

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЛИГАНДОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕТВЕРНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ZAIS

Миропольцев М.А. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Баранов А.В.

(Университет ИТМО)

В данной работе мы разработали и провели процедуру замены лиганда на четверных квантовых точках ZAIS на водорастворимые моно-, ди- и три-тиолы. Мы применили методы динамического рассеяния света и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии, чтобы подробно исследовать коллоидную стабильность и фотофизические свойства наночастиц.

Введение. Тройные квантовые точки (т-КТ) — это коллоидные полупроводниковые нанокристаллы, состоящие из материалов I-III-VI. Среди наиболее распространенных представителей — AgInS (AIS), CuInS (CIS) и их многочисленные модификации. У т-КТ излучательная рекомбинация происходит с участием дефектов, что приводит к широким полосам фотолюминесценции (ФЛ), большому стоксовому сдвигу и многокомпонентному распаду с временами жизни до 1 мкс. Уникальные фотофизические свойства т-КТ, вкуче с их низкой токсичностью и широкими возможностями для модификации, делают их перспективными кандидатами для ряда биомедицинских применений. Например, четверные КТ ZnAgInS (ZAIS) — это модификация т-КТ AIS, в которых часть атомов серебра в кристаллической решетке заменена на атомы цинка. Добавление цинка позволяет управлять положением пика ФЛ квантовых точек, тем самым подстраивая их свойства под решение конкретных задач. Биомедицинские задачи, как правило, требуют, чтобы нанокристаллы могли быть растворены в воде. Поэтому, помимо оптимизации оптических свойств, важна также и оптимизация поверхности КТ — солубилизация водорастворимыми лигандами. При этом т-КТ, синтезированные напрямую в водной среде, зачастую проигрывают по своим фотофизическим параметрам тем, которые получены в органических растворителях. Одним из возможных решений данной проблемы является синтез нанокристаллов в органической среде с последующей заменой лигандов на водорастворимые. В данной работе мы изучили, как замена лигандов на водорастворимые тиолы влияет на оптические свойства и коллоидную стабильность КТ ZAIS. Мы использовали лиганды с одной, двумя и тремя тиольными группами, а также применили метод время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии, чтобы детально проанализировать изменения в эмиссии данных нанокристаллов.

Основная часть. В качестве модельной системы для исследования влияния поверхностных лигандов на фотофизические свойства четверных квантовых точек ZAIS мы выбрали наночастицы, синтезированные в органическом растворителе по методу одного прекурсора. Данный подход заключается в приготовлении единственного прекурсора — смеси веществ, содержащих основные элементы будущих КТ. Мы использовали стехиометрическое соотношение серебра к цинку, равное 0,9, а также добавили олеиламин в качестве исходного гидрофобного лиганда. Синтезированные КТ, растворенные в хлороформе, обладали полосой поглощения без характерных пиков, а также широкой полосой ФЛ с максимумом на ~800 нм и шириной на полувысоте ~230 нм. Абсолютный квантовый выход составил 45%. Далее, мы разработали процедуру замены лиганда, которая позволила бы перевести КТ ZAIS в воду с минимальными потерями в оптических характеристиках. Мы выбрали три тиолосодержащие кислоты в качестве водорастворимых лигандов: с одним (моно-), двумя (ди-) и тремя (три-) тиолами. Тиольные лиганды относительно недороги и широко распространены, однако они могут формировать дополнительные ловушечные состояния на поверхности КТ, снижая их квантовый выход. Поскольку эмиссия четверных КТ связана с дефектами, в том числе поверхностными, изучение влияния лигандов на поверхность таких объектов представляет

особый интерес. Мы провели замену лиганда с тремя тиолосодержащими кислотами с различным соотношением лиганд:КТ. При соотношениях ниже определенного предела, который оказался различным для всех лигандов, наночастицы теряли стабильность и не могли быть растворены в воде. В то же время, использование более высоких концентраций лиганда приводило, при добавлении воды, к образованию стабильного раствора, который сохранял свои свойства более месяца. Для анализа коллоидной стабильности КТ ZAIS после замены лиганда мы использовали метод динамического рассеяния света. Результаты измерений показали, что гидродинамический радиус и зета-потенциал КТ почти не зависят от типа лиганда и соотношения лиганд:КТ. При этом, зета-потенциал оказался не ниже (по модулю) значения -20 мВ, что говорит о хорошей коллоидной стабильности полученных образцов. Чтобы проанализировать фотофизические свойства четверных КТ ZAIS с каждым из трех тиолов с различными соотношениями лиганд:КТ, мы измерили поглощение и люминесценцию всех образцов, а также применили метод время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии. Форма полосы поглощения после перевода в воду не изменилась для образцов с моно-тиолом, тогда как для ди- и три-тиолов наблюдался рост полосы поглощения дисульфидной связи на длине волны ~ 350 нм. Измерения ФЛ показали, что при увеличении концентрации тиолосодержащего лиганда усиливается падение квантового выхода КТ. При этом для каждого типа лиганда было определено оптимальное соотношение лиганд:КТ, которое обеспечивало наилучший квантовый выход $\sim 15\%$. Также, независимо от типа и концентрации тиола в процессе перевода, полоса ФЛ сдвигалась в красную область на $15\text{--}20$ нм по сравнению с исходными КТ в хлороформе. Данный эффект известен и не раз наблюдался при солюбилизации тиолами других нанокристаллов. Согласно результатам время-разрешенных измерений, все образцы КТ, независимо от лиганда и его концентрации, включая исходные, обладали тремя компонентами распада ФЛ. В литературе самая короткая компонента обычно атрибутируется дефектным состояниям на поверхности КТ, тогда как самая длинная — рекомбинации донорно-акцепторных пар (ДАП) внутри ядра. В случае переведенных в воду образцов наблюдалось тушение каждой из трех компонент, при этом чем выше было соотношение лиганд:КТ, тем сильнее было тушение. Данное наблюдение косвенно подтверждает факт образования дополнительных ловушечных состояний на поверхности КТ при присоединении отрицательно заряженных тиолятов. Интересно то, что для всех трех тиолов анализ амплитуд показал увеличение вклада той компоненты распада, которая атрибутируется рекомбинации ДАП. При этом средняя по времени компонента уменьшала свой вклад, а самая короткая, предположительно связанная с поверхностью, не изменялась.

Выводы. В данной работе мы разработали и провели процедуру замены лиганда на четверных квантовых точках ZAIS на водорастворимые моно-, ди- и три-тиолы. Водные образцы КТ показали хорошую коллоидную стабильность с максимальным квантовым выходом $\sim 15\%$. Фотолюминесценция нанокристаллов тушилась сильнее при более высоких соотношениях лиганд-КТ, при этом вклад рекомбинации ДАП в общее излучение увеличивался по сравнению с другими компонентами. Проведенное исследование позволяет лучше понять механизмы фотолюминесценции четверных КТ, а также открывает доступ к альтернативному методу получения стабильных низкотоксичных водорастворимых излучателей с высоким квантовым выходом для биомедицинских применений.