ сплавного типа состава CdZnSeS для получения люминесцентного материала с наилучшими свойствами.
- гидрофилизовать КТ сплавного типа и классические КТ типа ядро-оболочка состава CdSe/ZnS различными методами, сравнить свойства полученных наночастиц.

¹ ДЛК – дигидролипоевая кислота, ДМ1000 – Джеффамин[®] М1000, КВ – квантовый выход, КТ – квантовая точка, ПМАО – поли(малеиновый ангидрид-альт-1-октадецена), ПСМА – поли(стирол-альт-малеиновый ангидрид), ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия, ТОФ – триоктилфосфин.

- оценить потенциал аналитического применения КТ сплавного типа.

Научная новизна представленной работы заключается в применении ряда методов гидрофилизации, разработанных для КТ структуры ядро-оболочка к КТ на основе твердых растворов.

Практическая значимость работы обусловлена применимостью полученных в ходе исследования данных для создания новых высокочувствительных аналитических подходов и сенсорных систем. В ходе исследования был изучен ряд свойств КТ разных типов гидрофилизированных различными методами, а так же изучены преимущества аналитического применения сплавных КТ по сравнению с классическими КТ структуры ядро/оболочка.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, трёх глав, десяти разделов, заключения, библиографического списка, состоящего из 44 наименований. Работа изложена на 51 листе, включает 2 таблицы и 18 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 свойствам квантовых точек.

Во втором разделе описаны основные принципы гидрофилизации КТ наиболее распространенными способами, рассмотрены преимущества методов.

В третьем разделе рассмотрены фундаментальные основы применения КТ для аналитического определения глюкооксидазы.

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. КТ представляют собой кристаллы размером 2-10 нм из халькогенидов металлов типа $A^{II}B^{VI}$ или $A^{IV}B^V$, при этом они могут состоять как из одного материала, так и из различных полупроводниковых композиций. Люминесцентные свойства КТ определяет ширина запрещенной зоны полупроводникового материала, из которого они состоят. Ширина запрещенной зоны является характеристичной для каждого полупроводникового материала [3].

Люминесцентные свойства КТ являются результатом трансформации запрещенной зоны. Физический размер КТ сопоставим с радиусом экситона Бора, характерного для объемного полупроводника, составляющего нанокристалл. При переходе от массивного полупроводника к полупроводниковым наночастицам на экситон Бора накладываются пространственные ограничения по всем трем измерениям, а электронные переходы локализуются в центре кристалла. Это является причиной трансформации запрещенной зоны, сопровождаемой квантованием уровней энергии в дискретные значения. При переходе электрона между дискретными энергетическими состояниями в КТ может поглощаться или испускаться фотон. При этом длина волны люминесценции КТ зависит от частоты электронных переходов в нанокристалле.

В настоящий момент наибольший научный интерес представляют КТ сложного состава, поскольку использование различных полупроводниковых композиций открывает возможность тонкой настройки свойств получаемых КТ. Различают следующие типы многокомпонентных КТ:

- Легированные. Для получения КТ данного типа в нанокристалл вводят примесь переходных металлов. При этом зонное строение КТ не изменяется, а атомы примеси выполняют роль передатчика возбуждающего излучения. Количество атомов примеси составляет 0,1-3%.
- КТ на основе твердых растворов. Формирование данного типа КТ возможно только при наличии взаимной растворимости компонентов. В КТ данного

типа энергетическое состояние является суперпозицией состояний компонентов. Интересным свойством КТ данной системы является возможность изменения спектра люминесценции без изменения размера нанокристаллов.

- КТ на основе гетеропереходов. В данном типе КТ ядро и оболочка образованы полупроводниками разной зонной структуры. В качестве примера можно назвать классические КТ типа ядро/оболочка CdSe/ZnS.

Одним из самых изученных на сегодняшний момент типов являются КТ структуры ядро/оболочка состава CdSe/ZnS. Они обладают узкими пиками люминесценции и высокой фотостабильностью. Кроме них существует относительно новый вид КТ аналогичного состава, но другой структуры – КТ на основе твердых растворов CdZnSeS, которые так же можно назвать «сплавные» (от англ. «alloy»). Отличительной особенностью сплавных КТ является возможность настройки длины волны их эмиссии посредством изменения соотношения полупроводниковых материалов, входящих в их состав, без изменения размера нанокристаллов.

Методы гидрофиллизации квантовых точек

В представленной работе были рассмотрены три основных метода гидрофиллизации квантовых точек: силанизация, покрытие амфифильным полимером (на примере браш-полимера ПМАО-ДМ1000) и замещение исходных лигандов тиокислотами (на примере дигидролипоевой кислоты). Каждый из перечисленных методов имеет ряд особенностей и принципиально отличается от других.

Силанизация, как метод гидрофиллизации КТ, представляет собой процесс формирования равномерной сферической оболочки диоксида кремния на поверхности наночастицы. Исторически первым методом силанизации является метод Штобера, опубликованный в 1968 году [4]. Силанизированные КТ отличаются высокой коллоидной стабильностью в широком диапазоне pH и ионной силы, оптическая прозрачность силоксановой оболочки позволяет

сохранять люминесцентные свойства КТ неизменными при гидрофилизации, а химическая инертность диоксида кремния предотвращает тушение люминесценции в результате взаимодействия полученных наночастиц с агрессивными средами. Равномерная силоксановая оболочка предотвращает разрушение люминесцентного ядра КТ и выход ионов тяжелых металлов, входящих в его состав, в окружающую среду, что делает силанизированные КТ потенциально пригодными для применения в методах *in vivo* анализа и визуализации. Силанизация позволяет не только придать КТ гидрофильные свойства, но и модифицировать их поверхность различными функциональными группами. Для этого, на этапе формирования оболочки, в реакционную смесь вводят функционально модифицированные алкоксисиланы [5].

Одним из наиболее широко применяемых методов гидрофилизации КТ является покрытие наночастиц амфифильным полимером. Суть метода заключается в нанесении на поверхность гидрофобной наночастицы слоя макромолекул, при этом происходит интеркаляция гидрофобной части макромолекулы со стабилизирующими лигандами КТ. Амфифильный полимер, используемый для гидрофилизации КТ, получают сшиванием браш-полимера, отвечающего за взаимодействие с гидрофобной поверхностью нанокристалла, и полярного сополимера, отвечающего за стабилизацию наночастицы в водной среде. В качестве браш-полимера чаще всего используют поли(малеиновый ангидрид-*альт*-1-октадецена) (ПМАО) или поли(стирол-*альт*-малеиновый ангидрид) (ПСМА), а выбор гидрофильного сополимера обусловлен дальнейшим применением полученных КТ [6,7].

Замена лигандов КТ на тиокислоты является одним из первых появившихся способов гидрофилизации КТ, и как следствие, хорошо изученным. Метод подразумевает замещение исходных гидрофобных лигандов на поверхности КТ на молекулы тиокислот, за счет высокого химического сродства тиольной серы к поверхности полупроводникового нанокристалла. Традиционно в данном методе используют меркаптопропионовую и тиогликолиевую кислоты. Особый интерес представляет применение

дигидролипоевой кислоты (ДЛК), поскольку она имеет две тиольных группы в своем составе, что потенциально увеличивает стабильность гидрофилизующего лигандного слоя [8]. Поскольку ДЛК является нестабильным соединением, ее получают восстановлением липоевой кислоты непосредственно перед гидрофизацией КТ.

Аналитическое применение квантовых точек

Благодаря своим уникальным свойствам КТ потенциально имеют широкое применение в десятках различных аналитических методов и подходов. Значительное количество работ, посвященных созданию и модификации аналитических методов на основе КТ, публикуют по всему миру ежегодно. В первую очередь КТ являются заменой классических органических флуорофоров, поскольку обладают широкими возможностями модификации своих физико-химических свойств. В нашей работе, для оценки потенциала применения КТ на основе твердых растворов, мы выбрали систему, основанную на тушении КТ в результате взаимодействия с продуктом ферментативной реакции, поскольку рассматриваемый метод может быть модифицирован для проведения иммуноанализа с целью определения широкого спектра антигенов [9].

Суть метода заключается в определении концентрации искомого компонента по детектируемой разнице между интенсивностью люминесценции чистого образца КТ и образца КТ содержащего тушитель (Рис.1). Преимущество описанного метода заключается в возможности пренебречь матричным эффектом исследуемой субстанции, поскольку при проведении анализа эталонные КТ помещают в такие же условия, что и исследуемые образцы [10].

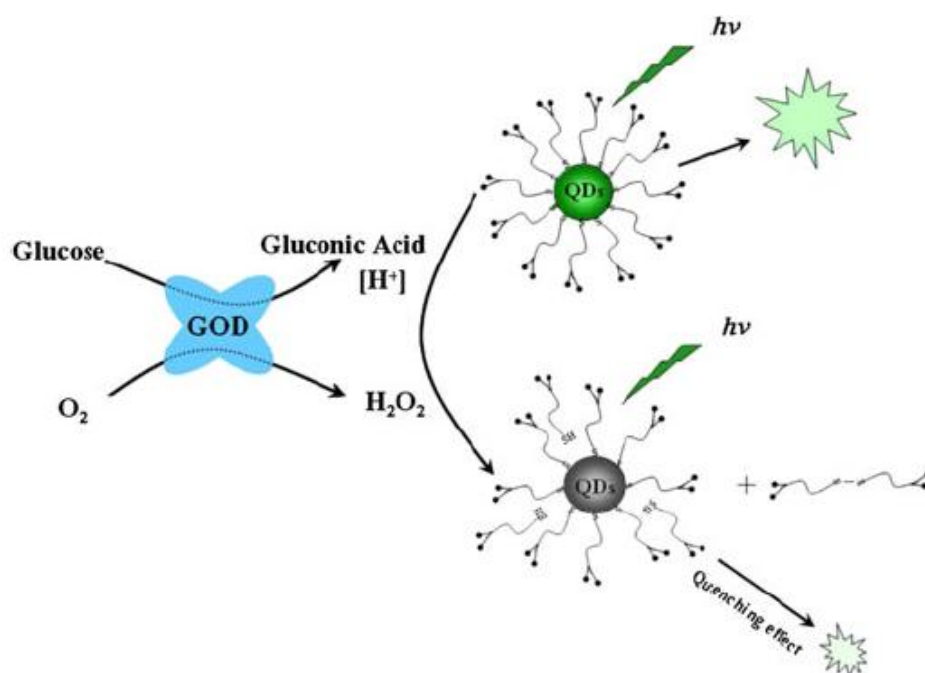


Рисунок 1 – Общая схема метода аналитического определения глюкооксидазы [11]

Анализ может быть осуществлен в гомогенном и гетерогенном форматах. КТ применяемые в данном методе в литературных источниках представлены либо классическими КТ структуры ядро-оболочка состава CdSe/ZnS, либо однокомпонентными CdTe. В качестве гидрофилизующих лигандов используют классические тиокислоты – меркаптопропионовую или тиогликолиевую. Время проведения анализа составляет от 10 до 60 минут, что позволяет потенциально рассматривать его развитие в качестве тест-метода. Метод не требует дорогостоящих реагентов и может быть осуществлен на стандартном лабораторном оборудовании.

Оптимизация параметров синтеза

В ходе работы нами была синтезирована серия образцов КТ сплавного типа с длинами волн максимумов эмиссии в пределах 540-581 нм (Рис.2). В качестве образца сравнения были синтезированы КТ состава CdSe/ZnS по стандартизированной методике.

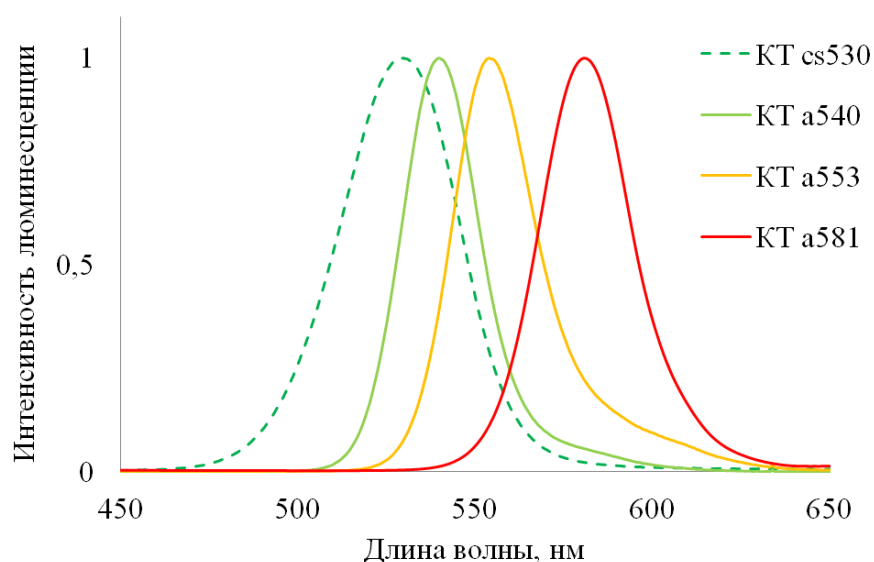


Рисунок 2 – Спектры люминесценции некоторых КТ, синтезированных в ходе работы

Длина волны максимума эмиссии образца сравнения составила 530 нм, а относительный квантовый выход 35%. Рассчитанные квантовые выходы серии образцов КТ сплавного типа составили от 20 до 53% в зависимости от образца. При увеличении доли Cd в КТ состава CdZnSeS происходит сдвиг пика люминесценции в длинноволновую область. Например, для синтеза образца с пиком люминесценции на 581 нм было использовано мольное соотношение Cd:Zn 1:15, а для образца с пиком на 540 нм 1:24 соответственно. Оптимальным соотношением прекурсоров Se:S:Cd было выбрано 15:15:1 соответственно. Соотношения реагентов варьировали в пределах от 5:5:1 до 20:20:1. Для формирования люминесцентных ядер сплавного типа достаточно 2-5 минут после инжектирования прекурсоров. Температуру синтеза варьировали в пределах от 220 до 360 °С. Нижний предел диапазона соответствует температуре синтеза КТ структуры ядро/оболочка по стандартизированной методике, а верхний предел соответствует температуре кипения олеиновой кислоты. Было определено, что при более равномерном нагревании на каждой стадии синтеза пики люминесценции получаемых КТ более симметричны, а значения квантового выхода выше. Суммарно полученные значения представлены в таблице (Таб.1). Под отношением x:y подразумевается

соотношение суммы моль металлов и неметаллов в реакционной смеси соответственно.

Таблица 1 – Исследованный диапазон и оптимальные параметры синтеза

Параметр	Диапазон	Оптимальное значение
T, С°	220 - 360	310
время нагревания, мин	15 - 30	30
время синтеза, мин	2 - 30	5
мольное отношение x:y	1:5 - 1:20	1:15

На рисунке 3 изображены ПЭМ снимки образцов КТ а581² (КВ = 46%; d = 5,1 ± 0,4 нм) и КТ а553 (КВ = 46%; d = 5,6 ± 0,8 нм). Указанные образцы обладают характерным свойством КТ на основе твердых растворов – при одинаковых значениях квантового выхода и размера, длина волны максимума эмиссии различается на 28 нм. Упорядоченное расположение кристаллов друг относительно друга свидетельствует о равномерном покрытии их молекулами стабилизирующих лигандов, что позволяет сделать вывод о высокой коллоидной стабильности синтезированных КТ.

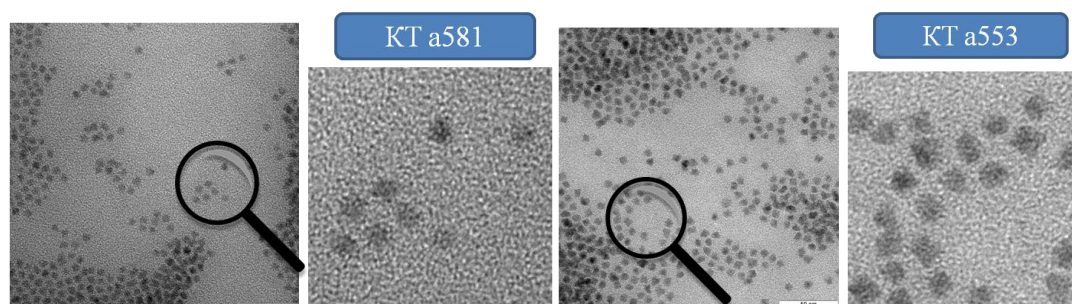


Рисунок 3 – ПЭМ снимки образцов КТ а581 и КТ а553

² КТ а(λ) – квантовые точки состава CdZnSeS с длиной волны максимума эмиссии λ.

Покрывание сплавных ядер оболочкой ZnS

Необходимость покрывания ядер КТ на основе твердых растворов оболочкой ZnS вызвана их низкой фотостабильностью. При хранении толуольного коллоида ядер сплавного типа даже в изолированном от света месте происходит снижение квантового выхода люминесценции до 50% от исходного в течение месяца. Однако нанесение избыточного слоя ZnS на поверхность сплавного ядра в значительной мере сказывается на его люминесцентных свойствах. Подбор оптимального соотношения реагентов для покрывания ядер состава CdZnSeS оболочкой ZnS проводили посредством порционного добавления суспензии стеарата цинка в октадецене-1 с добавлением серосодержащего производного триоктилфосфина (ТОФ-S) в реакционную смесь непосредственно во время синтеза КТ через равные промежутки времени (каждые 3 минуты). При этом перед каждым следующим добавлением отбирали аликвоту реакционной смеси для проведения анализа спектральных характеристик. Для удобства описания каждую порцию внесенного прекурсора обозначали как условную оболочку. Оптимальным было определено количество равное 3 условным оболочкам, поскольку при данных условиях КВ отобранной аликвоты соответствовал максимальному значению, а полуширина пика – минимальному.

Аналитическое определение глюкооксидазы

Проведена серия экспериментов по определению содержания глюкооксидазы на модельных средах в системе, основанной на тушении люминесценции КТ. Для образца КТ as548³ были построены кинетические кривые тушения в зависимости от концентрации глюкооксидазы в растворе. В экспериментах, описывающих аналитическое применение КТ сплавного типа, использовались КТ@ДЛК⁴. По кинетическим кривым тушения был построен

³ КТ as(λ) – квантовые точки состава CdZnSeS, покрываемые оболочкой ZnS с длиной волны максимума эмиссии λ .

⁴ КТ@ДЛК – квантовые точки, стабилизированные дигидролипоевой кислотой.

график в координатах Штерна-Фольмера для каждой минуты реакции, на основании которого, было рассчитано изменение константы Штерна-Фольмера на исследованном промежутке времени.

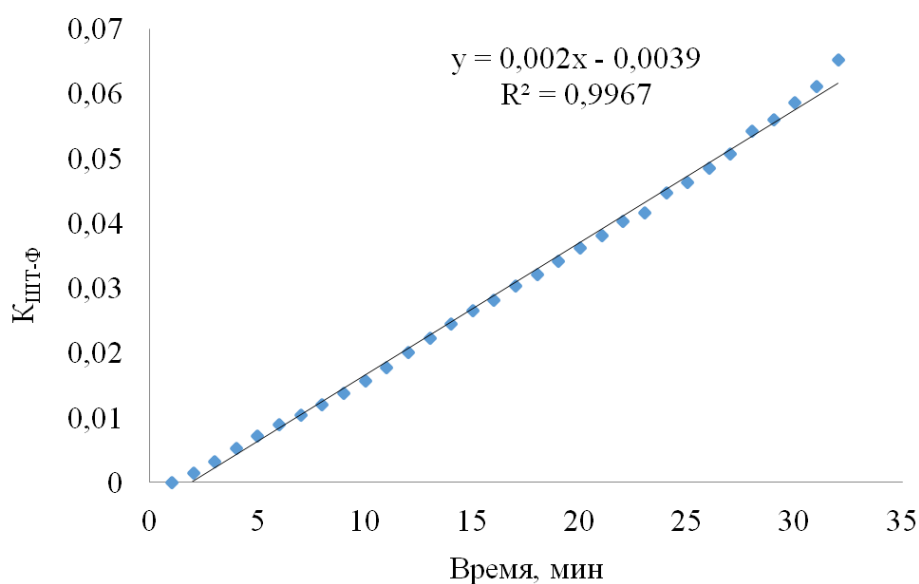


Рисунок 4 – Зависимость константы Штерна-Фольмера от времени

Поскольку изменение константы Штерна-Фольмера носит линейный характер (Рис.4), можно сделать вывод, что, не смотря на каталитическую природу реакции образования тушителя, возрастание его концентрации происходит линейно на исследуемом промежутке времени (30 мин). Рассчитанный предел обнаружения глюкооксидазы по правилу 3σ для исследованной системы составил 1 нмоль/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были синтезированы КТ на основе твердых растворов (сплавные) и определены оптимальные параметры их синтеза. Оптимальная температура синтеза составила 310 °С, время нагревания 30 минут, время формирования нанокристаллов 5 мин и соотношение металлов к неметаллам в реакционной смеси 1:15. Максимальный квантовый выход люминесценции в серии составил 53 %. В процессе анализа полученных данных обоснована

необходимость пассивации сплавных ядер оболочкой ZnS и определена её наиболее эффективная толщина (3 условные оболочки).

Для КТ, гидрофилизированных методом замены лигандов на дигидролипоевую кислоту, проведена серия экспериментов, моделирующих определение концентрации глюкооксидазы в растворе. Показано эффективное тушение люминесценции КТ в процессе ферментативной реакции глюкооксидазы и глюкозы. Получены аналитические характеристики исследуемого метода. Рассчитанный предел обнаружения глюкооксидазы составил 1 нмоль/л в модельных растворах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Rani S. et al. Review on the Materials Properties and Photoelectrochemical (PEC) Solar Cells of CdSe, CdZnSe, CdInSe, Thin Films // Mater. Sci. Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2015. Vol. 832. P. 1–27.
2. Medintz I.L. et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2005. Vol. 4, № 6. P. 435–446.
3. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение / Москва: ФНМ, 2007. С. 1–34.
4. Stober W., Fink A., Ernst Bohn D. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // Journal Of Colloid And Interface Science. 1968. Vol. 26. 62–69 p.
5. Darbandi M., Urban G., Krüger M. Bright luminescent, colloidal stable silica coated CdSe/ZnS nanocomposite by an in situ, one-pot surface functionalization // J. Colloid Interface Sci. Academic Press, 2012. Vol. 365, № 1. P. 41–45.
6. Сперанская Е.С. Квантовые точки на основе селенида кадмия: получение, модификация и применение в иммунохимическом анализе: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е.С. Сперанская. - Саратов, 2013. - 23 с.
7. Вострикова А.М. Физико-химические основы получения некоторых многофункциональных люминесцентных частиц и их свойства: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.М. Вострикова. - Саратов, 2018. - 31 с.
8. Clapp A.R., Goldman E.R., Mattoussi H. Capping of CdSe–ZnS quantum dots with DHLA and subsequent conjugation with proteins // Nat. Protoc. Nature Publishing Group, 2006. Vol. 1, № 3. P. 1258–1266.
9. Wu Y. et al. Fluorescence ELISA based on glucose oxidase-mediated fluorescence quenching of quantum dots for highly sensitive detection of Hepatitis B // Talanta. Elsevier, 2018. Vol. 181. P. 258–264.
10. Liang Y. et al. Fluorescence ELISA for sensitive detection of ochratoxin A based on glucose oxidase-mediated fluorescence quenching of CdTe QDs // Anal. Chim. Acta. Elsevier, 2016. Vol. 936. P. 195–201.
11. Hu M. et al. H₂O₂-sensitive quantum dots for the label-free detection of glucose // Talanta. Elsevier, 2010. Vol. 82, № 3. P. 997–1002.