

Лицей № 1586 г. Москвы

# Тиосульфатный метод синтеза нанокристаллов ZnS

АВТОР:

Е.А. НИКИТИНА

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

А. БАБЫНИНА



2012

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Аннотация .....	3
Введение .....	4
Теоретическая часть .....	5
Люминесценция .....	5
Квантовые точки .....	6
Методы синтеза .....	7
Применения .....	8
Экспериментальная часть .....	9
Обсуждение результатов .....	10
Выводы .....	11
Список литературы .....	12

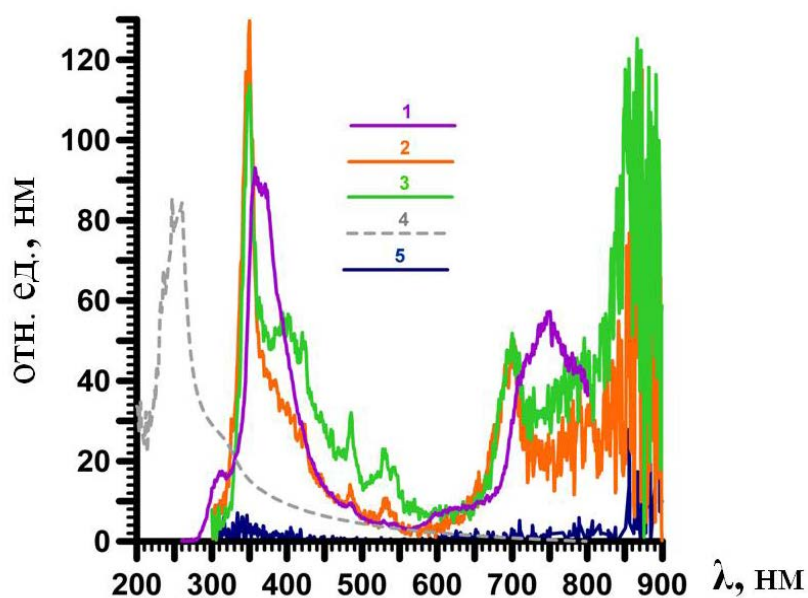
## АННОТАЦИЯ

В настоящее время в качестве флуоресцентных меток в биологии и медицине начинают использовать квантовые точки (КТ). Это связано с тем, что при возбуждении КТ в зависимости от их размеров можно получить практически непрерывную палитру четких цветов. Флуоресценция КТ возбуждается белым светом, причем их сигнал, многократно превосходит по яркости используемые в настоящее время красители. Кроме этого, КТ обладают высокой фотостабильностью и узким симметричным пиком эмиссии. Все это делает КТ перспективными материалами как для распознавания биологических объектов, так и для медицинской диагностики, а также в биотехнологии. Квантовые точки используются также для создания различных оптоэлектронных устройств, в качестве флуоресцентных материалов в химических сенсорах и во множестве других областей.

До настоящего времени большинство коммерческих КТ синтезируется через традиционный металлоорганический метод, при котором используются ядовитые элементы, такие как кадмий, свинец, ртуть, мышьяк, и т.д., что делает их непригодными для медицинских применений.

**Цель работы** состоит в определении условий синтеза нетоксичных КТ, которые можно использовать для биомедицинских применений, в получении коллоидным методом нанокристаллов сульфида цинка ZnS и исследование их оптических свойств.

Проведен синтез биологически совместимых квантовых точек сульфида цинка, тиосульфатным методом. Полученные точки люминесцируют в ультрафиолетовой, в видимой и в инфракрасной области спектра. На рисунке представлены спектры поглощения и люминесценции полученных квантовых точек ZnS (1- без термической обработки; 2 – однократно в течении 24 с при мощности 600 Вт; 3 – 3 раза в течении 20 с при мощности 600 Вт; 4 – спектр поглощения образца 3; 5 – спектр люминесценции воды).



*Рисунок. Спектры поглощения и люминесценции полученных квантовых точек ZnS*

Наличие люминесценции для синтезированных квантовых точек ZnS в окне прозрачности живых тканей 750–1050 нм дает основание полагать, что они будут востребованы не только в биологических исследованиях, но и в медицине.

## ВВЕДЕНИЕ

В биологии и медицине широко используются флуоресцентные метки на основе органических флуорофоров. Такой подход имеет несколько недостатков:

- для получения различных цветов применяются различные красители;
- дополнительно требуется подбор лазера соответствующей длины волны, для возбуждения флуоресценции;
- цвета флуоресцентных меток часто сливаются и быстро бледнеют.

В настоящее время в качестве флуоресцентных меток начинают использовать квантовые точки (КТ). Это связано с тем, что при возбуждении КТ в зависимости от их размеров можно получить практически непрерывную палитру четких цветов. Флуоресценция КТ возбуждается белым светом, причем их сигнал, многократно превосходит по яркости используемые в настоящее время красители [1-2]. Кроме этого, КТ обладают высокой фотостабильностью и узким симметричным пиком эмиссии. Все это делает КТ перспективными материалами как для распознавания биологических объектов, так и для медицинской диагностики, а также в биотехнологии. Например, в настоящее время КТ используют для обнаружения и диагностики опухолевых клеток [3], маркировки внутриклеточных органелл [4], визуализации микрососудов [5] и для многих других биомедицинских исследований.

Квантовые точки используются также для создания различных оптоэлектронных устройств, в качестве флуоресцентных материалов в химических сенсорах и во множестве других областей.

До настоящего времени большинство коммерческих КТ синтезируется через традиционный металлоорганический метод, при котором используются ядовитые элементы, такие как кадмий, свинец, ртуть, мышьяк, и т.д.

Цель работы состоит в определении условий синтеза нетоксичных КТ, которые можно использовать для биомедицинских применений, в получении коллоидным методом нанокристаллов сульфида цинка  $ZnS$  и исследование их оптических свойств.

В соответствии с поставленной целью в работе решали следующие задачи:

- 1) Разработка простого и удобного способа синтеза наночастиц  $ZnS$  в водном растворе.
- 2) Исследование влияния условий синтеза на размер, форму и оптические свойства наночастиц  $ZnS$ .

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Люминесценция

Поскольку интерес к наночастицам ZnS связан, в первую очередь, с их практическим применением в качестве люминесцентных меток, рассмотрим явление люминесценции.

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ** – свечение вещества, возникающее после поглощения им энергии возбуждения. Представляет собой избыток над тепловым излучением, которое испускает вещество при данной температуре за счет его внутренней (тепловой) энергии. Люминесценция характеризуется временем свечения, значительно превышающим период колебаний световой волны и составляющим от 10-12 с до нескольких суток.

Механизм люминесценции заключается в образовании возбужденных состояний атомов, молекул, кристаллов под действием энергии от внешнего или внутреннего источника и последующем испускании ими квантов света.

Люминесценцию можно классифицировать

- ❖ по типу возбуждения,
- ❖ механизму преобразования энергии,
- ❖ временным характеристикам свечения.

*По типу возбуждения* выделяют

- ▲ фотолюминесценцию (источник энергии возбуждения - свет),
- ▲ радиолюминесценцию (возбуждение проникающей радиацией), частными случаями которой являются
  - рентгенолюминесценция (возбуждение рентгеновскими лучами),
  - катодолюминесценция (возбуждение электронным пучком),
  - ионолюминесценция (возбуждение ускоренными ионами),
  - альфа-люминесценция (возбуждение альфа-частицами) и т.д.;
- ▲ электролюминесценцию (электрическое поле),
- ▲ триболюминесценцию (механическое воздействие),
- ▲ хемилюминесценцию (химические реакции),
- ▲ кандолюминесценцию (возбуждение при рекомбинации радикалов на поверхности) и др.

*По механизму элементарных процессов* различают

- ▲ резонансную,
- ▲ спонтанную,
- ▲ вынужденную,
- ▲ рекомбинационную люминесценцию.

*По временным характеристикам свечения* различают

- ▲ флуоресценцию (быстро затухающую люминесценцию),
- ▲ фосфоресценцию (длительную люминесценцию).

Элементарный акт люминесценции состоит из поглощения энергии, т.е. с переходом атома (молекулы) из основного состояния 1 (рис. 1) в возбужденное состояние 3, безызлучательного перехода на уровень 2 и излучательного перехода в основное состояние 1. В частном случае излучение может происходить при переходе атома (молекулы) с уровня 3 на уровень 1. В этом случае люминесценция называют *резонансной*. Резонансная люминесценция наблюдается чаще всего в атомных парах (Hg, Cd, Na и других), в некоторых простых молекулах, примесных кристаллах.

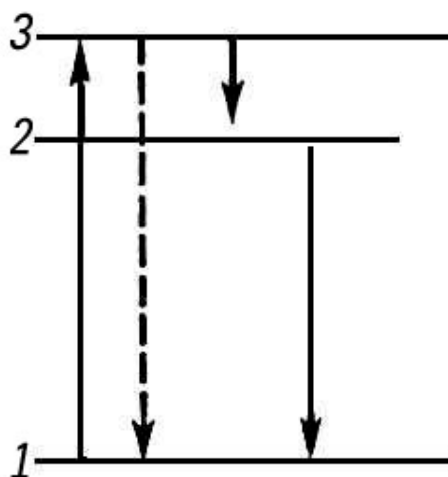


Рис. 1. Схема квантовых переходов при элементарном процессе люминесценции: 1 - основной энергетический уровень; 2 - уровень излучения; 3 - уровень возбуждения. Переход 3-1, показанный пунктирной стрелкой, соответствует резонансной люминесценции, переход 2-1 - спонтанной люминесценции.

В большинстве случаев вероятность перехода атома (молекулы) с уровня 3 на уровень 2 больше вероятности прямого перехода на основной уровень 1. Уровень 2 чаще всего лежит ниже уровня поглощения 3, поэтому часть энергии теряется на тепло (возбуждаются колебания атомов) и квант света люминесценции имеет меньшую энергию (и большую длину волны), чем кванты возбуждающего света (правило Стокса). Однако возможно наблюдение антистоксовой люминесценции. В этом случае за счёт поглощения колебательной энергии молекула переходит на более высокий относительно уровня 3 излучающий уровень 2; энергия испущенного кванта при антистоксовой люминесценции больше энергии возбуждающего кванта, её интенсивность мала.

Различают *молекулярную* люминесценцию, при которой молекулы или атомы испускают фотоны при переходе из возбужденного состояния в основное квантовое состояние, и *рекомбинационную* люминесценцию, когда под действием энергии возбуждения образуются носители заряда (электроны и дырки) или ионы и радикалы (в газах, жидкостях, стеклах), последующая рекомбинация которых сопровождается испусканием фотонов. Испускание света может происходить не обязательно теми же молекулами, которые возбуждаются при поглощении энергии, но и другими, если происходит безызлучательная передача энергии возбуждения.

Люминесценцию характеризуют спектром испускания (фотолюминесценцию - также спектром возбуждения), квантовым выходом, поляризацией, кинетикой затухания.

### Квантовые точки

Интерес исследователей к квантовым точкам (КТ) обусловлен их уникальными физическими свойствами, которые существенно отличаются от характеристик объемных кристаллических материалов такого же состава.

В первую очередь среди уникальных свойств КТ необходимо отметить наличие дискретного атомоподобного энергетического спектра – КТ способны испускать свет с разной длиной волны, в зависимости от собственного размера.

Квантовые точки – это полупроводниковые нано объекты, в которых эффект локализации носителя заряда наблюдается во всех трёх направлениях, причём химические и физические свойства таких объектов заметно отличаются от характеристик тех же веществ в макромасштабе.

Особый интерес представляют люминесцирующие квантовые точки, в которых поглощение фотона рождает электрон-дырочные пары, а рекомбинация электронов и

дырок сопровождается флуоресценцией. Таким образом, они поглощают энергию в широком диапазоне спектра, а испускают световые волны в узком диапазоне длин волн, т.е. такие КТ обладают узким и симметричным пиком флуоресценции, положение которого определяется их размером. Так, КТ могут иметь флуоресценцию в УФ, видимой или ИК-области спектра в зависимости от размера и состава (рис. 2 и рис. 3).

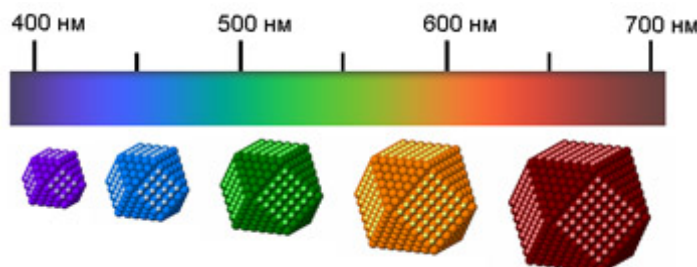


Рис. 2 Квантовые точки на основе халькогенидов кадмия в зависимости от своего размера флуоресцируют разными цветами [6].



Рис. 3 Флуоресценция взвесей квантовых точек разного размера при облучении ультрафиолетом [7].

## Методы синтеза

Существует два главных метода создания квантовых точек:

- химический метод – коллоидный синтез, при котором вещества смешиваются в растворе;
- физический метод – эпитаксия (метод выращивания кристаллов на поверхности подложки).

Метод эпитаксии – формирование наноструктур на поверхности другого материала, как правило, сопряжен с использованием уникального и дорогостоящего оборудования и, кроме того, приводит к получению квантовых точек, «привязанных» к матрице. Метод эпитаксии трудно масштабируем на промышленный уровень, что делает его менее привлекательным для массового производства КТ.

Коллоидный синтез реализуется в нескольких вариантах: при высокой или комнатной температуре, в инертной атмосфере в среде органических растворителей или в водном растворе, с использованием металлоорганических предшественников, с использованием молекулярных кластеров, облегчающих зародышеобразование.

В результате коллоидного синтеза получают нанокристаллы, покрытые монослоем адсорбированных на поверхности длинноцепочечных органических лигандов:

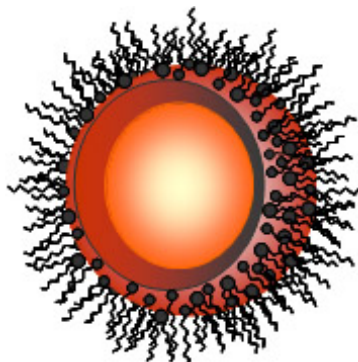


Рис. 4 Схематическое изображение коллоидной квантовой точки типа ядро-оболочка с гидрофобной поверхностью. Оранжевым показано ядро из узкозонного полупроводника (например, CdSe), красным – оболочка из широкозонного полупроводника (например, ZnS), черным – органическая оболочка из поверхностно-активных молекул.

Благодаря гидрофобной органической оболочке коллоидные квантовые точки могут быть растворены в любых неполярных растворителях, а при соответствующей ее модификации – в воде и спиртах. Еще одним преимуществом коллоидного синтеза является возможность получения квантовых точек в субкилограммовых количествах.

В последнее время появилось много работ [8-16] посвященных синтезу квантовых точек сульфида цинка коллоидным способом. Как правило, во всех работах в процессе синтеза для ограничения роста частиц и для предотвращения их коагуляции используются поверхностно активные вещества. В качестве источников ионов  $Zn^{2+}$  используют растворимые соли цинка:  $ZnCl_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  и  $Zn(CH_3COO)_2$ . В качестве источников ионов  $S^{2-}$  – водный раствор  $Na_2S$ .

Так как пик люминесценции сульфида цинка находится в ультрафиолетовой области спектра, то для получения люминесценции в видимой области наночастицы ZnS легируют Ag, Cu, Mn и Fe.

## Применения

В последние годы ряд компаний выпустил на рынок продукцию с использованием КТ. Среди анонсированных продуктов имеются, как экспериментальные образцы, так и массовые изделия. Например, компанией LG созданы первые прототипы дисплеев на основе квантовых точек. В то же время компания Nexxus Lighting выпустила светодиодную лампу с использованием квантовых точек, а российская компания QDLight готовит к выпуску целую линейку продукции на квантовых точках в области оптоэлектроники, безопасности и сельского хозяйства. Коллоидные квантовые точки являются хорошей заменой традиционных люминофоров, как органических, так и неорганических. Они превосходят их по фотостабильности, яркости флуоресценции. Оптические свойства КТ используются в самых неожиданных исследованиях, в которых требуется удобная, перестраиваемая люминесценция, например, в биологических исследованиях.

Таким образом, ключевыми областями применения КТ являются:

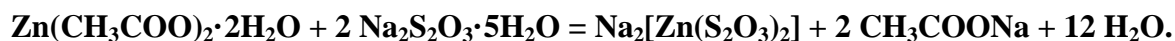
- ❖ Оптоэлектроника (светодиоды, дисплеи);
- ❖ Маркировка ценных бумаг, документов (флуоресцентные коды);
- ❖ Фотовольтаика (повышение КПД солнечных батарей);
- ❖ Сельское хозяйство (люминесцентные добавки в укрывные материалы);
- ❖ Медицина (средства диагностики заболеваний);
- ❖ Квантовые точки — один из главных кандидатов для представления кубитов в квантовых вычислениях.



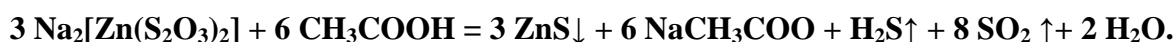
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза КТ ZnS использовались тиосульфат натрия в качестве источника ионов серы, ацетат цинка как источник ионов  $Zn^{2+}$  и уксусная кислота – в качестве катализатора.

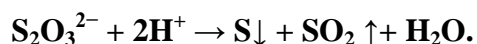
Тиосульфат натрия и ацетат цинка растворяли в воде. Затем к 15 мл 0.25М раствора ацетата цинка приливали столько же 0.5М раствора тиосульфата натрия:



Так как тиосульфат-ион координируется с металлами через атом серы в степени окисления  $-2$ , в кислой среде тиосульфатные комплексы легко переходят в сульфиды. В нашем случае было добавлено 3 мл уксусной кислоты:



Из-за наличия атомов серы в разных степенях окисления в кислой среде тиосульфаты склонны к реакциям конпропорционирования:



Полученные образцы ставили в микроволновую печь и нагревали при мощности 600 Вт 24 секунды 1 раз, а другие по 20 секунд 3 раза. После обработки в микроволновой печи растворы в пробирках мутнели и через сутки начинал выпадать осадок белого цвета – наночастицы ZnS. Под действием светодиодного фонарика белого свечения осадок и коллоидный раствор светились оранжево-желтым светом. Если термическая обработка не проводилась, то реакция протекала медленно – растворы помутнели через несколько суток или недель.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 5 представлены спектры поглощения и люминесценции полученных квантовых точек ZnS (1- без термической обработки; 2 – однократно в течении 24 с при мощности 600 Вт; 3 – 3 раза в течении 20 с при мощности 600 Вт; 4 – спектр поглощения образца 3; 5 – спектр люминесценции воды).

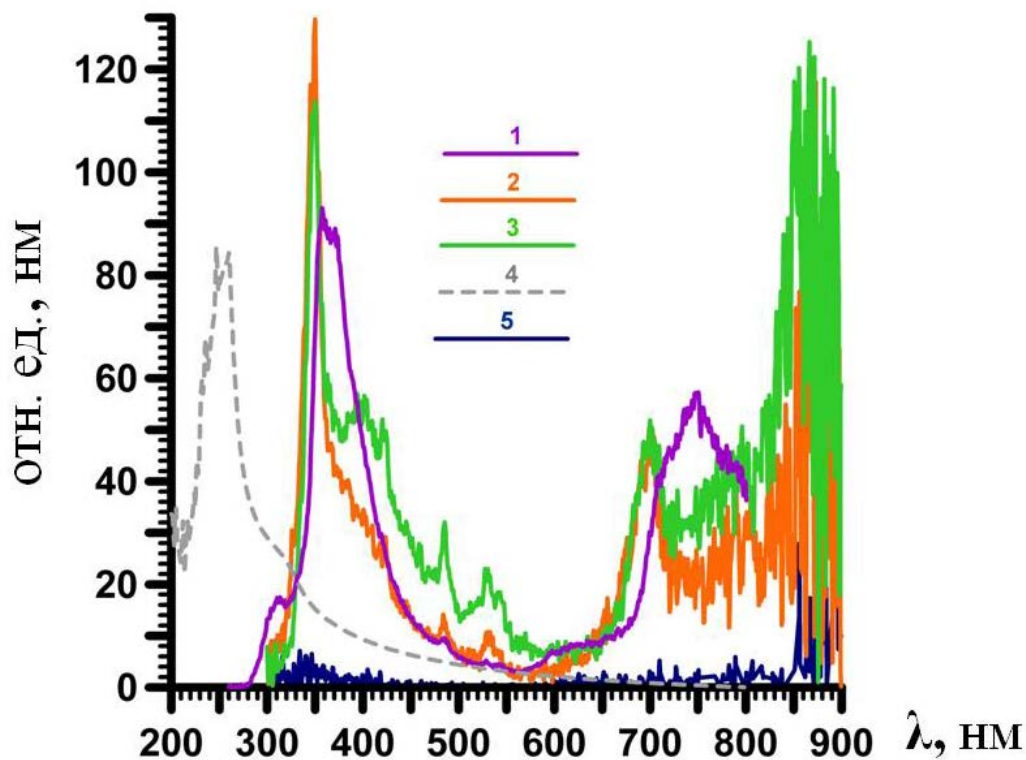


Рис. 5. Спектры поглощения и люминесценции полученных квантовых точек ZnS : 1- без термической обработки; 2 – однократно в течении 24 с при мощности 600 Вт; 3 – 3 раза в течении 20 с при мощности 600 Вт; 4 – спектр поглощения образца 3; 5 – спектр люминесценции воды.

Согласно литературным данным пик люминесценции квантовых точек ZnS наблюдается на длинах волн от 350 до 500 нм. В нашем случае квантовые точки сульфида цинка характеризуются пиком люминесценции с длиной волны около 380-390 нм. Из рис. 5 видно, что у образца, который не подвергался термической обработке, спектр люминесценции смещен в красную область, по сравнению с обработанными образцами. При многократном нагревании появляются дополнительные полосы люминесценции около 400 нм и 420 нм, а также возрастают максимумы 485 нм и 530 нм, при этом практически не зависит от времени термической обработки максимум с длиной волны 690 нм.

## **ВЫВОДЫ**

Тиосульфатный способ позволяет синтезировать безопасные квантовые точки ZnS.

Наличие люминесценции для синтезированных квантовых точек ZnS в окне прозрачности живых тканей 750–1050 нм дает основание полагать, что они будут востребованы не только в биологических исследованиях, но и в медицине.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Azzazy HM, Mansour MM, Kazmierczak SC. From diagnostics to therapy: prospects of quantum dots. *Clin Biochem*. 2007. **40**(13-14). 917-927.
- [2] *Нанотехнологии в биологии и медицине*. Коллективная монография под ред. чл.-корр. РАН, проф. Е. В. Шлякто. 2009 г.
- [3] Wu W, Wieckowski S, Pastorin G et al. Targeted delivery of amphotericin B to cells by using functionalized carbon nanotubes. *Angew Chem Int Edn Engl*. 2005. **44**. 6358-6362.
- [4] Hanaki K, Momo A, Oku T et al. Semiconductor quantum dot/albumin complex is a long—life and highly photostable endosome marker. *Biochem Biophys Res Commun*. 2003. **302**(3). 496-501.
- [5] Lim YT, Kim S, Nakayama A et al. Selection of quantum dot wavelengths for biomedical assays and imaging. *Mol Imaging*. 2003. **2**(1). 50—64.
- [6] <http://www.rusnano.com/Post.aspx/Print/25432> . Иллюстрация предоставлена Центром высоких технологий ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики».
- [7] <http://www.rusnano.com/Post.aspx/Print/25432>. Фотография пресс-службы РОСНАНО
- [8] Robina Shahid, Muhammet S. Toprak, Hesham M.A. Soliman, Mamoun Muhammed. *Cent. Eur. J. Chem*. **10**(1). 2012. 54-58.
- [9] Qi Xiao, Chong Xiao. *Applied Surface Science*. 2008. **254**. 6432–6435.
- [10] Hamid Reza Shakur. *Physica E*. 2011. **44**. 641–646.
- [11] Bijoy Barman, K. C. Sarma. *Chalcogenide Letters*. 2011. **8**. 3. 171 – 176.
- [12] E. Mohagheghpour, M. Rabiee, F. Moztarzadeh, M. Tahriri, M. Jafarbeglou, D. Bizari, H. Eslami. *Materials Science and Engineering C*. 2009. **29**. 1842–1848.
- [13] Hui Li, Wan Y. Shih, and Wei-Heng Shih. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2010, **49**, 578–582.
- [14] S. Dhara, A. K. Arora, Santanu Berac and Jay Ghatak. *J. Raman Spectrosc*. 2010, **41**, 1102–1105.
- [15] Malgorzata Geszke, Marek Murias, Lavinia Balan, Ghouti Medjahdi, Jaroslaw Korczynski. *Acta Biomaterialia*. 2011. **7**. 1327–1338.
- [16] Pallab Sanpui, Shivendra B. Pandey, Arun Chattopadhyay, Siddhartha Sankar Ghosh. *Materials Letters*. 2010. **64**. 2534–2537.
- [17] Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Галстян В.Г., Гаврищук Е.М. ФТП. 2008. **42** (9). 1039-1045.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Рентгенофазовый анализ

Тиосульфат натрия и ацетат цинка растворяли в воде. Затем к 15 мл 0.25М раствора ацетата цинка приливали такой же объем 0.5М раствора тиосульфата натрия, после чего добавляли 3 мл уксусной кислоты. Полученный мутный раствор испаряли до получения порошка. За тем к порошку добавили этиловый спирт, в результате чего выпал осадок желтого цвета, а раствор остался мутным (белого цвета).

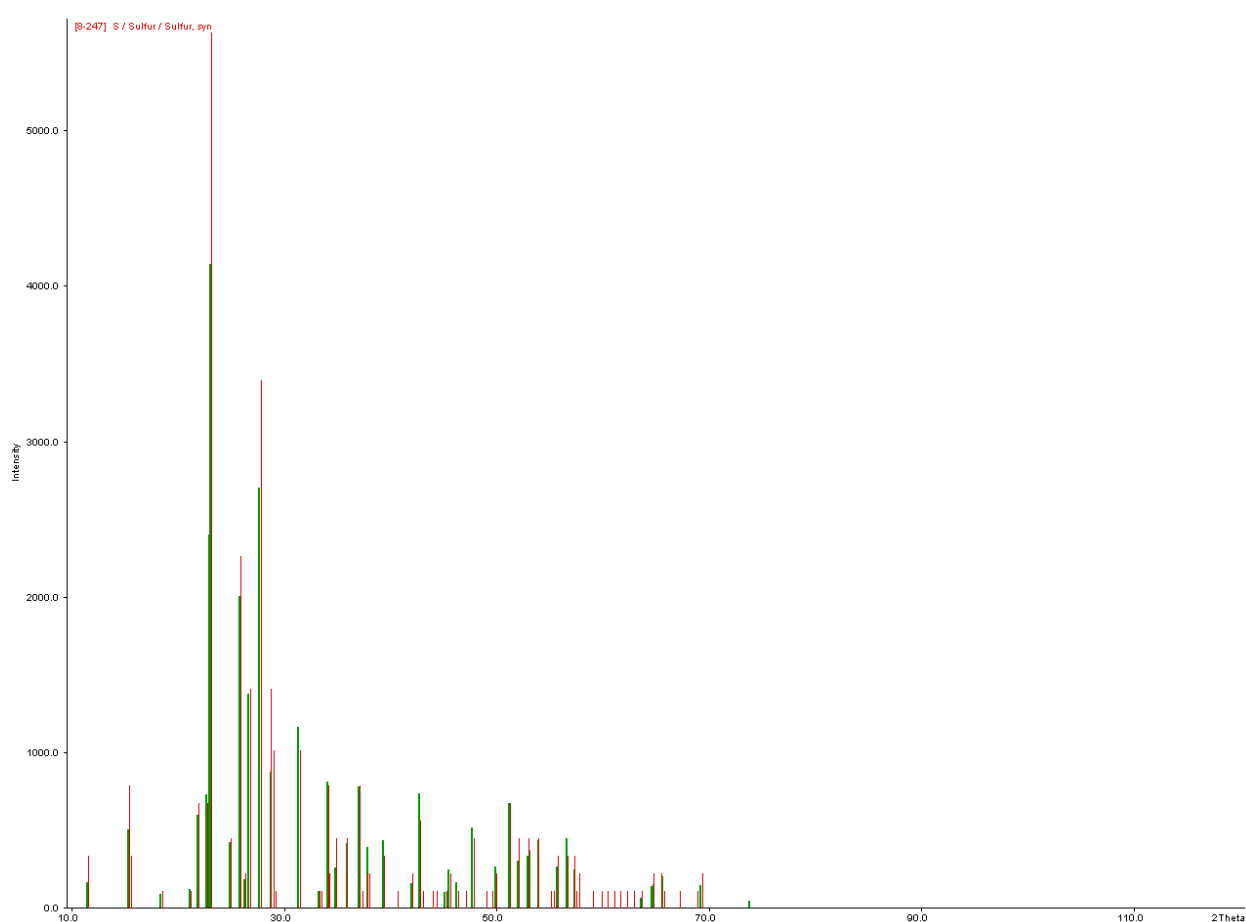


Рис. 6. Рентгенофазовый анализ «желтого осадка».

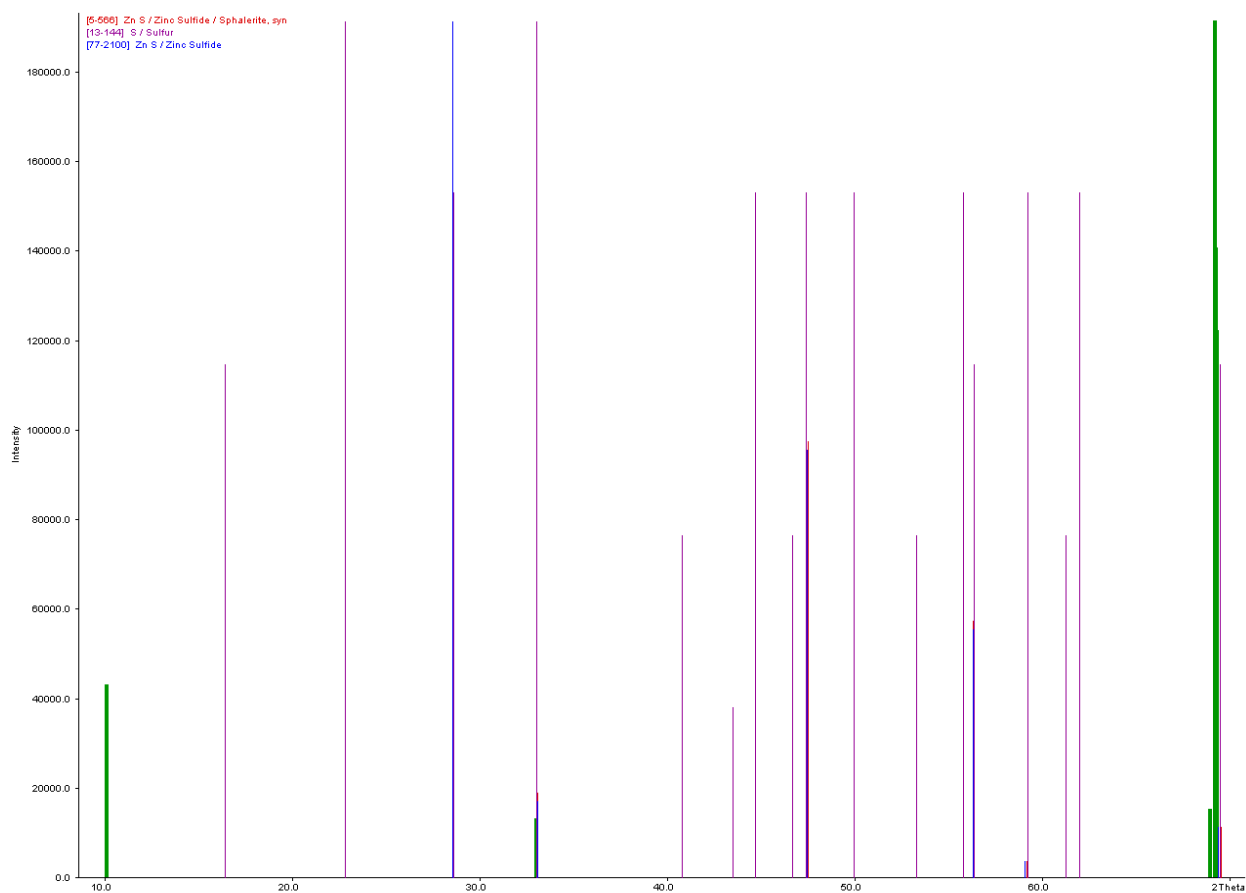


Рис. 7. Рентенофазовый анализ «мутного раствора».

Данные РФА (рис. 6 и рис.7) показывают, что желтым осадком является сера, а в растворе остался ZnS.