

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

Получение и свойства квантовых точек состава $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Пономаревой Татьяны Сергеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание



дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2020 г.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы: Коллоидные полупроводниковые квантовые точки (КТ) оказались хорошими кандидатами для недорогих и высокопроизводительных приложений. За последние несколько десятилетий КТ структуры I-III-VI приобрели огромный интерес. По сравнению с двойными КТ II-VI или IV-VI, тройные КТ менее токсичны, экологичны, обладают превосходными оптическими свойствами, такими как КТ II-VI, и демонстрируют высокие рабочие характеристики. Оптические и электронные свойства являются легко настраиваемыми и имеют излучение в ближней инфракрасной области за счет изменения молярного содержания прекурсоров. Благодаря этим свойствам они полезны в широких областях применения, таких как фотоэлектрические детекторы, солнечные элементы, светодиоды и биовизуализация. Для повышения функциональности, стабильности и диспергируемости ядра КТ I-III-VI покрывают защитной оболочкой, как правило, цинковой.

В настоящее время описано множество работ по синтезу и оптимизации методик получения КТ тройной структуры. Наиболее изучены методы высокотемпературного и инъекционного органического синтеза с последующим обменом лигандов для перевода в водный раствор. Однако, они представляю собой сложную многостадийную процедуру, которая требует специального оборудования и условий. Эти проблемы можно решить, используя методы синтеза КТ непосредственно в воде и других полярных растворителях, которые позволяют получать гидрофильные КТ без дополнительных трудоемких стадий очистки и гидрофиллизации.

Научная новизна продемонстрирована в возможности получения методом водного синтеза стабильных КТ типа ядро/оболочка $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ с включением дополнительных ионов меди и эмиссией в ближней ИК-области спектра.

Цель настоящего исследования заключается в синтезе стабильных КТ структуры ядро-оболочка состава $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ методом водного синтеза и изучение их оптических свойств.

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

- покрыть ядра AgInS_2 цинковой оболочкой для улучшения фотостабильности и повышения квантового выхода люминесценции
- изучить влияние молярного соотношения реагентов на оптические свойства КТ
- провести фракционирование образцов с целью очистки и селективного распределения КТ в зависимости от их размера
- изучить влияние ионов меди на оптико-люминесцентные свойства КТ

Структура и объем работы: Работа состоит из введения, трёх глав, семи разделов, заключения, библиографического списка, состоящего из 71 наименования. Работа изложена на 50 листах и включает 19 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы работы, изложена новизна и сформулирована цель работы.

В первом разделе первой главы представлен обзор литературы по КТ и их свойствам.

Во втором разделе рассмотрены особенности синтеза КТ тройной структуры.

В третьем и четвертом разделе описаны методы водного синтеза КТ тройной структуры и их применение соответственно.

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

В 1988 году Марк Рид ввел термин «квантовая точка», который одновременно отражал малые размеры (1-20 нм) и квантовую природу изменения её энергетического спектра [1]. Энергетический спектр КТ принципиально отличается от объемного полупроводника и характеризуется дискретными уровнями энергии, подобным уровням энергии одиночного атома [2]. Люминесценция КТ возникает в результате уширения запрещенной зоны полупроводника в малых кристаллах, по сравнению с объемным материалом. 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.

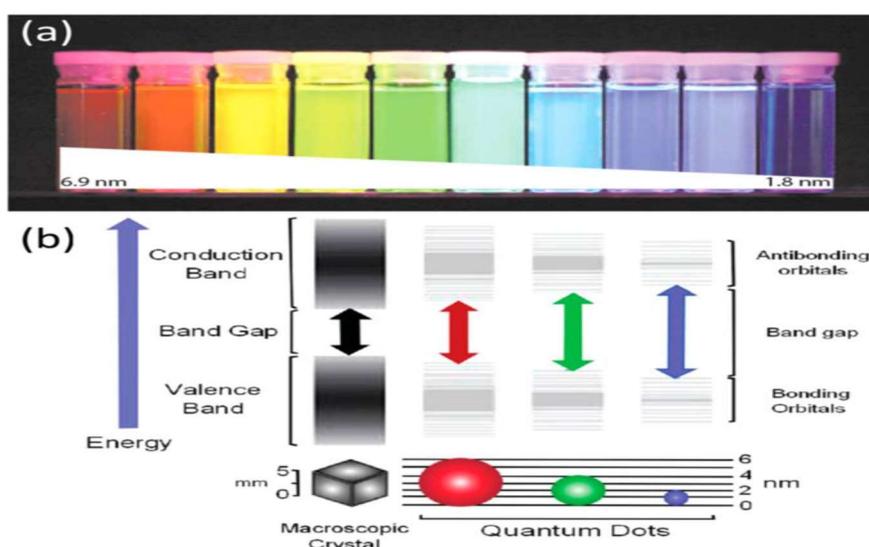


Рисунок 1 – а) КТ различных цветов свечения, б) Диаграмма квантования энергетических уровней в полупроводниковых кристаллах [3]

К уникальным оптическим свойствам КТ относят [1]:

- 1) Широкий спектр поглощения
- 2) Высокий квантовый выход люминесценции
- 3) Высокая фотостабильность
- 4) Малые размеры КТ
- 5) Возможность конъюгирования с чувствительными биологическими компонентами
- 6) Возможность существования в виде золей

До последнего десятилетия большинство исследований было сосредоточено на КТ структуры II-VI (CdSe или CdTe), но токсичность кадмия ограничивают их применение. В настоящее время I-III-VI полупроводниковые КТ (например, CuInS₂, AgInS₂) рассматриваются как одна из основных альтернатив безкадмиевых КТ.

Для КТ структуры I-III-VI на основе халькогенида индия характерны некоторые особенности, в частности, нестехиометрия и катионное легирование [3-6]. Как и для КТ на основе халькогенидов кадмия и свинца, для тройных КТ характерны размерные зависимости оптических характеристик (поглощение, флуоресценция) в результате пространственного ограничения носителей заряда. Они также демонстрируют высокую фотостабильность и большое значение коэффициента оптического поглощения (для сульфида меди-индия $\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, эти наночастицы демонстрируют длительное время затухания люминесценции, достаточно высокое значение квантового выхода (КВ), большое расстояние между максимумами поглощения и излучения (Стоксов сдвиг), настраиваемую эмиссию от видимой до ИК-области спектра и широкую полосу люминесценции [7].

Тройные КТ обычно синтезируются в коллоидных растворах, где скорости зародышеобразования и роста ядер можно надежно контролировать. Подобно КТ на основе халькогенида кадмия и свинца, наиболее точный контроль над структурой и морфологией тройных КТ был

достигнут с помощью хорошо известных высокотемпературных синтезов в органических растворителях [8-10]. Однако, многие потенциальные применения тройных КТ, в частности, в качестве люминесцирующих биомаркеров, требуют, чтобы КТ были растворимыми в полярных растворителях, особенно в воде. Перенос КТ в водные растворы обычно осуществляется путем обмена первичных лиофильных лигандов с более мелкими бифункциональными молекулами, такими как меркаптоуксусная или меркаптопропионовая кислота, которая может пассивировать поверхность КТ и в то же время делать их растворимыми в полярных средах [11,12]. В качестве альтернативы в последнее время активно предпринимаются попытки получения тройных КТ непосредственно в воде и других полярных растворителях. К преимуществам данного подхода относят:

- 1) Увеличение выхода продукта
- 2) Использование нетоксичных растворителей и реагентов
- 3) Уменьшение количества органических отходов, что приводит к низкому влиянию на окружающую среду.
- 4) Низкая стоимость
- 5) Улучшенная биосовместимость и хорошая воспроизводимость
- 6) Отсутствие инертной атмосферы

При таком подходе, реакция обычно происходит между поверхностными лигандами и предшественниками металлов. Нитраты металлов или галогениды металлов используются в качестве прекурсоров для металла, тиомочевина и сульфид натрия используются в качестве источника серы из-за их прямой растворимости в воде. Водорастворимые тиолы, такие как глутатион, меркаптоуксусная кислота, меркаптопропионовая кислота, L-цистеин и т. д., используются в качестве стабилизаторов поверхности [13-17].

Как правило, синтез КТ ядро/оболочка представляет собой двухэтапный процесс, сначала синтез ядер, а затем покрытие защитной оболочкой.

Получение и характеристика КТ состава $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

Основным принципом выбранного нами метода синтеза КТ становится реакция между сульфидом натрия и смесью комплексов тиогликолата серебра (I) и индия (III) в водном растворе. Сульфид натрия с высокой реакционной способностью используется в качестве источника серы, так как он может быстро высвобождать ионы S^{2-} в реакционный раствор, что приводит к быстрому зародышеобразованию. 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 мы использовали тиогликоловую кислоту в качестве стабилизатора поверхности КТ.

Для синтеза КТ, нитрат серебра(I), хлорид индия (III) и сульфид натрия использовались в начальном молярном соотношении $\text{Ag:In:S} = 1:7:10$. После чего мы увеличили концентрацию ионов серебра Ag^+ в растворе и изучили влияние данного фактора на люминесценцию полученных КТ. Соотношение было (2:7:10).

Эмиссионные свойства КТ AIS проанализировали с помощью люминесцентной спектроскопии. На рис.1. представлены спектры люминесценции образцов КТ с различным молярным соотношением реагентов.

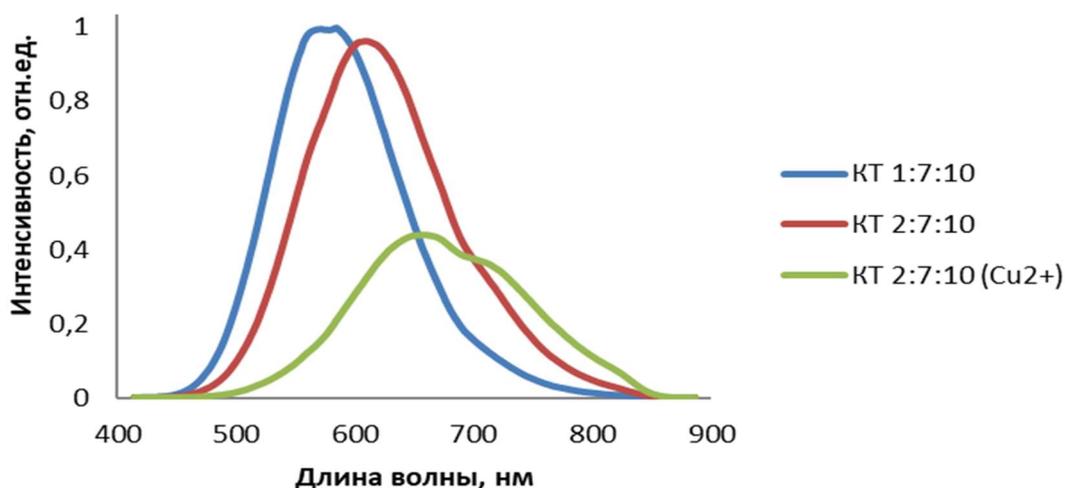


Рисунок 1 - Спектры люминесценции КТ с различным молярным соотношением реагентов. λ возб.=340 нм

Как видно из полученных данных, максимальная интенсивность люминесценции характерна для образцов КТ с соотношением реагентов (Ag:In:S:1:7:10), которые испускают свет в желтой области спектра (λ макс.=590 нм). При увеличении концентрации ионов Ag^+ и изменения соотношения (Ag:In:S:2:7:10) происходит смещение максимума длины волны люминесценции в длинноволновую область спектра на 35 нм, а интенсивность падает на 10 %. При этом полученные КТ с соотношением 2:7:10 имеют оранжевую эмиссию (λ макс.=625 нм). Вероятно, это связано с более высокой скоростью катионного обмена ионов Ag^+ с ионами цинка Zn^{2+} , чем с катионами индия In^{3+} , потому что связь серы с In^{3+} сильнее, чем с Zn^{2+} .

Так как одними из главных особенностей КТ AIS/ZnS являются нестехеометрический состав и эффект катионного легирования, то мы решили исследовать влияние ионов меди Cu^{2+} , в качестве легирующей примеси на оптико-люминесцентные свойства полученных КТ AIS/ZnS.

В спектре люминесценции КТ, легированных ионами меди наблюдалось смещение максимума полосы ФЛ в красную область спектра на 60 и 25 нм по сравнению с КТ с молярным соотношением 1:7:10 и 2:7:10 соответственно. Это можно объяснить тем, что ионы меди могут заполнять собственные вакансии в решетке AIS, а также частично замещать в узлах решетки ионы Ag^+ . Однако стоит отметить, что в два раза уменьшается интенсивность ФЛ

по сравнению с нелегированными КТ 1:7:10 и 2:7:10. Это может быть связано с более высокой скоростью безызлучательной рекомбинации в легированных КТ по сравнению с нелегированными КТ.

Электрофорез в геле позволяет разделять компоненты по соотношению заряда к размеру, поскольку продукты синтеза могут демонстрировать некоторые изменения поверхностного заряда из-за поверхностных групп. Этот метод также обеспечивает четкую визуальную оценку и не требует большого объема образца.

Как видно на электрофореграмме движение КТ направлено к аноду, что доказывает их отрицательный заряд из-за наличия карбоксильных групп на поверхности. Кроме этого, полученные нелегированные образцы КТ имеют практически одинаковую электрофоретическую подвижность о чем свидетельствует их одинаковая форма и расстояние от линии старта. КТ, легированные ионами Cu^{2+} имеют небольшой «хвост», который связан с увеличением размера КТ.



Рисунок 2 - Электрофореграмма образцов КТ с различным молярным соотношением реагентов (1,2 до подачи тока, 3,4 после)

Кроме достаточно простого и не требующего дорогостоящего оборудования метода синтеза, одним из главных преимуществ данного процесса является возможность фракционирования образцов. Оно основано на зависимости кинетики коагуляции коллоидных нанокристаллов от размера при добавлении изопропилового спирта. Более крупные частицы КТ коагулируют и осаждаются быстрее, чем мелкие частицы, что позволяет

получать КТ с различным цветом эмиссии и делает возможным использовать их в мультиплексных анализах.

Как видно из представленных данных, фракционирование КТ с молярным соотношением реагентов Ag:In:S 1:7:10 позволило получить 9 фракций с широким диапазоном люминесценции от светло-оранжевого до светло-зеленого цвета. Спектры поглощения фракций КТ AIS/ZnS 1:7:10 имеют вид непрерывных полос без отчетливых максимумов или горбов и непрерывно смещают край полосы к более коротким длинам волн по мере увеличения числа фракций (рис. 3). С увеличением номера фракции КТ AIS/ZnS 1:7:10 полоса люминесценции КТ смещается в коротковолновую область в среднем ~ на 8-10 нм, что связано с пассивацией поверхностных дефектных состояний, участвующих в безызлучательной электронно-дырочной рекомбинации и диффузии ионов Zn^{2+} в решетку КТ.

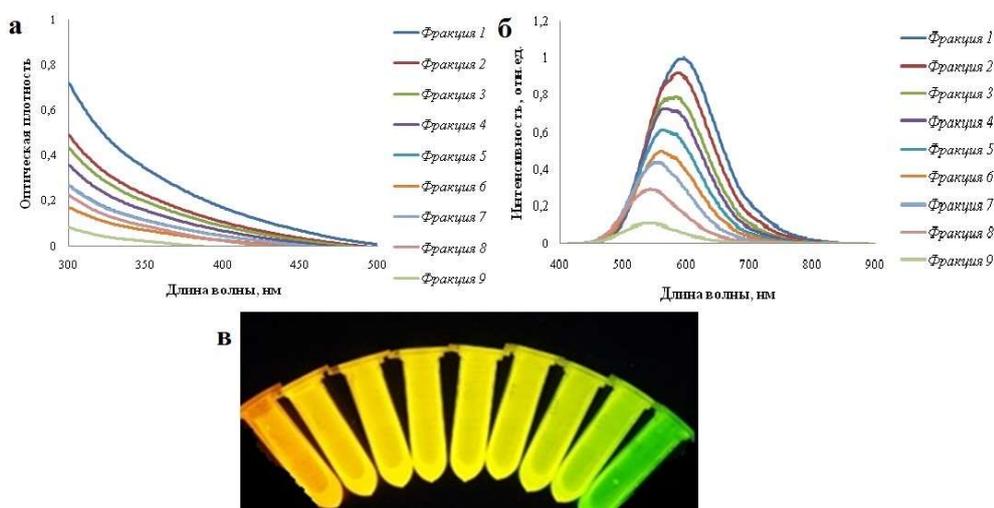


Рисунок 3 – а) Спектры поглощения фракций КТ 1:7:10; б) Спектры люминесценции фракций КТ 1:7:10 при λ возб.=340 нм; в) Снимок фракций КТ1:7:10

Максимум длины волны люминесценции уменьшается с увеличением числа фракций. Это связано с увеличением ширины запрещенной зоны, а следовательно с уменьшением размера фракций КТ, и последующим сдвигом полосы максимума люминесценции в коротковолновую область. Максимум

испускания для первой фракции составил 598 нм, для последней 544 нм, что соответствует зеленой области спектра.

Увеличение концентрации и молярного соотношения Ag^+ в коллоидном растворе позволило получить образцы фракций КТ в широком диапазоне спектра от зеленой области до красно-оранжевой. В спектрах поглощения фракций КТ AIS/ZnS 2:7:10 в зависимости от доли КТ наблюдается характерное непрерывное смещение края полосы оптической плотности в коротковолновую область спектра (рис.4). Соотношение КТ 2:7:10 позволило сместить максимум длины волны люминесценции в длинноволновую область спектра и получить образцы фракций в красно-оранжевой области ($\lambda = 625$ нм) за счет того, что скорость катионного обмена серебра с цинком выше, чем серебра с индием. При этом с увеличением номера фракций происходит снижение интенсивности люминесценции, связанное с увеличением ширины запрещенной зоны, а следовательно с уменьшением размера КТ.

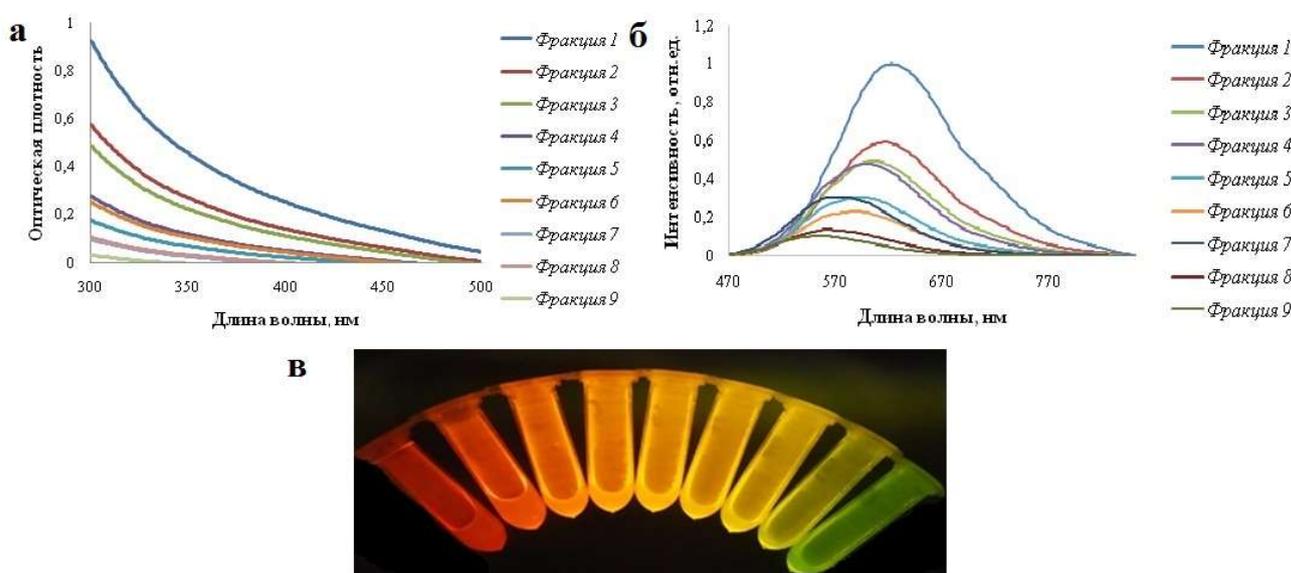


Рисунок 4 – а) Спектры поглощения фракций КТ 2:7:10; б) Спектры люминесценции фракций КТ 2:7:10 при λ возб.=340 нм; в) Снимок фракций КТ 2:7:10

По мере последовательного осаждения фракций, их размер уменьшается, заселенность фракций становится меньше и это приводит к смещению

максимума полосы ФЛ в коротковолновую область спектра от 625 нм (фракция 1) к 558 нм (фракция 9).

Легирование ионами меди Cu^{2+} КТ AIS/ZnS позволило получить 5 фракций с эмиссией от желтой до ближней ИК области спектра. В спектрах поглощения фракций КТ AIS/ZnS 2:7:10, легированных Cu^{2+} в зависимости от доли КТ наблюдается характерное непрерывное смещение края полосы оптической плотности в коротковолновую область спектра (рис.5.). Согласно представленным данным ширина полосы люминесценции значительно увеличивается, а интенсивность падает с увеличением числа фракций. Отрицательное влияние легирования ионами Cu^{2+} КТ на интенсивность ФЛ уравнивается уменьшением среднего размера легированных КТ, что вероятно приводит к сильному усилению излучательной рекомбинации. Уменьшение среднего размера легированных КТ приводит к синему сдвигу максимума люминесценции, в результате чего получается серия относительно ярко излучающих нанокристаллов с цветом свечения, варьирующихся от темно-красного ($\lambda=668$ нм) до желтого ($\lambda=596$ нм), и с увеличением КВ ФЛ от 9 % для первой фракции до 32 % к наименее населенной фракции КТ № 5.

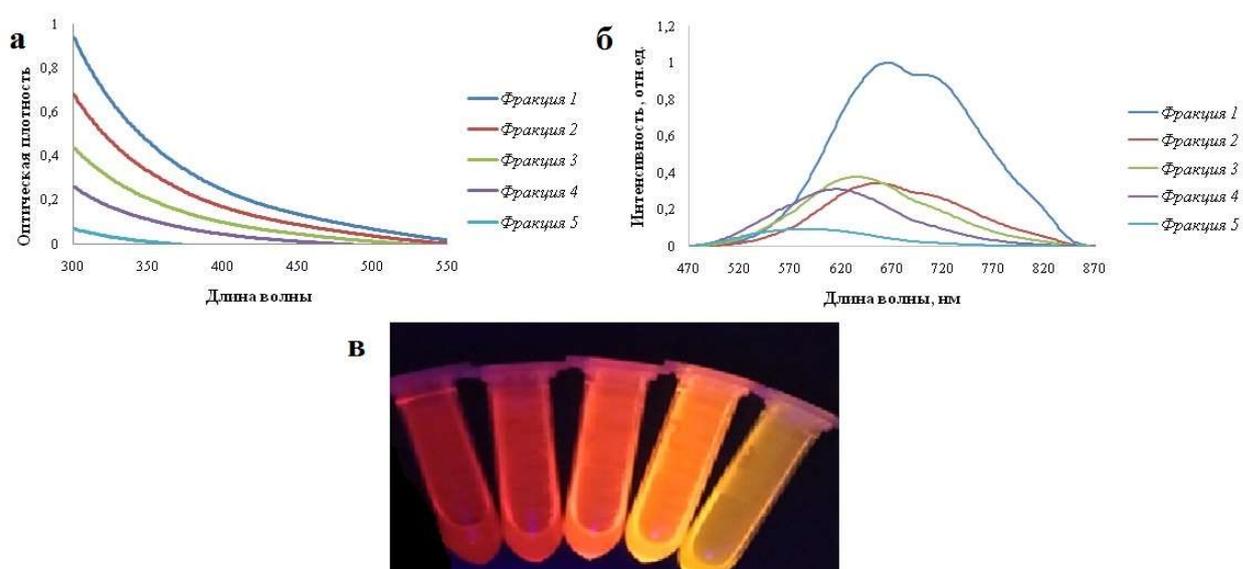


Рисунок 5 – а) Спектры поглощения фракций КТ, легированных ионами Cu^{2+} ; б) Спектры люминесценции фракций КТ, легированных ионами Cu^{2+} при λ возб.=450 нм; в) Снимок фракций КТ, легированных ионами Cu^{2+}

Заключение

1. Проанализирована литература, посвященная описанию свойств и методов синтеза КТ различного состава. Выявлены основные оптические свойства КТ, преимущества и недостатки КТ структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$.
2. Осуществлен водный синтез КТ структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. Полученные квантовые структуры имели максимальную длину волны люминесценции 625 нм и относительный квантовый выход 20%.
3. Проведена процедура фракционирования КТ для очистки и селективного распределения. Благодаря этому удалось получить от 5 до 9 фракций КТ, люминесцирующих в широком диапазоне спектра, от зеленой до ближней ИК-области ($\lambda=544-668$ нм).
4. Изучено влияние изменения концентрации Ag^+ на оптические свойства $\text{KTAglInS}_2/\text{ZnS}$, с целью улучшения их оптических характеристик. Показано, что увеличение концентрации ионов Ag^+ приводит к смещению максимума длины волны испускания в длинноволновую область спектра на 35 нм по сравнению с КТ, полученных по стандартной методике.
5. Изучено влияние ионов Cu^{2+} на оптические свойства КТ AIS/ZnS . Показано, что легирование ионами Cu^{2+} КТ AIS/ZnS смещает максимум полосы люминесценции в ближнюю ИК-область спектра ($\lambda=668$ нм).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Александрова О. А. и др. Наночастицы, наносистемы и их применение. Ч. 1. Коллоидные квантовые точки/под ред. ВА Мошникова, ОА //Уфа: Аэтерна. – 2015.
2. Васильев Р. Б., Дирин Д. Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение //М.: МГУ. – 2007. – С. 50.
3. Pietryga J. M. Spectroscopic and Device Aspects of Nanocrystal Quantum Dots./ J. M. Pietryga // Chem. Rev. – 2016. – Т.116. – С. 10513–10622.
4. Fan, F. J. Energetic I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Nanocrystals: Synthesis, Photovoltaic and Thermoelectric Applications. / F. J Fan // Energy Environ. Sci. – 2014. –Т.7. – С. 190–208.
5. Aldakov D. Ternary and Quaternary Metal Chalcogenide Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications. / D. Aldakov // J. Mater. Chem. – 2013. – Т.1. –С. 3756–3776.
6. Thomas S. R. Recent Developments in the Synthesis of Nanostructured Chalcopyrite Materials and Their Applications: A Review. / S. R. Thomas// RSC Adv. – 2016. – Т.6. – С. 60643–60656.
7. Stam van der W. Prospects of colloidal copper chalcogenidenanocrystals./ W. van der Stam // ChemPhysChem. -2016.- Т.17. - С.559–581.
8. Wang R., Shang Y., Kanjanaboos P., Zhou W., Ning Z., Sargent E. H. Colloidal Quantum Dot Ligand Engineering for High Performance Solar Cells. / R. Wang // Energy Environ. Sci. – 2016. – Т.9. – С. 1130–1143.
9. Xu G., Zeng S., Zhang B., Swihart M. T., Yong K. T., Prasad P. N. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine. / G. Xu // Chem. Rev. – 2016. –Т.116. – С.12234–12327.
10. Kolny-Olesiak J., Weller H. Synthesis and Application of Colloidal CuInS₂ Semiconductor Nanocrystals. / J. Kolny-Olesiak // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – Т.5. – С.12221–12237.

11. Sharma D. Quantum Dot Sensitized Solar Cells: Recent Advances and Future Perspectives in Photoanode. / D. Sharma // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2016. – T.155. – C. 294–322.
12. Torimoto T., Kameyama T., Kuwabata S. Photofunctional Materials fabricated with Chalcopyrite-Type Semiconductor Nanoparticles Composed of AgInS₂ and Its Solid Solutions. / T. Torimoto // J. Phys. Chem.Lett. – 2014. – T.5. – C.336–347.
13. Mazing D. S. et al. Synthesis of Ternary Metal Chalcogenide Colloidal Nanocrystals in Aqueous Solutions / D. S. Mazing et al/ // Optics and Spectroscopy. – 2018. – T. 125. – №. 5. – C. 773-776.
14. Stroyuk O. et al. “Green” Aqueous Synthesis and Advanced Spectral Characterization of Size-Selected Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystal Inks / O. Stroyuk et al. // Scientific reports. – 2018. – T. 8. – №. 1. – C. 1-10.
15. Mirhosseini H. N. et al. One pot and room temperature photochemical synthesis of high quantum yield NIR emissive Ag₂S@Ag (In, Zn)S₂ core-shells at the presence of air in water / H. N. Mirhosseini et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2019. – T. 380. – C. 111854.
16. Yang Y. et al. Facile surface engineering of Ag–In–Zn–S quantum dot photocatalysts by mixed-ligand passivation with improved charge carrier lifetime / Y. Yang et al. // Catalysis Letters. – 2019. – T. 149. – №. 7. – C. 1800-1812.
17. Yang Y. et al. In-situ growth of Zn–AgIn₅S₈ quantum dots on g-C₃N₄ towards 0D/2D heterostructured photocatalysts with enhanced hydrogen production /Y. Yang et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – T. 44. – №. 30. – C. 15882-15891.