

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

**Влияние параметров синтеза на размер, состав и оптические свойства
квантовых точек на основе твёрдых растворов CdZnSeS**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Корнилова Данилы Александровича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель:

старший преподаватель, к.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д. Д. Дрозд

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2024

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы: За счёт уникальных оптических свойств квантовые точки (КТ) получили широкое распространение и применяются в различных областях: лазерные среды, конвертеры излучения, QLED, солнечные батареи и водородная энергетика [1–4]. В настоящее время все большую популярность приобретает применение КТ в биологии и медицине, а именно в разработке аналитических систем, контроле адресной доставки лекарств и развитии контроля воспалительных процессов [5–7].

Необходимость изменения размера КТ для варьирования оптических свойств накладывает серьезные ограничения на применение КТ. Поиски решения данной проблемы привели к появлению принципиально новых типов КТ, в которых оптические свойства можно регулировать путем изменения состава и структуры КТ. Такие КТ называют многокомпонентными квантовыми точками на основе твердых растворов (КТТР) или же квантовыми точками сплавного типа [7,8]. Среди КТТР всё большую популярность приобретают четырёхкомпонентные КТТР состава CdZnSeS. Выбор КТТР такого состава обусловлен их превосходными оптическими свойствами, такими как узкий пик флуоресценции (FWHM=10-30 нм), высокий КВ (до 85%) и отличные показатели оптической и коллоидной стабильности. Кроме того, варьирование количеств каждого из четырёх компонентов в составе КТ обеспечивает широкие возможности для изменения оптических свойств, однако вместе с тем увеличение числа компонентов приводит к усложнению синтеза и, соответственно, необходимости понимания механизмов кристаллообразования.

Таким образом, **целью** настоящей работы является оценка влияния некоторых параметров металлоорганического синтеза на оптические свойства, состав и размер КТТР CdZnSeS. Поставленная цель определила следующие **задачи**:

1. Синтезировать серию образцов КТТР с длинами волн максимумов флуоресценции в видимом спектральном диапазоне;

2. Изучить влияние изменения соотношений прекурсоров наночастиц на флуоресцентные свойства, размер и фактический состав КТТР;
3. Установить влияние суммарной молярности прекурсоров наночастиц на флуоресцентные свойства, размер и фактический состав КТТР;
4. Оценить влияние количества стабилизатора в реакционной смеси на флуоресцентные свойства, размер и фактический состав КТТР;

Структура и объем работы: Работа состоит из раздела обозначений и сокращений, введения, трёх глав («Обзор литературы», «Экспериментальная часть», «Результаты и обсуждения»), заключения и списка использованных источников, состоящего из 41 позиции. Работа изложена на 40 листах, включает 20 рисунков и 8 таблиц.

Во введении сформулирована цель работы и обоснована актуальность темы.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором изложено понятие КТ и их классификация

Вторая глава содержит информацию о методах синтеза КТТР и различных подходах к этим методам

Третья глава посвящена разбору процессов, происходящих во время синтеза КТТР

Основное содержание работы

Квантовые точки – это наноразмерные кристаллы неорганических полупроводниковых материалов, покрытые оболочкой из стабилизирующих органических молекул – лигандов [9]. Уникальность КТ заключается в квантово-размерном эффекте, проявляющимся в частицах, чей диаметр меньше радиуса электрон-дырочной пары (радиуса экситона Бора). В сплошном полупроводниковом кристалле валентная зона и зона проводимости являются непрерывными, в то время как в нанокристалле энергетические зоны разделены на квантованные энергетические уровни, подобные молекулярным орбиталям. Таким образом, меняя размер нанокристалла, можно менять размер запрещенной зоны и, соответственно, длину волны испускания фотонов при излучательном переходе электрона. КТ могут быть различными не только по составу, но и по числу компонентов, от числа компонентов зависит строение квантовой точки: легированные КТ, КТТР, КТ на основе гетеропереходов.

В настоящее время широко распространён метод горячей инъекции, в котором размер уже сформировавшихся нанокристаллов увеличивается до необходимого путем последовательного и единовременного впрыска дополнительного объема прекурсоров в горячий раствор.

К получению КТТР имеется два основных подхода: таковыми являются сплавление КТ типа ядро/оболочка и синтез методом горячей инъекции в различных его вариациях. Метод горячей инъекции имеет множество вариаций, среди которых использование различных прекурсоров металлов, неметаллов, использование различных растворителей и стабилизаторов. Сдвиг длины волны максимума флуоресценции осуществляют изменением соотношений металл-металл [10] или неметалл-неметалл [10–13] в зависимости от состава КТ и числа компонентов.

Метод сплавления [14] применяется ограниченно, его недостаток заключается в том, что указанным методом чаще получают гомогенные КТТР, чьи оптические свойства заметно уступают оптическим свойствам КТТР градиентной структуры.

Согласно термодинамическим расчётам, приведённым в [15] порядок образования мономеров и, соответственно слоёв КТТР в исследуемой системе следующий: CdSe, CdS, ZnSe, ZnS. Тем не менее обилие факторов, влияющих на конечный результат выращивания кристаллов не позволяют обозначить термодинамический фактор преобладающим.

Процесс формирования нанокристаллов можно разделить на 3 стадии: нуклеация, рост и стадия созревания Оствальда (СОст), в ходе которой кристаллы меньшего размера распадаются на мономеры, захватываемые кристаллами большего размера.

На стадии роста кристалла могут кристаллы малых размеров могут формировать агрегаты при столкновении, что описывает теория Ориентированного присоединения (ОрП), которая предполагает образование в растворе мезокристаллических структур, которые позднее способны осуществлять переход в истинно кристаллические вследствие диффузии молекул пространственно разделяющих субъединицы такого кристалла.

Дефекты кристаллической структуры нарушают электронную структуру КТ, это приводит к понижению КВ, увеличению Стоксова сдвига и увеличению времени жизни флуоресценции. КТТР формируются по механизму Странского-Крыстанова, описывающего процесс роста тонких плёнок, который тем не менее оказался применим и к КТ [16].

Точкой сплавления для наночастиц на основе кадмия является 270°C [14], при повышении температуры процесс идёт быстрее, при температурах ниже 270°C ускоряется созревание кристаллов Оствальда, что ведёт к росту кристаллов и сдвигу пика флуоресценции в красную область.

2.3 Методики, используемые в работе

2.3.1 Синтез КТТР состава CdZnSeS

Для синтеза КТТР состава CdZnSeS используются ацетаты кадмия и цинка в виде сухих порошков, а также прекурсоры TOP-S и TOP-Se. Синтез и хранение прекурсоров осуществляли в инертной среде

Синтез КТТР

Для синтеза КТТР навески ацетата кадмия и ацетата цинка помещали трехгорлую колбу объемом 25 мл. К смеси порошков приливали ОДЕ и олеиновую кислоту. Смесь эвапорировали при 150°C в течение 30-40 минут.

По истечении указанного времени прекращали эвапорирование, устанавливали продувание реакционной системы аргоном и повышали температуру до 310°C. При 310°C в колбу быстро инжесктировали смесь прекурсоров TOP-S/TOP-Se. Синтез проводили в течение 5 минут и в течение этого времени производили аликвотирование. По истечении 5 минут охлаждали колбу до 25-50°C.

Очистка КТТР

В остывшую смесь влили 1,5 мл толуола, перемешали и разлили в равном объеме по двум тубусам с винтовой крышкой. По каплям прибавляли в каждый тубус 95%-й этанол до образования эмульсии и перемешивали полученную эмульсию. Полученные эмульсии центрифугировали до полного осаждения. Полученную пасту высушивали паяльным феном до полного отверждения. Осадок растворяли в толуоле и переносили в стеклянную банку с герметичной винтовой крышкой.

3. Результаты и обсуждение

В ходе данной работы были синтезированы 3 серии образцов КТТР состава CdZnSeS, изучены их оптические свойства, морфология, а также соотнесены гипотетический и реальный составы. Параметры синтеза в каждой серии смещали относительно параметров, при которых получали контрольный образец – S0.

3.1 Изменение соотношений

В первой серии провели варьирование соотношений реагентов с последовательным увеличением кадмия, для изучения возможности получения КТТР с пиковой флуоресценцией в синей, зелёной и красной областях спектра.

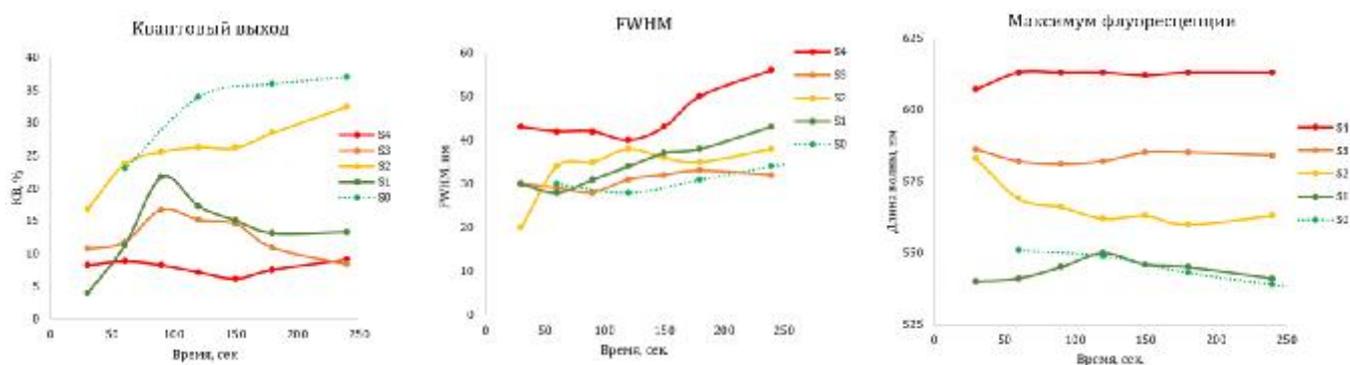


Рис. 10. Зависимость КВ, FWHM и длины волны пика ФЛ образцов, полученных при варьировании соотношений реагентов, от времени синтеза

Зависимость КВ ФЛ от времени синтеза позволяет понять какое время необходимо для формирования наиболее правильной структуры с наименьшим содержанием дефектов, которая в литературе обозначена как *точка яркости ФЛ* (англ. PL bright point). Тем не менее, данная точка не всегда наблюдается, что можно объяснить быстрым формированием структур, содержащих большое число кристаллографических дефектов.

Увеличение FWHM косвенно указывает на рост полидисперсности, что в свою очередь можно связать с увеличением максимального размера отдельных кристаллов за счёт указанных механизмов.

График, отражающий смещение пика ФЛ в течение синтеза показывает, что менее чем за минуту после впрыска прекурсоров в растворе формируется первоначальная структура, которая затем изменяется и сохраняет некоторое постоянство в соответствии с теми факторами, которые были описаны выше.

Данные о морфологии полученных образцов позволили заключить, что получаемые КТТР довольно неоднородны по размеру, что особенно характерно для образца S4, что объясняет высокое значение FWHM. Неправильная форма полученных КТ косвенно указывает на преобладание механизма ОрП.

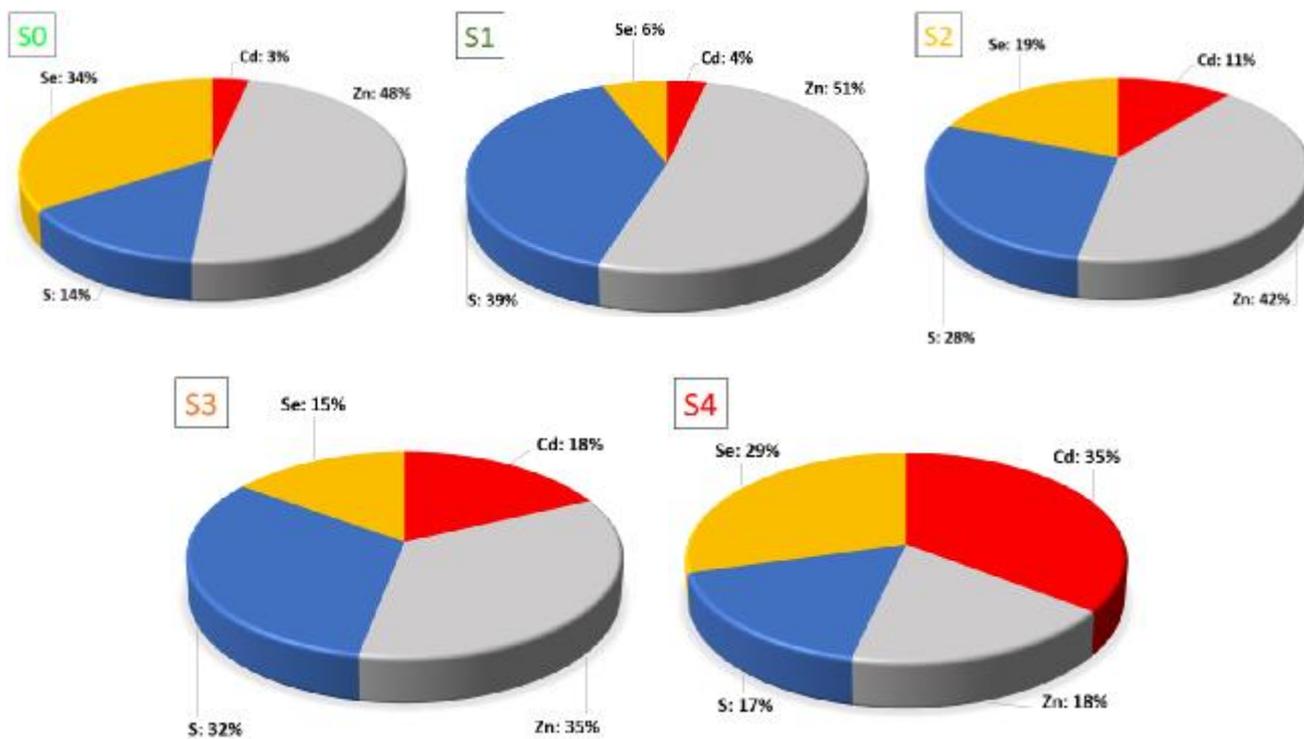


Рис.13. Фактический состав образцов КТ, полученных при варьировании соотношений

Процентные соотношения элементов в образцах КТ, полученные методом СЭМ-ЭДРС позволили выявить отклонения от расчётного содержания элементов в КТТР, для большинства образцов наблюдается повышенное содержание Cd и Se и пониженное содержание S, что согласуется с теорией.

3.2 Изменение общей концентрации реагентов

В данной серии синтезов изучали влияние общей концентрации реагентов в растворе на кинетику реакции.

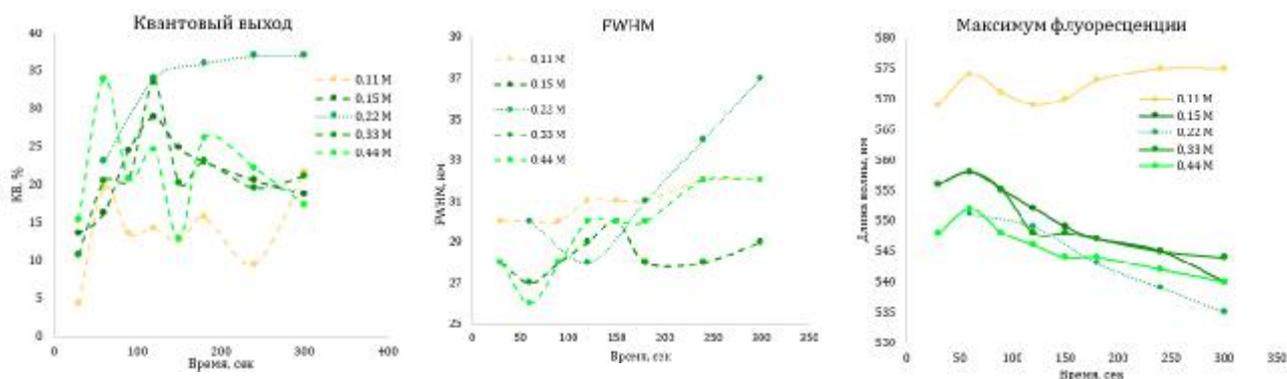


Рис. 14. Зависимость КВ, FWHM и длины волны пика ФЛ образцов, полученных при варьировании общей концентрации, от времени синтеза

Характер изменения КВ в течение синтеза отличается от зависимостей, полученных ранее и в данном случае предполагает некий равновесный процесс, который вероятно обусловлен формированием в системе нестабильных гетероструктурных КТ, которые под воздействием высокой температуры переходят в КТТР. Изменение FWHM во время синтеза имеет аналогичную зависимость и уже описано ранее.

Независимо от характера изменения общей концентрации реагентов в растворе мы наблюдали сдвиг ДВПФЛ в голубую область, тем не менее, относительно стандартного образца ДВПФЛ всех полученных КТ находился ближе к красной области, что предположительно обусловлено разными механизмами.

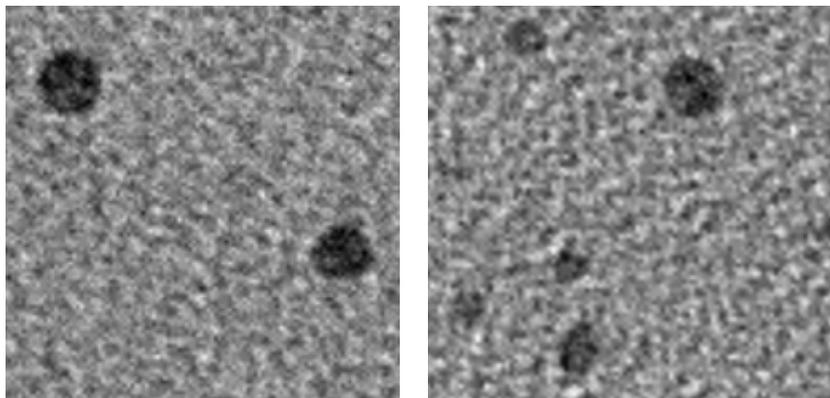


Рис.16. Фрагменты снимков ПЭМ для образцов с общей концентрацией реагентов при синтезе 0,44М (слева) и 0,33М (справа)

Округлая форма образцов говорит о минимальном вкладе механизма ОрП и, соответственно, меньшем количестве дефектов в кристалле. Фактические составы образцов коррелируют между собой (за исключением образца, синтезированного при общей концентрации 0,11М).

3.3 Изменение количества олеиновой кислоты

С целью проверить влияние стабилизатора на кинетику реакции и размер КТ в серии синтезов изменяли количество олеиновой кислоты в синтезе, не изменяя при этом общего объёма раствора.

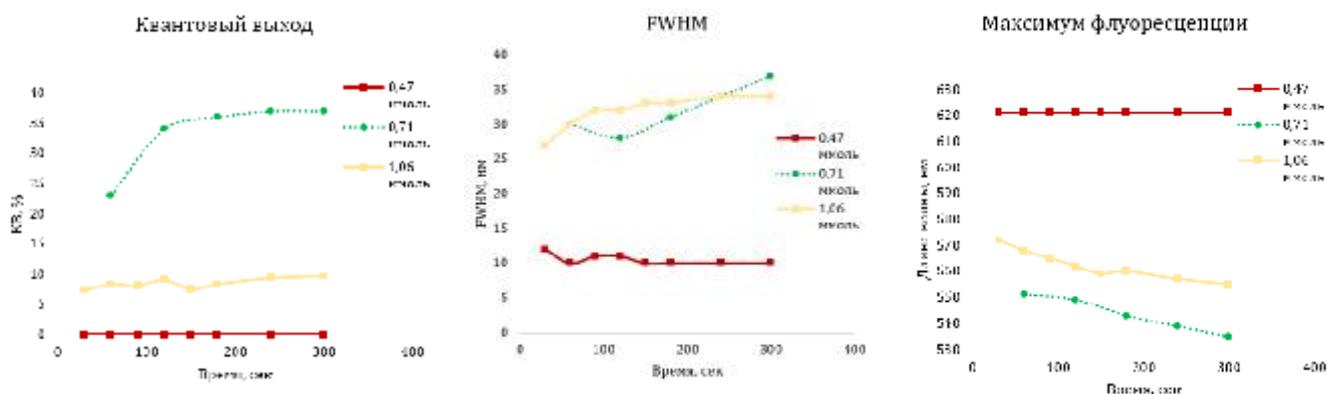


Рис. 17. Зависимость КВ, FWHM и длины волны пика ФЛ образцов, полученных при варьировании количества олеиновой кислоты в синтезе.

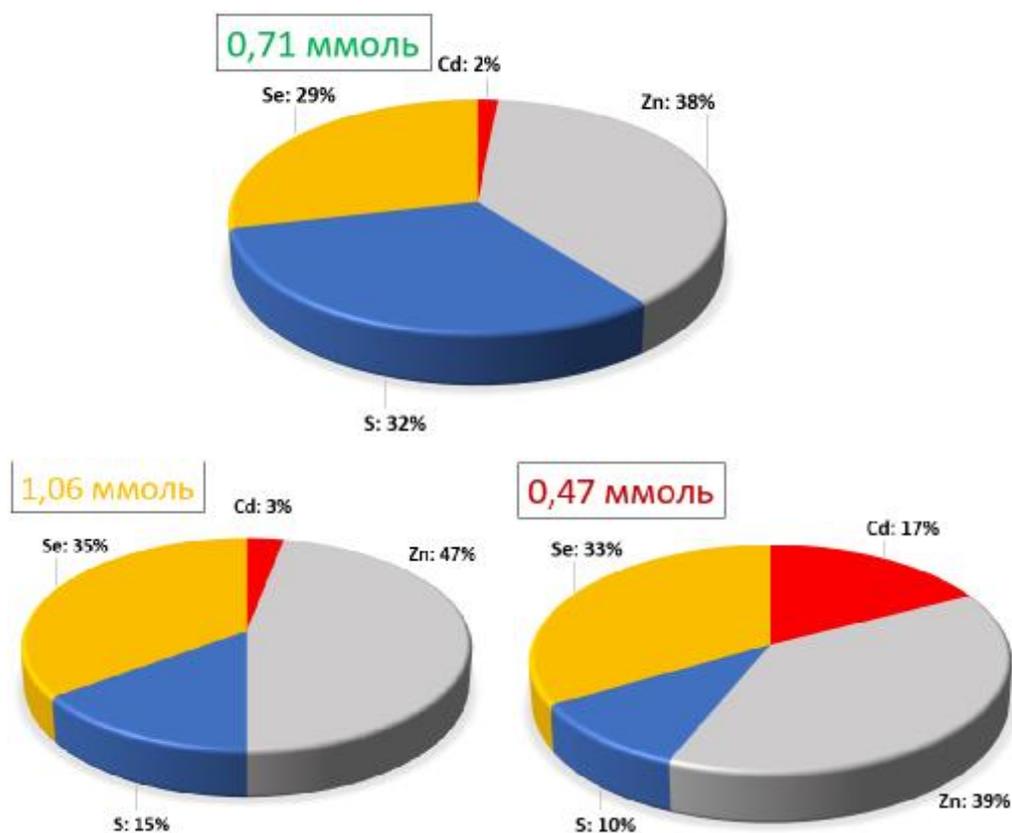


Рис.20. Фактический состав образцов КТ, полученных при варьировании количества олеиновой кислоты в синтезе.

Образец с повышенным содержанием ОК демонстрирует зависимости схожие с теми, что были описаны для образца S2. Образец с пониженной концентрацией ОК сохраняет постоянство свойств на протяжении всего синтеза, что говорит о том, что устойчивая структура образовалась на самых ранних этапах. Можно предположить, что в процессе синтеза при пониженной

концентрации ОК происходит быстрое зарождение большого числа центров нуклеации, которые быстро вбирают в себя мономеры CdSe и CdS, происходит быстрый рост кристаллов до фиксированного размера, ограниченного ОК.

Таблица 8. Морфологические характеристики образцов КТТР с разным количеством ОК в синтезе.

Образец	Макс. размер, нм	Мин. размер, нм	Сред. размер, нм
0,71 ммоль	8,9	6,6	6,6
1,06 ммоль	9,9	7,3	8,5
0,47 ммоль	6,6	5	5,3

Увеличение ОК в данной системе, согласно теории, приводит к образованию большого числа кристаллов малого размера, однако в силу разбавленности раствора этого количества ОК недостаточно для того, чтобы нивелировать ОрП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены серии квантовых точек состава CdZnSeS с длиной волны максимума флуоресценции в диапазоне **535-621 нм**, квантовым выходом **от 0,1 до 37%** и средним размером **3,2-8,5 нм**. Показано, что при большом избытке прекурсоров кинетический фактор преобладает над термодинамическим.
2. Установлено, что с увеличением доли кадмия происходит сдвиг максимума флуоресценции КТ CdZnSeS в длинноволновую область, при этом вклад размерного эффекта на их флуоресцентные свойства незначителен.
3. Выявлено, что суммарная молярность реакционной смеси оказывает влияние на размер КТ. При суммарной молярности прекурсоров выше **0,22 М** возрастает полидисперсность КТ, а при молярности ниже **0,11 М** происходит выраженный сдвиг в длинноволновую область спектра.
4. Показано, что при недостатке олеиновой кислоты происходит образование большого числа центров кристаллизации, которые быстро поглощают мономеры **CdSe** и **CdS**. Таким образом в недостатке стабилизатора состав в большей степени зависит от термодинамического фактора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bera D. et al. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review: 4 // Materials. Molecular Diversity Preservation International, 2010. Vol. 3, № 4. P. 2260–2345.
2. Song H. et al. Zn□Cu□In□S□Se Quinary “Green” Alloyed Quantum□Dot□Sensitized Solar Cells with a Certified Efficiency of 14.4 % // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. Vol. 60, № 11. P. 6137–6144.
3. King R.R. et al. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90, № 18. P. 183516.
4. Prusty D., Paramanik L., Parida K. Recent Advances on Alloyed Quantum Dots for Photocatalytic Hydrogen Evolution: A Mini-Review // Energy Fuels. 2021. Vol. 35, № 6. P. 4670–4686.
5. Drozd D. et al. Silanization of quantum dots: Challenges and perspectives // Talanta. 2019. Vol. 205. P. 120164.
6. Goryacheva O.A. et al. Silanized Luminescent Quantum Dots for the Simultaneous Multicolor Lateral Flow Immunoassay of Two Mycotoxins // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Vol. 12, № 22. P. 24575–24584.
7. Cassidy P.J., Radda G.K. Molecular imaging perspectives // J. R. Soc. Interface. 2005. Vol. 2, № 3. P. 133–144.
8. Xing B. et al. Highly-fluorescent alloyed quantum dots of CdSe_{1-x}Te_x synthesized in paraffin liquid: gradient structure and promising bio-application // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20, № 27. P. 5664.
9. Васильев Р.Б., Дириин Д.Н. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ. ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова, 2007.
10. Osman H. et al. One-step hot injection synthesis of gradient alloy Cd_xZn_{1-x}SySe_{1-y} quantum dots with large-span self-regulating ability // Journal of Luminescence. 2019. Vol. 206. P. 565–570.
11. Liao L., Zhang H., Zhong X. Facile synthesis of red- to near-infrared-emitting CdTe_xSe_{1-x} alloyed quantum dots via a noninjection one-pot route // Journal of Luminescence. 2011. Vol. 131, № 2. P. 322–327.
12. Jiang W. et al. Optimizing the Synthesis of Red- to Near-IR-Emitting CdS-Capped CdTe_xSe_{1-x} Alloyed Quantum Dots for Biomedical Imaging // Chem. Mater. 2006. Vol. 18, № 20. P. 4845–4854.
13. Ouyang J. et al. Noninjection, One-Pot Synthesis of Photoluminescent Colloidal Homogeneously Alloyed CdSeS Quantum Dots // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, № 13. P. 5193–5200.
14. Zhong X. et al. Composition-Tunable Zn_xCd_{1-x}Se Nanocrystals with High Luminescence and Stability // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125, № 28. P. 8589–8594.
15. Jeong D.-W. et al. One-pot synthesis of gradient interface quaternary ZnCdSSe quantum dots // Applied Surface Science. 2017. Vol. 415. P. 19–23.
16. Eaglesham D.J., Cerullo M. Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100) // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 64, № 16. P. 1943–1946.