

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag₂S

И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, Л.Ю. Леонова, С.В. Асланов
*Воронежский государственный университет,
Университетская площадь 1, 39406 Воронеж, Россия, grevtseva_ig@inbox.ru,
ovchinnikov_o_v@rambler.ru, smirnov_m_s@mail.ru, tamara-shatskikh@rambler.ru,
liana.leonova@mail.ru, windmaster7@yandex.ru*

Реализованы водные методики синтеза ансамблей коллоидных квантовых точек (КТ) Ag₂S, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты (TGA), меркаптопропионовой кислоты (MPA) и L-цистеином (L-Cys), размерами от 2.0 до 4.5 нм с дисперсией в ансамбле 20-45%. Показано, что смена поверхностного окружения КТ Ag₂S способствует изменению положения максимума спектра люминесценции для близких по размеру КТ Ag₂S/TGA, КТ Ag₂S/2-MPA и КТ Ag₂S/L-Cys, что подтверждает интерфейсную природу центра люминесценции КТ Ag₂S, демонстрируя при этом ключевую роль поверхностного окружения в процессах, обеспечивающих спектрально-люминесцентные свойства КТ. Экспериментально установлена и исследована обратимая фотодеградация ИК люминесценции КТ Ag₂S/TGA под действием возбуждающего излучения с длинами волн 445, 660 и 808 нм, начиная со значения падающей мощности 10 мВт при температуре 300 К за время 20-100 с. Предположена фотохимическая природа наблюдаемого процесса. Найдены признаки формирования центров безызлучательной рекомбинации вблизи центров ИК люминесценции. Формирующиеся центры распадаются в темноте с энергией активации 0.9 эВ и обеспечивают восстановление интенсивности ИК люминесценции КТ Ag₂S на 65-75%. В случае пассивации поверхности КТ Ag₂S молекулами 2-MPA и L-Cys экспериментально обнаружена стабильность спектрально-люминесцентных свойств к длительному воздействию лазерного излучения. Обнаруженная закономерность обусловлена устранением значительной доли оборванных связей на интерфейсах КТ и локализацией носителей заряда в объеме КТ функциональными группами молекул 2-MPA и L-Cys в условиях фотовозбуждения.

Ключевые слова: квантовые точки Ag₂S; ИК люминесценция; поверхностное окружение; меркапто кислоты; фотостабильность спектральных свойств.

INFLUENCE OF INTERFACE ENVIRONMENT ON LUMINESCENT PROPERTIES OF COLLOID Ag₂S QUANTUM DOTS

I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, L.Yu. Leonova, S.V. Aslanov
*Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., 39406 Voronezh, Russia, grevtseva_ig@inbox.ru,
ovchinnikov_o_v@rambler.ru, smirnov_m_s@mail.ru, tamara-shatskikh@rambler.ru,
liana.leonova@mail.ru, windmaster7@yandex.ru*

Aqueous synthesis techniques of colloidal Ag₂S quantum dots (QDs) assemblies, passivated with thioglycolic acid (TGA), mercaptopropionic acid (MPA) and L-cysteine (L-Cys) molecules with sizes of 2.0 to 4.5 nm and dispersion in the ensemble of 20-45% have been developed. Crystallization of nanoparticles with monoclinic crystal lattice was found using the high-resolution TEM. It was shown that the change of interface environment of Ag₂S QDs provides the change in the luminescence peak position of Ag₂S/TGA QDs, Ag₂S/2-MPA and Ag₂S/L-Cys QDs, which are close in size. This fact confirms the interface nature of Ag₂S QDs center, demonstrating the key role of interface environment in the processes providing QDs spectral-luminescent properties. The main attention was paid to obtaining new data on the effect of Ag₂S QDs interface environment on the stability of their spectral properties under excitation. The reversible photodegradation of Ag₂S QDs IR luminescence under excitation with the wavelengths of 445, 660 and 808 nm, starting with the incident power value of 10 mW at temperature of 300 K during 20-100 s was experimentally established and investigated. The degradation of IR luminescence intensity slowed down with a decrease in the temperature of Ag₂S/TGA QDs from 300 K to 77 K. It is in favor of a photochemical reaction that causes a decrease in luminescence intensity. The partial dark temperature reduction of Ag₂S QDs IR luminescence, which occurs with characteristic activation energies of 0.9 eV indicates the presence of an interfering process. It competes with IR luminescence recovery. In the case of the passivation of Ag₂S QDs interface with 2-MPA and L-Cys molecules, the stability of the spectral-luminescent properties under long-term exposure with laser radiation was experimentally detected. The observed regularity is due to the elimination of a significant fraction of dangling bonds on QD interfaces and localization of charge carriers in QD volume via functional groups of 2-MPA and L-Cys molecules under photoexcitation conditions.

Keywords: Ag₂S quantum dots; IR luminescence; interface environment; mercapto acids; spectral properties photostability.

Введение

В настоящее время актуальной признается разработка и использование коллоидных квантовых точек сульфида серебра (КТ Ag₂S) в качестве люминесцентных маркеров биообъектов для *in vitro* и *in vivo* приложений за счет их интенсивной ИК люминесценции в области терапевтического окна прозрачности биотканей (650-1300 нм) [1, 2]. Однако возможность деградации люминесцентных

свойств КТ Ag₂S по мере воздействия возбуждающего излучения значительно ограничивает их применимость на практике [3-5]. Решением проблемы фотостабильности люминесцентных свойств КТ Ag₂S может стать подбор поверхностного окружения, в сочетании с иницированием процессов фоторастворения КТ, залечиванием интерфейсных дефектов в условиях фотовозбуждения. В настоящей работе представлены результаты исследова-

ния влияния поверхностного окружения на люминесцентные свойства КТ Ag₂S.

Материалы и методы исследования

Коллоидные КТ Ag₂S были получены в рамках водной одно- и двухкомпонентной методики синтеза. В случае однокомпонентной методики синтеза в качестве источника ионов серебра выступал водный раствор нитрата серебра (AgNO₃), а в качестве источника ионов серы и одновременно пассиватора интерфейсов КТ молекулы тиолсодержащих кислот: тиогликолевая кислота (TGA), 2-меркаптопропионовая кислота (2-MPA), L-цистеин (L-Cys). Управление размером частиц, в рамках данного подхода к синтезу, достигали путем вариации температуры в области реакции от 25°C до 95°C и времени выдерживания от 30 минут до 24 часов. Двухкомпонентный подход к синтезу КТ Ag₂S предполагал использование в качестве источника серы сульфида натрия (Na₂S), а в качестве пассивирующего агента молекулы TGA, 2-MPA и L-Cys. В данном случае стадию роста КТ Ag₂S останавливали путем обрывания химической реакции за счет прекращения поступления раствора Na₂S в зону реакции. Таким образом, подбор температуры реакции, концентрации реагентов, вступающих в реакцию, скорости введения реагентов, позволило в рамках единой методики синтеза получить близкие по размерам КТ Ag₂S в различном поверхностном окружении и различной структурой интерфейсов (КТ Ag₂S/TGA, КТ Ag₂S/2-MPA и КТ Ag₂S/L-Cys).

Размер коллоидных КТ Ag₂S устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Анализ ПЭМ изображений высокого разрешения (JEOL 2000FX) показал дифракцию от (031) атомных плоскостей моноклинной решетки Ag₂S (группа симметрии P 21/c).

Исследование абсорбционных свойств осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Oceanoptics) с источником непрерывного излучения USB-DT (Oceanoptics). Исследования люминесцентных свойств КТ Ag₂S проводили с помощью с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО). Фотоприемником в ближней ИК области служил высокостабильный маломощный фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем. Фотостабильность люминесцентных свойств КТ Ag₂S оценивали по результатам контроля интенсивности свечения в пике люминесценции с течением времени воздействия излучения. Для возбуждения люминесценции лазерные диоды NDV7375 (Nichia, Japan) с излучением на длине волны 405 нм (200 мВт), LD PLTB450 (Osram, Germany) с излучением на длине волны 445 нм (500 мВт), PM-G80 (CST, China) на длине волны 532 нм (400 мВт) и LPC-826 (Mitsubishi, Japan) с излучением на длине волны 660 нм (200 мВт) и 808 нм (500 мВт).

Результаты и их обсуждение

Для полученных образцов КТ Ag₂S/TGA, КТ Ag₂S/2-MPA и КТ Ag₂S/L-Cys установлено проявление квантово-размерного эффекта в спектрально-

люминесцентных свойствах (рис. 1). Показано, что увеличение концентрации серы на интерфейсах КТ Ag₂S независимо от поверхностного окружения (TGA, 2-MPA и L-Cys), способствует размыванию отчетливого экситонного максимума в спектре оптического поглощения, а также увеличению оптической плотности по всему спектру поглощения (рис. 1). Согласно анализу ПЭМ изображений, трансформация спектров поглощения обусловлена увеличением размеров частиц и их дисперсии в ансамбле.

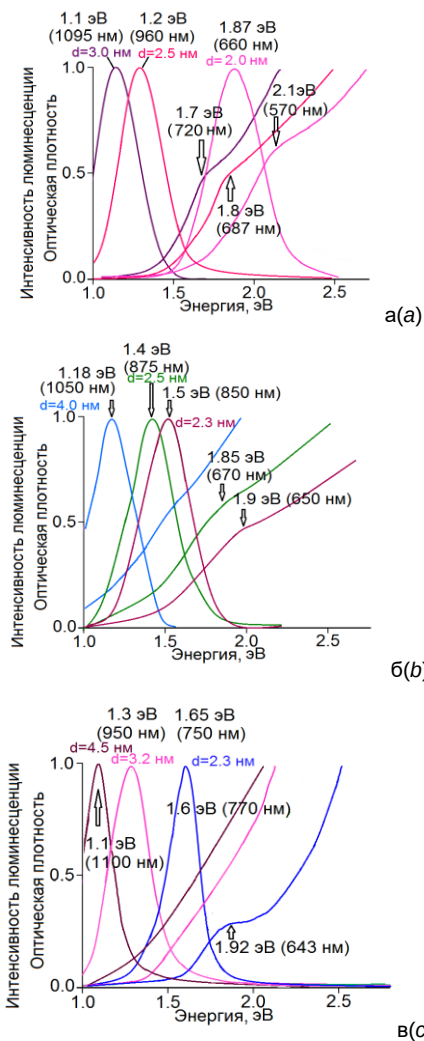


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и люминесценции КТ Ag₂S/TGA (а), Ag₂S/2-MPA (б) и Ag₂S/L-Cys – (в)

Fig. 1. UV-Vis absorption and luminescence spectra of Ag₂S/TGA QDs (a), Ag₂S/2-MPA (b), Ag₂S/L-Cys – (c)

Изменение положения максимума полосы люминесценции в области 660-1095 нм для КТ Ag₂S/TGA размерами 2.0 – 3.0 нм, в области 875 – 1050 нм для КТ Ag₂S/2-MPA размерами 2.3 – 4.0 нм и в области 750-1100 нм для КТ Ag₂S/L-Cys размерами 2.3 – 4.5 нм происходит за счет размерного эффекта. Различное положение максимума полосы рекомбинационной люминесценции 1095 нм, 875 нм и 750 нм для близких по размеру КТ Ag₂S (~2.5 нм) в зависимости от поверхностного окружения (TGA, 2-MPA и L-Cys, соответственно) подтверждает интерфейсную природу центров люминесценции КТ

Ag₂S. Вероятно, поляризующие действие функциональных групп молекул TGA, 2-MPA и L-Cys, которые также могут входить в состав центров люминесценции, оказывает влияние на положение максимума полосы люминесценции.

Экспериментально установлен факт деградации люминесценции КТ Ag₂S/TGA на 80%, возникающее под действием возбуждающего люминесценцию излучения с длинами волн 445, 660 и 808 нм, начиная со значений падающей мощности 10 мВт при температуре 300 К, за время порядка 20-100 с (рис. 2). Понижение температуры образцов КТ Ag₂S/TGA до 77 К приводит к заметному замедлению процесса деградации интенсивности ИК люминесценции (рис. 2). Это обстоятельство указывает на то, что деградация ИК люминесценции КТ Ag₂S/TGA происходит за счет фотохимической реакции, вероятно связанной с начальной стадией фотоллиза КТ, протекание которой при 77 К затруднено.

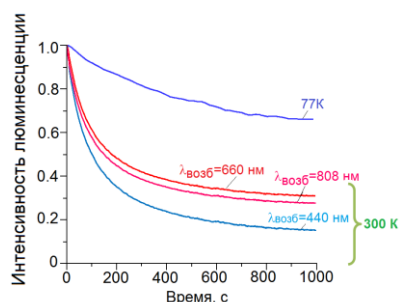


Рис. 2. Стабильность люминесцентных свойств КТ Ag₂S/TGA к воздействию возбуждающего излучения

Fig. 2. Stability of the luminescent properties of Ag₂S/TGA QDs to excitation radiation

Также обнаружено, что процесс деградации люминесценции КТ Ag₂S/TGA является обратимым. Интенсивность люминесценции заметно восстанавливается в темноте с энергией активации 0.9 эВ за 24 часа. Однако восстановление не является полным, что в свою очередь, свидетельствует о фотохимических преобразованиях на интерфейсах, часть из которых не возвращается в исходное состояние. Сокращение времени жизни люминесценции КТ Ag₂S/TGA, наблюдаемое при деградации их ИК люминесценции, также указывает на образование в результате фотохимической реакции новых каналов тушения люминесценции КТ. При этом важно отметить стабильность спектров оптического поглощения, спектров возбуждения люминесценции, а также положения максимума полосы люминесценции КТ Ag₂S/TGA после фотозасветки, что указывает на отсутствие процесса фототравления КТ Ag₂S/TGA в характерных для процесса фотодegradации люминесценции условиях.

В случае пассивации поверхности КТ Ag₂S молекулами 2-MPA и L-Cys экспериментально обнаружена стабильность спектрально-люминесцентных свойств к длительному воздействию возбуждающего излучения. Обнаруженная закономерность обусловлена устранением значительной доли оборванных связей на интерфейсах КТ и локализацией носителей заряда в объеме КТ функциональными группами молекул 2-MPA и L-Cys в условиях фотовозбуждения.

Закключение

Разработан и реализован единый подход к синтезу ансамблей КТ Ag₂S, позволяющий получать близкие по размерам КТ Ag₂S в различном поверхностном окружении (TGA, 2-MPA и L-Cys) и различной структурой интерфейсов. Показано, что смена поверхностного окружения КТ Ag₂S способствует изменению положения максимума спектра люминесценции для близких по размеру КТ Ag₂S/TGA, КТ Ag₂S/2-MPA и КТ Ag₂S/L-Cys, что подтверждает интерфейсную природу центра люминесценции КТ Ag₂S, демонстрируя при этом ключевую роль поверхностного окружения в процессах, обеспечивающих спектрально-люминесцентные свойства КТ. Экспериментально установлена и исследована обратимая фотодegradация ИК люминесценции КТ Ag₂S/TGA под действием возбуждающего излучения с длинами волн 445, 660 и 808 нм, начиная со значения падающей мощности 10 мВт при температуре 300 К за время 20-100 с. Предположено, что в основе механизма фотодegradации ИК люминесценции коллоидных КТ Ag₂S/TGA лежит сложный фотохимический процесс, наблюдаемый вблизи интерфейса КТ. Пассивации поверхности КТ Ag₂S молекулами 2-MPA и L-Cys обеспечивает стабильность спектрально-люминесцентных свойств к длительному воздействию возбуждающего излучения. Таким образом, смена поверхностного окружения КТ Ag₂S оказывает значительное влияние на стабильность люминесцентных свойств к воздействию излучения, что указывает на участие функциональных групп пассивирующих молекул TGA, 2-MPA и L-Cys в фотостимуляции структурной перестройки интерфейсов КТ. Долгосрочная стабильность люминесцентных свойств КТ Ag₂S/2-MPA и КТ Ag₂S/L-Cys к воздействию возбуждающего излучения может быть обусловлена устранением оборванных связей на интерфейсах КТ Ag₂S и локализацией носителей заряда в объеме КТ функциональными группами молекул 2-MPA и L-Cys в условиях фотовозбуждения.

Работа поддержана грантом РФИ № 18-32-00497 мол_а.

Библиографические ссылки / References

1. Duman F.D., Hocaoglu I., Ozturk D.G., Gozuacik D., Kiraza A., Acar H.Ya. Highly luminescent and cytocompatible cationic Ag₂S NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection. *Nanoscale* 2015;7(26):11352-11362.
2. Zhang Y., Xia J., Li C., Zhou G., Yang W., Wang D., et al. Near-infrared-emitting colloidal Ag₂S quantum dots excited by an 808 nm diode laser. *Journal of Materials Science* 2017; 52(16): 9424-9429.
3. Sun J., Yu W., Usman A., Isimjan T.T., DGobbo S., Alarousu E. et al. Generation of Multiple Excitons in Ag₂S Quantum Dots: Single High-Energy versus Multiple-Photon Excitation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2014; 5: 659-665.
4. Rempel S.V., Kuznetsova Y.V., Rempel' A.A., Gerasimov E.Y. The irradiation influence on the properties of silver sulfide (Ag₂S) colloidal nanoparticles. *Physics of the Solid State* 2017; 59(8): 1629-1636.
5. Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., Kondratenko T.S. Reverse photodegradation of infrared luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence* 2019; 207: 626-632.