

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

Кафедра общей и неорганической химии  
наименование кафедры

Оптимизация синтеза и исследование фотолюминесцентных свойств  
тройных квантовых точек AgInS/ZnS

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРЕСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Оломской Веры Владимировны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

зав.каф., д.х.н., проф.

должность, уч. степень, уч. звание

Тор

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

зав.каф., д.х.н., проф.

должность, уч. степень, уч. звание

Тор

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2023

**Введение.** Актуальность. В исследованиях последних лет всё больше изучается вопрос экологичности и снижения токсичности получаемых материалов. Большое внимание стало уделяться тройным КТ состава I-III-VI, которые не содержат тяжелые токсичные металлы, к примеру, кадмий, ртуть и свинец. Тройные КТ отличаются множеством преимуществ, включающих интенсивную флуоресценцию (ФЛ) в видимом и ближнем инфракрасном (БИК) свете [1], длительное время жизни ФЛ, большой Стоксов сдвиг, и широкие спектры ФЛ [2].

Способность принимать нестехиометрические соотношения компонентов позволяет варьировать размер, форму и состав КТ, адаптируя их под широкий диапазон целей. Однако необходимость учёта большого числа влияющих факторов создаёт высокую сложность планирования эксперимента. Помимо поиска оптимальных параметров синтеза необходимо думать о возможном снижении трудоёмкости и цены. В решении этой проблемы хорошо зарекомендовало себя использование в качестве растворителя воды, хотя и здесь возникает потребность в дополнительном выборе стабилизатора КТ. Актуальной задачей становится разработка и оптимизация методик синтеза с целью получения КТ с наиболее подходящими свойствами для конкретных задач.

Целью данной работы является оптимизация синтеза КТ состава  $\text{AgInS}/\text{ZnS}$ , получаемых двухэтапным одnoreакторным методом нагрева в водной среде, включающим в себя синтез ядер  $\text{AgInS}$  и нанесение на них оболочки  $\text{ZnS}$ , с последующей процедурой фракционирования по размеру. В качестве поверхностного лиганда выбрана 3-меркаптопропионовая кислота (МПК), обеспечивающая гидрофильность и стабильность КТ. Для достижения цели поставлены задачи работы:

- Получить КТ состава  $\text{AgInS}/\text{ZnS}$ , стабилизированных меркаптопропионовой кислотой (МПК) методом водного синтеза;
- Оптимизировать мольное соотношение прекурсоров КТ  ${}_x\text{Ag}_x\text{In}_x\text{S}/{}_x\text{ZnS}$ ;

- Оптимизировать время синтеза ядер и время нанесения оболочки на ядра;
- Осуществить фракционирование образцов с целью очистки и селективного разделения КТ в зависимости от их размера;

Структура и объём работы. Работа выполнена на 52 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, техники безопасности и заключения; содержит 14 рисунков, список литературных источников содержит 35 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы и сформулирована её цель.

В первой главе представлен литературный обзор по концепции тройных КТ, их характерным свойствам и методам получения, и влиянию условий синтеза на свойства КТ.

Во второй главе представлена подробная информация о методах, использованных в ходе исследования, описание полученных результатов и их обсуждение.

В конце представлены заключение, техника безопасности и список литературы.

**Основная часть. Обзор литературы.** КТ – коллоидные нанокристаллы полупроводниковых материалов, представляющие собой флуоресцентные наночастицы размером от 1 до 20 нм (меньше радиуса экситона Бора), как правило покрытые органическими лигандами [3]. В отличие от бинарных КТ, тройные I–III–VI КТ (I = Cu или Ag, III = In, Al, Ga или Bi и VI = S, Se или Te соответственно) состоят из менее токсичных элементов (лишенных Cd, Hg и т.д.) [4].

В зависимости от атомного состава, меняется размер КТ, а следовательно их ширина запрещённой зоны, что позволяет синтезировать КТ, излучающие фотоны от видимого до ближнего инфракрасного диапазона [5]. Настраиваемые спектры излучения тройных КТ I–III–VI делают их хорошими

кандидатами для биомедицинских приложений, поскольку ФЛ является важным параметром для большинства медицинских исследований [6]. Тем не менее, дефицит индия и галлия в земной коре может помешать их широкомасштабной коммерческой адаптации [7].

Стоит отметить, что немодифицированные тройные КТ (ядра) содержат много поверхностных эффектов, вследствие чего у них низкий квантовый выход (КВ ФЛ). Причина кроется в очень высоком отношении поверхности к объёму в результате их маленького размера. Поэтому правильно смоделированная и выполненная пассивация поверхности важна для обеспечения увеличения КВ ФЛ, интенсивности ФЛ и стабильности. Для улучшения КВ ФЛ, обеспечения стабильности и минимизации или уменьшения поверхностных дефектов поверхность ядра обычно покрывают оболочкой из материалов с большей шириной запрещённой зоны. В качестве материала оболочки часто используется ZnS, потому что у него более широкая запрещенная зона (3,7 эВ), чем у КТ, и небольшой ионный размер цинка, обеспечивающий правильное выравнивание зон с тройными КТ [6]

#### **Экспериментальная часть.**

Метод двухстадийного одnoreакторного («one-pot») синтеза, осуществленный непосредственно в водной среде, использован для получения КТ структуры ядро/оболочка состава AgInS/ZnS. Основой метода является реакция между сульфидом натрия и смесью меркаптокомплексов серебра (I) и индия (III) в водном растворе. С целью уменьшения поверхностного натяжения на границе раздела фаз и стабилизации поверхности КТ использовали МПК. Выбор данной кислоты в качестве стабилизатора и поверхностного лиганда обусловлен небольшим размером молекулы, возможностью сбалансировать реакционную способность ионов и получить карбоксильные группы, придающие гидрофильность и повышающие стабильность за счёт образования поверхностного отрицательного заряда на поверхности КТ.

С целью получения стабильных КТ с наиболее выгодными свойствами синтезировано несколько серий КТ, в которых последовательно варьировали химический состав (молярное соотношение Ag, In, S, Zn в ядре и оболочке), время синтеза и размер КТ.

В результате оптимизация молярного соотношения прекурсоров в ядре и оболочке установлено оптимальное соотношение реагентов  $\text{Ag:In:S:Zn} = 1:5:5:5$  и именно его использовали в дальнейших экспериментах.

Важным фактором правильного формирования зародышей, их роста до ядер КТ и покрытия ядер оболочкой является время синтеза. Избыточное или недостаточное время проведения каждого из этих этапов может негативно отразиться на свойствах КТ. Так, при слишком малом времени синтеза не сможет образоваться кристаллическая структура КТ, а при слишком большом времени синтеза, КТ начнут агломерировать и выпадать в осадок. В ходе работы регистрировали спектры раствора сразу после сливания реагентов и после достижения раствором температуры 96 °С (принято за 0 минут). Диапазон изучения времени – 0-90 минут с шагом в 10 минут.

По рисунку 1А можно понять, уже при сливании растворов начинают формироваться нанокристаллы, так как ФЛ начального раствора выше нуля. Увеличение интенсивности ФЛ с увеличением времени можно объяснить пассивацией поверхностных дефектов нанокристалла МПК и увеличением упорядоченности решетки при нагревании. В качестве оптимального времени синтеза ядер выбрано 60 минут, а времени нанесения оболочки – 40 минут. Уже на этапе добавления прекурсоров оболочки в раствор ядер КТ, наблюдали смещение максимума ФЛ в коротковолновую область, а интенсивность ФЛ увеличилась почти в два раза, что доказывает начало формирования оболочки (рисунок 1Б). При 80 минутах началось снижение интенсивности ФЛ, вероятно, по причине окисления поверхностных лигандов при избыточно долгом времени нанесения оболочки. В качестве оптимального времени нанесения оболочки выбрано 40 минут.

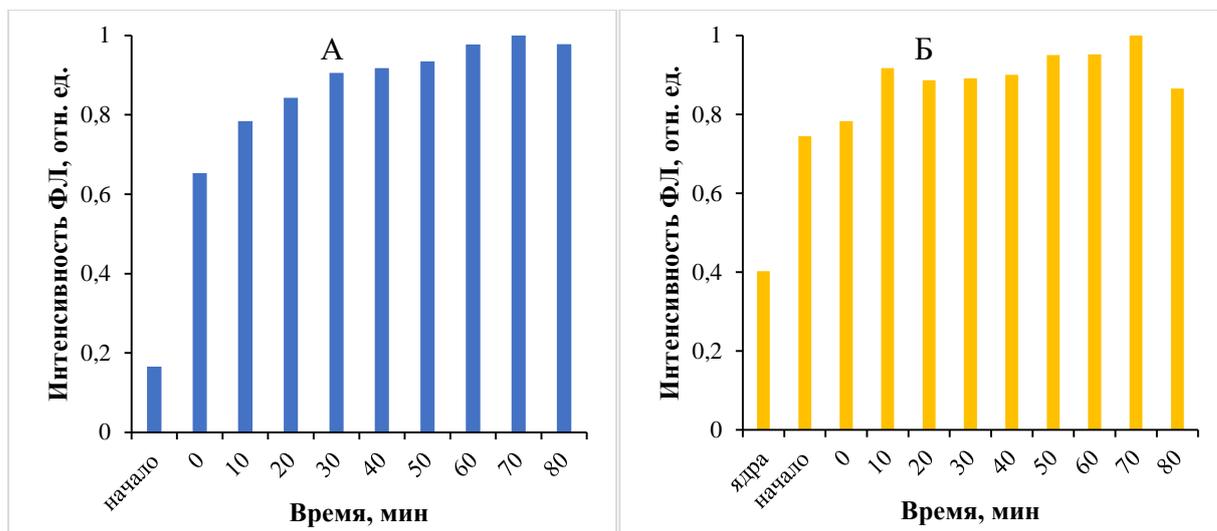


Рисунок 1. Зависимость интенсивности ФЛ от времени синтеза ядер AgInS (А) и КТ AgInS/ZnS (Б),  $\lambda_{\text{возб.}} = 340$  нм

После оптимизации синтеза, КТ AgInS с мольным соотношением Ag:In:S:Zn = 1:5:5:5 углубленно изучали методами инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (ФУРЬЕ-ИКС), ВРЭМ, спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. В первую очередь сравнивали, как изменяются свойства ядер AgInS после нанесения оболочки ZnS.

Процедура нанесения оболочки на ядра прошла успешно, так как полученные КТ AgInS/ZnS демонстрировали более высокие интенсивности ФЛ (рисунок 2Б) и КВ ФЛ, а также более узкую полную ширину на полувысоте спектра (ПШПВ, таблица 1). Ядра и КТ, покрытые оболочкой, не показали различий в характере спектров поглощения (рисунок 2А). Ввиду того, что ZnS – проводник с большей шириной запрещённой зоны, чем ядра КТ, смещение максимума ФЛ на 32 нм в коротковолновую область обуславливается встраиванием ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в кристаллическую структуру КТ (рисунок 2Б).

Увеличение интенсивности ФЛ КТ, покрытых оболочкой, относительно ядер на 60% обусловлено неорганической оболочкой, которая снижает поверхностные дефекты, тем самым значительно уменьшая вероятность нежелательного тушения ФЛ за счет безызлучательной рекомбинации.

При помощи ВРЭМ оценены морфология и размеры КТ (рисунок 2 В). Средний размер нанокристаллов составил  $\sim 3,8 \pm 0,7$  нм с межплоскостным расстоянием между соседними плоскостями решетки 0,32 нм, что

соответствует (112) кристаллической плоскости тетрагонального халькопирита AgInS.

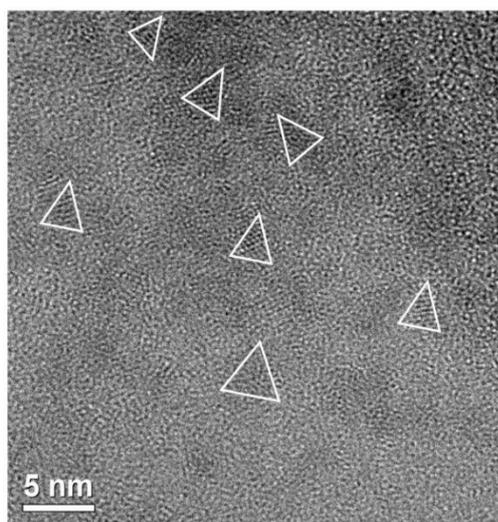
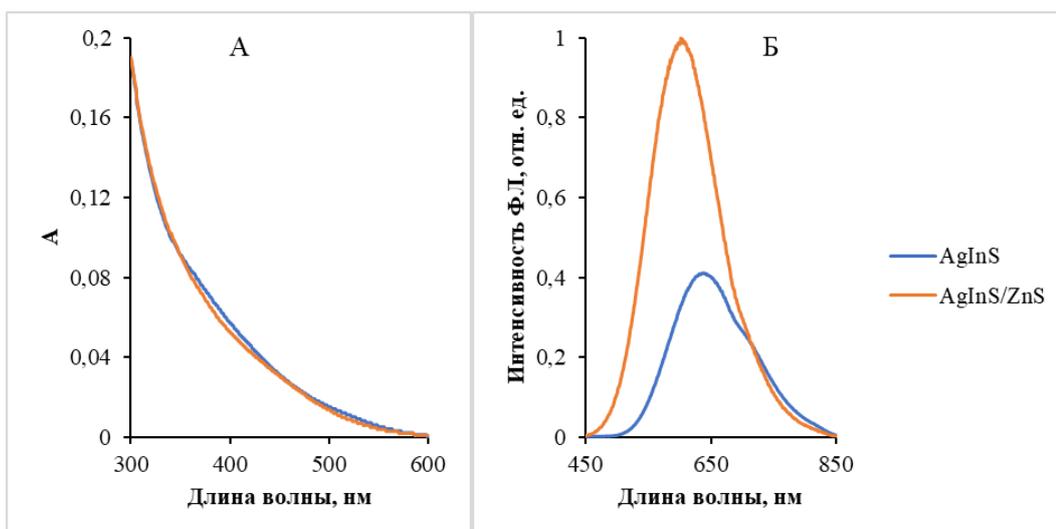


Рисунок 2 – Спектры поглощения (А) и ФЛ(Б) растворов ядер AgInS до покрытия оболочкой из ZnS и растворов КТ AgInS/ZnS; ВРЭМ растворов КТ AgInS/ZnS;  $\lambda_{\text{возб.}} = 340\text{нм}$

Таблица 1. Свойства ядер AgInS и КТ AgInS/ZnS

Раствор	ПШПВ, нм	КВ ФЛ, %	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ , нм
Ядра AgInS	159	18	637
КТ AgInS/ZnS	141	30	605

Для получения коллоидных образцов с отчетливо различающимися спектральными свойствами по размеру получена серия образцов коллоидного раствора КТ (Ag:In:S:Zn=1:5:5:5) с применением этапа селективной преципитации и последовательного центрифугирования.

Согласно данным, представленным на рисунке 3А, от фракции №1 к фракции №8 происходило постепенное смещение края полосы поглощения в коротковолновую область спектра, что обосновано увеличением энергии ширины запрещенной зоны, и, следовательно, уменьшением размера. Данное предположение подтвердили после оценки изображений фракций, полученных с помощью ВРЭМ. Оценка изображений ВРЭМ позволила выделить отдельные КТ размером от  $3,1\pm 0,8$  (фракция №1) до  $1,8\pm 0,4$  нм (фракция № 7) с кристаллическими полосами. Межплоскостное расстояние составило 0,32 нм, что характерно для грани (112) тетрагонального халькопирита. Влияние размерного эффекта также наблюдали при анализе спектров ФЛ фракций, в которых увеличение номера фракции коррелировало со сдвигом максимума ФЛ в коротковолновую область спектра от 635 до 544 нм (рисунок 3Б и 3В, таблица 2). Уменьшение неоднородности размера от первой к последней фракции при последовательном осаждении также взаимосвязано с уменьшением ПШПВ, представленной в таблице 2.

Таблица 2. Основные характеристики свойств фракций №1-8 КТ AgInS/ZnS, покрытых МПК

№ фракции	ПШПВ, нм	КВ ФЛ, %	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ , нм	Размер, нм
1	156	22	635	$3.1\pm 0.8$
2	135	32	618	-
3	128	37	611	$2.8\pm 0.5$
4	125	39	596	-
5	123	42	581	$2.4\pm 0.6$
6	120	35	572	-
7	118	25	555	$1.8\pm 0.4$
8	123	14	544	-

Для фракций КТ характерно увеличение интенсивности ФЛ от фракции №1 до фракции №5, а затем уменьшение интенсивности ФЛ до фракции №8. Такая куполообразная зависимость между размером и интенсивностью ФЛ, а также КВ ФЛ, связана с балансировкой вкладов излучательной рекомбинации

(из-за уменьшения размера КТ) и вероятности безызлучательной рекомбинации (из-за увеличения структурного беспорядка и плотности дефектов). Таким образом, уравнивание обеих тенденций приводит к оптимальному промежуточному размеру КТ, при котором эффективность ФЛ максимальна (КВ ФЛ=42% для фракции №5).

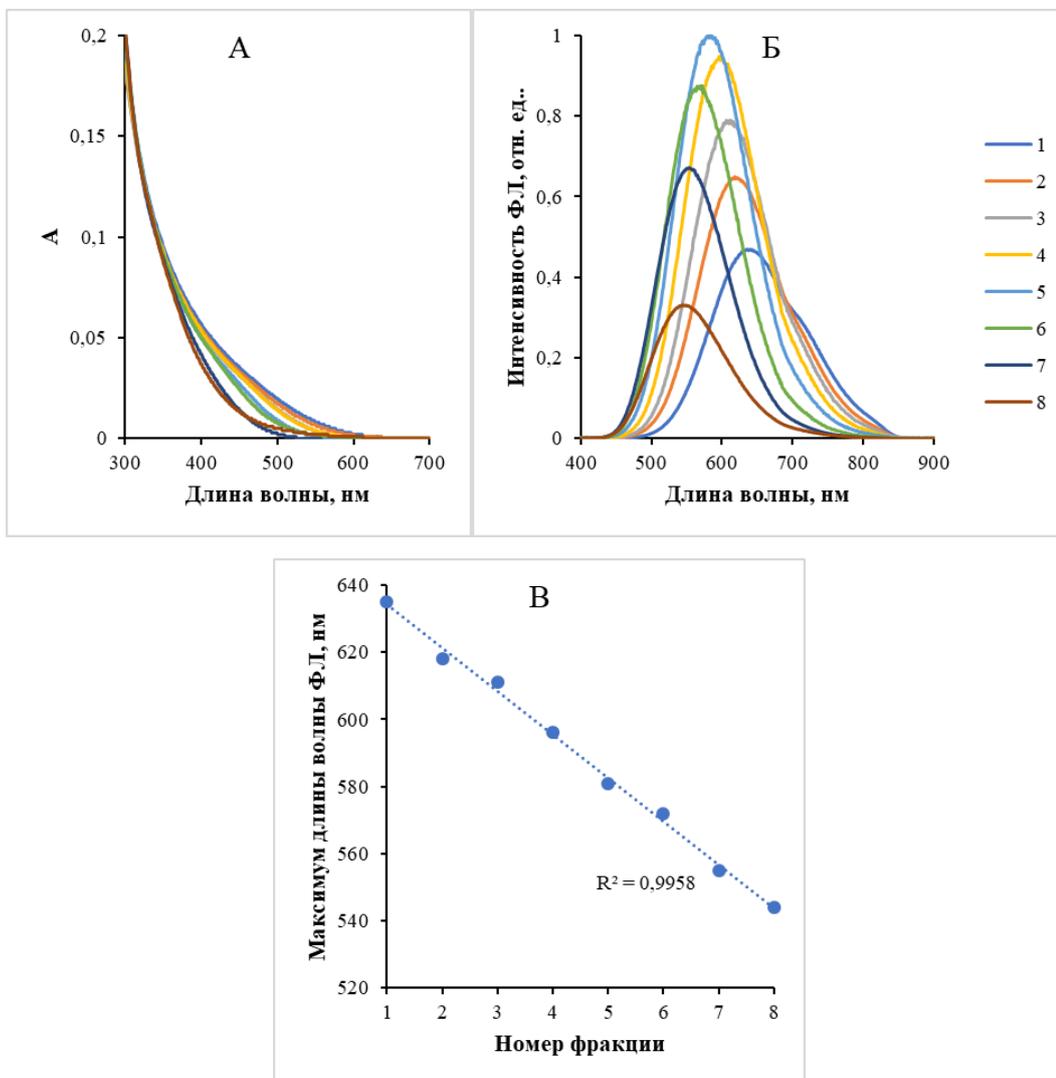


Рисунок 3 – Спектры поглощения (А) и ФЛ (Б), зависимость максимума ФЛ от номера фракций (В) КТ AgInS/ZnS (Ag:In:S:Zn=1:5:5:5), покрытых МПК;  $\lambda_{\text{возб.}} = 340$  нм

### Заключение

- Путём подбора мольного соотношения прекурсоров КТ и продолжительности синтеза ядер, а так же покрытия их оболочкой проведена оптимизация синтеза КТ состава AgInS/ZnS, получаемых двухэтапным однореакторным методом при нагреве в водной среде в присутствии стабилизатора МПК при температуре  $96 \pm 1$  °С.

- Наилучшими характеристиками по степени однородности и КВ ФЛ обладают образцы КТ AgInS/ZnS, синтезированные при использовании исходного мольного соотношения реагентов Ag:In:S:Zn =1:5:5:5. Лучшим временем синтеза ядер является 60 минут, а временем нанесения оболочки – 40 минут.

- Вследствие нанесения оболочки ZnS на ядра AgInS, получены КТ AgInS/ZnS, в которых интенсивность ФЛ увеличена на 60%, а максимум длины волны ФЛ сдвинут в коротковолновую область спектра на 32 нм по сравнению с ядрами без оболочки. КВ ФЛ полученных КТ составил ~30%, максимум длины волны ФЛ равен 605 нм, а средний размер частиц  $\sim 3,8 \pm 0,7$  нм.

- Полученные КТ AgInS/ZnS, покрытые МПК, селективно разделены по размеру методом последовательного осаждения и центрифугирования. Показано, что с увеличением номера фракции происходит смещение максимума длины волны ФЛ в коротковолновую область спектра от ~640 нм до ~540 нм и уменьшение среднего размера КТ от ~3.1 до ~1.8 нм. Максимальный КВ ФЛ достигнут для фракции №5 и составил 42%.

### **Список литературы.**

1. Martynenko I. V. Photoluminescence of Ag-In-S/ZnS quantum dots: Excitation energy dependence and low-energy electronic structure / I. V. Martynenko, A. S. Baimuratov, F. Weigert, J. X. Soares, L. Dharmo, P. Nickl, I. Doerfel, J. Pauli, I. D. Rukhlenko, A. V. Baranov, U. Resch-Genger // Nano Research. - 2019. - Vol. 12, № 7.- P. 1595–1603.
2. Dharmo L. Assessing the influence of microwave-assisted synthesis parameters and stabilizing ligands on the optical properties of AIS/ZnS quantum dots / L. Dharmo, K. D. Wegner, C. Würth, I. Häusler, V. D. Hodoroaba, U. Resch-Genger // Scientific Reports. - 2022. - Vol. 12, № 1. - P. 1–11.
3. Muñoz R. Ternary quantum dots in chemical analysis. Synthesis and detection mechanisms / R. Muñoz, E. M. Santos, C. A. Galan-Vidal, J. M. Miranda, A. Lopez-

Santamarina, J. A. Rodriguez // *Molecules*. - 2021. - Vol. 26, № 9. - P. 1–16.

4. Girma W.M. Synthetic strategies and biomedical applications of I-III-VI ternary quantum dots / W. M. Girma, M. Z. Fahmi, A. Permadi, M. A. Abate, J. Y. Chang // *Journal of Materials Chemistry B*. - 2017. - Vol. 5, № 31. - P. 6193–6216.

5. Yue L. Manganese-doped carbon quantum dots for fluorometric and magnetic resonance (dual mode) bioimaging and biosensing / L. Yue, H. Li, Q. Liu, D. Guo, J. Chen, Q. Sun, Y. Xu, F. Wu // *Microchimica Acta*. - 2019. - Vol. 186, № 5. - P. 1 - 8.

6. Aladesuyi O.A. Synthesis strategies and application of ternary quantum dots — in cancer therapy / O. A. Aladesuyi, O. S. Oluwafemi // *Nano-Structures and Nano-Objects*. - 2020. - Vol. 24. - P. 1 - 13.

7. Saha A. Ag<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-ZnS core-shell colloidal quantum dots: A near-infrared luminescent material based on environmentally friendly elements / A. Saha, G. Konstantatos // *Journal of Materials Chemistry C*. - 2021. - Vol. 9, № 17. - P. 5682–5688.