

УДК 535.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРЕКУРСОРОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $AgInS_2$

Баранов К.Н. (Университет ИТМО), Карамышева С.П. (Университет ИТМО),

Орлова А.О. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к. ф.-м. н. Резник И.А.

(Университет ИТМО)

Введение. Среди различных типов квантовых точек (КТ) наиболее изучена группа CdX ($X = S, Se, Te$), но высокая цитотоксичность элемента тяжелого металла ограничивает его более широкое применение в области биологии и биомедицины [1]. Поэтому исследователи начали разрабатывать материалы и соединения для КТ, не содержащих атомов кадмия в своём составе, в том числе тройные соединения $AgInS_2$ (AIS) [2]. Квантовые точки AIS могут применяться, например, в биоимаджинге [3] из-за своего люминесцентного отклика и поглощения излучения в видимой области. Кроме того, хорошо известно, что КТ AIS благодаря своей энергетической структуре способны генерировать супероксид анион при воздействии излучения УФ и видимого диапазона. Такая активная форма кислорода (АФК) при взаимодействии с бактерией способна приводить к деструкции последнюю. Поэтому КТ AIS являются потенциальными кандидатами для фотодинамической терапии бактерий. Важные свойства квантовых точек формируются ещё на стадии синтеза. Температура и скорость перемешивания прекурсоров при формировании структур играет важную роль, оказывающую огромное влияние на их оптические свойств. Поскольку способность генерировать АФК наноструктурами означает появление нового канала релаксации электрона, конкурирующего с люминесценцией, вышеперечисленные макропараметры могут влиять и на фотокаталитические свойства наноструктур. Однако повторение синтеза частиц по одной и той же методике стандартными гидротермальными методами синтеза в колбе могут приводить к нестабильным результатам, что может ограничить производство наноструктур в промышленных масштабах и их применение в медицине. Преимущества использования микрофлюидных методов перед традиционно известными подходами привели к разработке, изготовлению и использованию портативных, недорогих устройств, позволяющих точно контролировать температуру и эффективно перемешивать реагенты. Для ввода реагентов в микрофлюидный чип зачастую его подключают к программируемым шприцевым насосам, что позволяет непрерывно подавать прекурсоры и автоматизировать систему производства необходимых структур. Все упомянутые выше характеристики делают микрофлюидику очень выгодной для различных приложений, от химической, биологической и материальной промышленности до клинической диагностики. Большинство существующих разработок предполагают использовать метод мягкой литографии для формирования чипов, что занимает большое количество времени. Использование 3D печати для формирования микрофлюидных чипов является крайне свежим направлением, а рост количества публикаций по микрофлюидному синтезу подтверждает его актуальность. Кроме того, использование аддитивных методов производства и прототипирования может упростить формирование микрофлюидных чипов, уменьшить затраты на используемые материалы и значительно сэкономить время на ввод в эксплуатацию конечного продукта.

Основная часть. На первом этапе синтеза КТ AIS формировалась смесь прекурсоров. На втором этапе происходило перемешивание прекурсоров при термической обработке двумя способами: прокачиванием смеси прекурсоров в микрофлюидный чип и с помощью магнитного мешальника, часто применяемого в гидротермальных синтезах наночастиц в колбе. Температура воды в колбе и, соответственно, чипа выставлялась на 40, 60 и 90 градусов Цельсия и поддерживалась при помощи обратной связи нагревательного элемента и термодатчика, расположенного в водяной бане. Затем, смесь прекурсоров подавалась при помощи шприцевого насоса на скорости 0,1, 0,01 и 0,001 мл/с. Использование такой

скорости потока позволило добиться того, что 1 мл раствора прекурсоров проходил весь объём чипа за 28, 280 и 2800 секунд соответственно, тем самым точно регулируя время воздействия температуры на раствор прекурсоров. Для микрофлюидного синтеза квантовых точек был сформирован реактор из термостойкой фотополимерной смолы. При повышении температуры нагревания прекурсоров наблюдалось увеличение люминесцентного отклика КТ AIS, а квантовый выход люминесценции (КВЛ) образцов, синтезированных в микрофлюидном чипе при температуре 40, 60 и 90 °С составил 0,9, 1,83 и 3,66 % соответственно. На основании полученных результатов следующие синтезы были проведены при температуре 90 °С. Квантовый выход люминесценции КТ AIS, синтезируемых в колбе в течение 2800 секунд равен 7,40 %, а в микрофлюидном чипе – 3,66 %. Полученный результат может быть следствием «мёртвого» времени прохождения прекурсоров по трубкам до попадания в реактор микрофлюидного чипа и недостаточным перемешиванием. Стоит отметить, что при прохождении по трубкам прекурсоры практически не подвергались термической обработке и перемешиванию. Несмотря на наличие интенсивного люминесцентного отклика КТ AIS, сформированных в чипе 2800 секунд, квантовый выход люминесценции у образца, подвергнутого термической обработке 280 секунд, выше и составляет 4,2%. Уменьшение КВЛ при увеличении времени термической обработки может быть связан с агрегацией КТ AIS, вызванной небольшой скоростью продвижения реагентов в чипе. Кроме того, квантовый выход люминесценции образцов, синтезированных микрофлюидным методом в течение 28 и 280 секунд оказался в 2,5 раза выше, чем синтезированных в колбе.

Выводы. В результате проделанной работы были получены образцы квантовых точек AIS, сформированных при различных условиях (температуре, времени смешивания). Анализ оптических свойств КТ AIS, синтезированных при различных условиях показал, что все образцы квантовых точек характеризовались эффективным поглощением в области $\lambda < 450$ нм и широкополосной люминесценцией от 500 нм до 800 нм. Продемонстрировано, что перемешивание прекурсоров для синтеза КТ AIS в сформированном микрофлюидном чипе при скорости ввода 0,1 и 0,01 мл/с и времени термической обработки 28 и 280 секунд соответственно происходит более эффективно, о чем может свидетельствовать квантовый выход люминесценции полученных образцов. Исследование было выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание № 2019–1080, и гранта НИР МиА ФТ МФ Университета ИТМО

Список использованных источников:

1. Cheng Y., Ling S. D., Wang Y., Xu J. Microfluidic synthesis of quantum dots and their applications in bio sensing and bio-imaging // *Nanoscale Advances*. – 2021. – Т. 3., – С. 2180-2195.
2. Girma W. M., Fahmi M. Z., Permadi A., Abate M. A., Chang J.-Y. Synthetic strategies and biomedical applications of I–III–VI ternary quantum dots // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2017. – № 31(5). – С. 6193-6216.
3. May B. M., Fakayobe O. J., Bambo M. F., Sidwaba U., Nxumalo E. N., Mishra A. K. Stable magneto-fluorescent gadolinium-doped AgInS₂ core quantum dots (QDs) with enhanced photoluminescence properties. // *Materials Letters*. – 2021. – Т. 305., – С. 130776.