

Наукова робота з неорганічної хімії на тему:
«Математичне планування синтезу квантових точок $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ та
дослідження їхніх оптичних властивостей»

Шифр « Квантові точки»

Зміст

Вступ.....	3
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	5
1.1. Безкадмієві квантові точки.....	5
1.1.1. Квантові точки AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ та їх оптичні властивості.....	5
1.1.2. Види колоїдних методів синтезу KT AgInS_2	7
1.2. Математичні методи планування хімічних експериментів	8
1.2.1 Симплекс-гратковий метод.....	8
1.2.2. Плани Шеффе та D-оптимальні плани.....	10
Розділ 2. Експериментальна частина	12
Розділ 3. Результати та обговорення.....	14
3.1. Вибір координат концентраційного трикутника.....	14
3.2. Математичні моделі планування синтезу $\text{KT AgInS}_2/\text{ZnS}$	16
3.3. Перевірка на адекватність математичних моделей планування синтезу $\text{KT AgInS}_2/\text{ZnS}$	19
3.4. Вплив вихідного співвідношення прекурсорів індію та срібла на оптичні властивості AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$	22
3.5. Вплив оболонки із ZnS на оптичні властивості наночастинок AgInS_2	24
3.6. Вплив тривалості термообробки на оптичні властивості і фотостабільність наночастинок $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$	26
Висновки	29
Список літератури.....	30

Вступ

З моменту першого синтезу близько 30 років тому [1] і до сьогодні напівпровідникові нанокристали (квантові точки) є перспективними матеріалами для створення таких пристроїв як фотонні решітки, світлодіоди, фототранзистори, люмінесцентні концентратори світла, каталізатори, магнітні пристрої пам'яті тощо [2]. Яскравіша емісія, ширші смуги поглинання, вищий коефіцієнт екстинкції, а також довший час життя фотолюмінесценції, у порівнянні із органічними барвниками [3], роблять їх привабливими для застосування у галузі біології та медицини як біологічних міток, яке вимагає відмову від частинок на основі важких металів. Актуальними завданнями при цьому залишаються прогнозування оптичних властивостей колоїдів від складу розчину та вивчення впливу умов синтезу на оптичні властивості квантових точок, розробка методів підвищення квантового виходу фотолюмінесценції та фотостабільності таких частинок.

Метою роботи було одержання математичної моделі, яка б адекватно описувала залежність положення піку фотолюмінесценції одержаних напівпровідникових наночастинок від складу вихідних розчинів, а також дослідження закономірностей впливу умов синтезу (катионного складу та тривалості постсинтетичної термообробки) квантових точок AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ на їхні оптичні та структурні властивості.

Результати роботи були представлені на студентських наукових конференціях 2018, 2020, які відбувались в Інституті біології хімії та біоресурсів ЧНУ, на XII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2-4 травня 2018), та опубліковано у статтях "Математичне планування Шеффе для прогнозування оптичних властивостей квантових точок $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ " у науковому віснику Чернівецького університету, серія «Хімія» (2020, N. 827-828) та "Tuning Optical Properties of AgInS_2 Quantum Dots by the Change of Ag-In Stoichiometry for their Light-emitting Applications" (DOI: 10.1109/NAP51477.2020.9309659) у збірці праць конференції

2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), що індексується наукометричною базою Scopus.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Безкадмієві квантові точки

1.1.1. Квантові точки AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ та їх оптичні властивості

Квантові точки (КТ) потрійних металевих халькогенідів, зокрема CuInS_2 (CIS) та AgInS_2 (AIS), можуть бути альтернативою квантовим точкам бінарних халькогенідів свинцю та кадмію для застосування як світлодіоди, біодіагностичні інструменти та у виробництві сонячних батарей [4-6]. КТ CIS та AIS виявляють високі коефіцієнти поглинання у видимій частині спектру, а також високий квантовий вихід фотолюмінесценції (ФЛ), величина якого сягає близько 60 % після пасивування захисними оболонками, такими як ZnS. В роботі [7,8] КТ CIS та AIS були успішно використані, як поглиначі світла у сонячних батареях з найбільшою ефективністю близько 12%.

Тернарні індій-халькогенідні КТ мають особливі властивості, які не можна спостерігати у нанокристалах бінарних халькогенідів свинцю та кадмію: утворення різного роду бертолідів, властивості яких значно залежать від складу (легкування). Збереження кристалічної структури у широкому діапазоні складу КТ дає змогу змінювати ширину забороненої зони та оптичні властивості, змінюючи співвідношення між вихідними компонентами.

Ще однією особливістю КТ CIS та AIS є велика ширина їхніх спектрів фотолюмінесценції. Подібно до халькогенідів кадмію та свинцю, тернарні КТ розмірами меншими за 5-6 нм мають чіткі розмірні залежності поглинання та характеристик ФЛ у результаті квантово-розмірного ефекту [9,10]. Проте широкосмуговий ФЛ-спектр характеризується високим квантовим виходом та помітною залежністю максимуму ФЛ від розміру частинки [10].

Оскільки склад тернарних КТ можна контролювати за допомогою умов синтезу, то більшість досліджень зазвичай зосереджуються на оптичних та/або фотоелектричних властивостях, що залежать від складу КТ. Дослідження [11,12] показали, що зміна розміру квантових точок також є ефективним

інструментом для впливу на їхні оптоелектронні властивості, особливо у критичному діапазоні розмірів менших за 3-4 нм, де очікується сильне обмеження носіїв заряду для більшості КТ тернарних металічних халькогенідів [1].

Фотозбудження у квантових точках створює екситон, який обмежений об'ємом напівпровідникової наночастинки. Через квантово-розмірний ефект зменшення діаметра квантової точки призводить до збільшення енергії забороненої зони та дискретизації енергій електронних рівнів. Як наслідок, спектри поглинання і випромінювання квантових точок значно залежать від їхніх розмірів та зсуваються у короткохвильову область зі зменшенням діаметра наночастинки.

Випромінювання напівпровідникових наночастинок можна охарактеризувати чотирма основними параметрами: яскравість, положення максимуму фотолюмінесценції, спектральна ширина випромінювання (чистота кольору) та стабільність випромінювання у часі .

Квантові точки AgInS_2 можуть характеризуватись положенням піку фотолюмінесценції у межах від 575 до 780 нм залежно від розмірів частинок та співвідношення $[\text{Ag}]:[\text{In}]$ [8], однак їхній квантовий вихід часто не перевищує 10 – 12 % [9]. Тому квантові точки AgInS_2 покривають оболонкою, яка могла б підвищити квантовий вихід та стабільність випромінювання. Для цього найчастіше використовують ZnS , оскільки невідповідність кристалічних ґраток між AgInS_2 та ZnS становить всього 2 – 3 % [12] і оболонка є хімічно стабільною [14]. Оболонка пасивує поверхню, усуваючи пасткові стани та дефекти і зменшує безвипромінювальну рекомбінацію, що призводить до підвищення квантового виходу, який, на відміну від частинок не вкритих оболонкою, сягає 46 – 47 % [8,13]. Час життя фотолюмінесценції зростає до сотень наносекунд [12]. Однак спостерігається гіпсохромний зсув положення піка фотолюмінесценції після нарощування оболонки [8, 9, 12-14]. Крім цього,

AgInS₂/ZnS виявляють вищу (порівняно із AgInS₂) стабільність випромінювання та кращу біологічну сумісність [16].

1.1.2. Види колоїдних методів синтезу КТ AgInS₂

Існує декілька видів колоїдного синтезу квантових точок:

1. Метод, який в англomовній літературі отримав назву «hot injection», базується на швидкому введенні прекурсорів у розчинник, нагрітий до температури, яка дозволяє одразу набуті іонам кінетичної енергії, необхідної для подолання потенційного бар'єру [17-20]. Швидке зародження кристалів і невисока швидкість росту дозволяють контролювати розмір квантових точок і отримувати фракції із вузьким розподілом частинок за розмірами [21].

2. Гідротермальний, коли середовище містить і розчинник, і прекурсори, які є стабільними за кімнатної температури, а при підвищенні температури починаються процеси: реакція прекурсорів із утворенням мономерів, утворення зародків кристалів та їхній ріст [17].

3. Мікрохвильовий синтез, коли середовище, яке містить розчинник і прекурсори, піддається мікрохвильовому опроміненню. Перевагою є значне скорочення часу реакції [22].

У даній роботі використовувався гідротермальний метод.

Синтези проводять як у водному середовищі, так і в органічних розчинниках. Перші є більш дешевими, простими, безпечними, менш токсичними, вони не потребують використання отруйних, летких або нестабільних розчинників; роблять можливим проведення синтезу за нижчих температур. Крім того, колоїди, синтезовані у водному середовищі, не потребують подальшого очищення і є більш біологічно сумісними [23-25].

1.2. Математичні методи планування хімічних експериментів

1.2.1 Симплекс-гратковий метод

При вивченні властивостей q компонентної суміші, які залежать тільки від співвідношення компонентів, факторний простір є правильним $(q - 1)$ -вимірним симплексом, а для компонент суміші має місце взаємозв'язок:

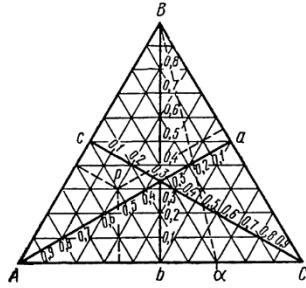
$$\sum_{i=1}^q x_i = 1, \quad (1.1)$$

де $x_i \geq 0$ – концентрація компонента; q – кількість компонентів у суміші.

Для двокомпонентних систем симплекс є прямою лінією: вміст компонентів визначається співвідношенням відрізків. При $q = 3$ правильний симплекс – це рівносторонній трикутник. Кожна точка в трикутнику відповідає певному складу трикомпонентної системи, і навпаки, кожна суміш зображається однією окремою точкою. Склад суміші може бути виражений у молярних, масових чи об'ємних частках або у відсотках. Вершини трикутника відповідають чистим речовинам, а сторони – двокомпонентним сумішам. Якщо провести висоту з кожної вершини, розділивши кожную з них на десять рівних відрізків і провести через точки поділу прямі лінії, паралельні сторонам трикутника, ми отримаємо трикутну сітку. Наближення від кожної сторони до протилежної вершини відповідає пропорційному збільшенню відповідної компоненти, тому прямі, паралельні даній стороні, при послідовному переході від однієї прямої до іншої, відображають зростання третьої компоненти суміші на 10%. На рис.1.1 на відповідних висотах зазначено вміст кожної компоненти.

На практиці, здебільшого, не будують висоти, замість цього вміст компонентів відкладають безпосередньо на сторонах трикутника. Такий метод підрахунку прийнятий в трикутнику Гіббса. У трикутнику Розебома склад потрібної системи обчислюється за трьома відрізками однієї сторони трикутника (рис. 1.1).

а)



б)

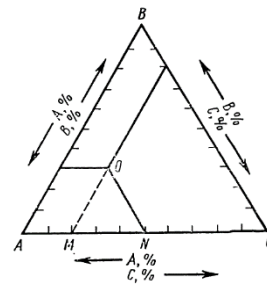


Рис. 1.1. Приклад концентраційних трикутників за Гіббсом (а) та Розебомом (б).

При плануванні експерименту для розв'язання задач на діаграмах властивість-склад вважається, що властивість, яка вивчається, є неперервною функцією, і може бути з достатньою точністю наближена поліномом. Використання методів планування експерименту дозволяє значно скоротити об'єм експерименту при вивченні багатокомпонентних систем, відпадає необхідність в просторовому зображенні складних поверхонь, оскільки властивості можна визначати з рівнянь. При цьому зберігається можливість графічної інтерпретації результатів.

Поверхні відгуку в багатокомпонентних системах, як правило, мають досить складний характер. Для адекватного опису таких поверхонь необхідні поліноми високих степенів, а значить, велика кількість дослідів.

У загальному випадку для q -компонентної системи різні регресійні моделі мають наступний вигляд:

а) модель лінійної регресії:

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i \quad (1.2)$$

б) модель квадратичної регресії:

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j \quad (1.3)$$

с) неповна модель кубічної регресії:

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (1.4)$$

д) повна модель кубічної регресії:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ijk} x_i x_j (x_i - x_j) + \\ & + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \end{aligned} \quad (1.5)$$

е) модель регресії четвертого степеня:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ijk} x_i x_j (x_i - x_j) + \\ & + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2 + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{iijk} x_i^2 x_j x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijjk} x_i x_j^2 x_k \\ & + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijkk} x_i x_j x_k^2 + \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq q} \beta_{ijkl} x_i x_j x_l x_k \end{aligned} \quad (1.6)$$

1.2.2. Плани Шеффе та D-оптимальні плани

Останнім часом найбільш вживаними є симплекс-ґраткові плани, запропоновані Шеффе [26]. Ці плани забезпечують рівномірне розташування експериментальних точок по $(q - 1)$ -вимірному симплексу. Експериментальні точки утворюють $\{q, n\}$ -ґратку на симплексі, де q – кількість компонент у суміші, а n – степінь полінома. Для кожної компоненти існує $(n + 1)$ однаково розташованих рівнів $0, \frac{1}{n}, \frac{2}{n}, \dots, 1$, і беруться всі можливі комбінації з такими значеннями концентрації компонент. Так, наприклад, для квадратичної ґратки $\{q, 2\}$, що апроксимує поверхню відгуку поліномами другого степеня ($n = 2$) повинні бути використані наступні рівні кожного з факторів: $0, \frac{1}{2}$ і 1 ; для кубічної ґратки ($n = 3$): $0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ і 1 , і так далі (рис. 1.2).

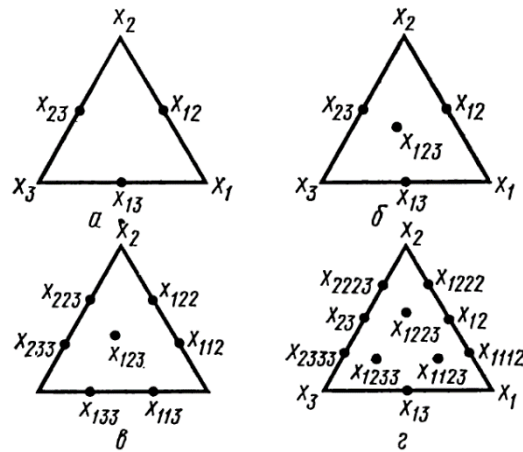


Рис 1.2. Зображення ґраток: а) для полінома другого степеня; б) неповного третього степеня; в) третього степеня; г) четвертого степеня.

Серед різноманітних відомих критеріїв оцінки оптимальності планів найважливішою є вимога D-оптимальності. D-оптимальним називають план, який мінімізує об'єм еліпсоїда розсіювання оцінок коефіцієнтів рівняння регресії. Симплекс-ґраткові плани виявляються D-оптимальними лише за використання поліномів малих степенів, а саме другого, неповного третього та третього порядків. Поліноми вищих степенів можуть бути оптимальними лише за умови використання спеціальних точок, координати яких отримуються у ході математичного моделювання тієї чи іншої задачі.

Розділ 2. Експериментальна частина

Синтез КТ AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. Для синтезу AgInS_2 до розрахованого об'єму сантимолярного розчину AgNO_3 додали 0,2 мл 1,0 М розчину тіогліколевої кислоти (ТГК), та 0,2 мл 5,0 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 6,5 мл води у пробірці. Після додавання до розчину 0,45 мл 0,5М розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ випадає блідо-жовтий осад, який розчиняється при перемішуванні. У результаті розчин набуває світло-жовтого забарвлення, яке зникає після додавання розрахованого об'єму 0,1 М розчину InCl_3 , підкисленого 0,2 М розчином HNO_3 . Потім швидко додавали розрахований об'єм 0,1 М розчину Na_2S і отриманий колоїд нагрівали у водяній бані за температури 90 – 95 °С протягом 30 хвилин. Після цього знову додавали 0,5 мл 1,0 М розчину ТГК, щоб запобігти укрупненню частинок.

Формування оболонки ZnS на поверхні AgInS_2 здійснювалось шляхом розкладу комплексу Zn^{II} –ТГК. Для цього до синтезованих AgInS_2 за інтенсивного перемішування додавали 0.1 мл 1.0 М розчину ТГК 0.1мл 1.0М підкисленого нітратною кислотою розчину $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та додатково нагрівали колоїд протягом 30 хвилин для утворення оболонки.

Для очищення отриманих колоїдів використовували розмір-селективне осадження ізопропіловим спиртом. Для цього до відібраної аліквоти розчинів наночастинок додавали ізопропіловий спирт до помутніння системи, яку в подальшому центрифугували для кращого осадження частинок. Після центрифугування осад відділяли від верхнього шару розчину та розчиняли у дистильованій воді.

Дослідження складу синтезованих напівпровідникових наночастинок проводилось методом атомно-адсорбційного аналізу. Вимірювання проводили на спектрофотометрі С-115М1 після розмір-селективного осадження нанокристалів із подальшим розчиненням у аліквоті дистильованої води.

Дослідження оптичних властивостей синтезованих квантових точок AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ проводилось за допомогою спектрофотометра USB Ocean Optics 650 та комп'ютерної програми SpectaSuite. Фотолюмінесценцію

збуджували твердотільним лазером із довжиною хвилі 405 нм. Використовувались полістирольні кювети товщиною 1 см та дистильована вода як розчин порівняння. Обробка результатів проводилась у програмі OriginPro 7.5.

Дослідження впливу катіонного співвідношення на фотостабільність КТ AgInS_2 та впливу тривалості термообробки на фотостабільність КТ та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. Фотолюмінесценція досліджувалась на спектрофотометрі Ocean Optics USB2000 за кімнатних умов. Для опромінення зразків ультрафіолетом використовувався твердотільний лазер із довжиною хвилі 405 нм. Реєстрація спектрів проводилися з використанням програмного забезпечення SpectraSuite. Спектри зміни інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції в залежності від часу опромінення зберігалися кожні 10 секунд. Виміри проводилися по 3 рази для кожного колоїду.

Розділ 3. Результати та обговорення

3.1. Вибір координат концентраційного трикутника

Для планування експерименту із застосуванням симплекс-граткового плану Шеффе необхідно експериментально визначити координати вершин концентраційного трикутника ABC. Розчини в цих точках мають бути седиментаційно стійкими та проявляти відмінні оптичні властивості. Для вибору координат вершин трикутника ABC проведено ряд синтезів колоїдів $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ з наступним співвідношенням між вихідними компонентами (табл. 1) та рис. 3.1.

Таблиця 1.

Склад вихідних розчинів для синтезу КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ для вибору координат концентраційного трикутника

Номер зразка	Об'ємні частки			Об'єм, мл		
	AgNO_3	InCl_3	Na_2S	AgNO_3	InCl_3	Na_2S
1	35	30	35	0,945	0,810	0,945
2	15	30	55	0,405	0,810	1,485
3	5	50	45	0,135	1,350	1,215
4	50	30	20	1,350	0,810	0,540
5	15	70	15	0,405	1,89	0,405
6	45	45	10	1,215	1,215	0,270
7	20	40	40	0,540	1,080	1,080
8	40	40	20	1,080	1,080	0,540
9	20	60	20	0,540	1,620	0,540
10	10	80	10	0,270	2,160	0,270

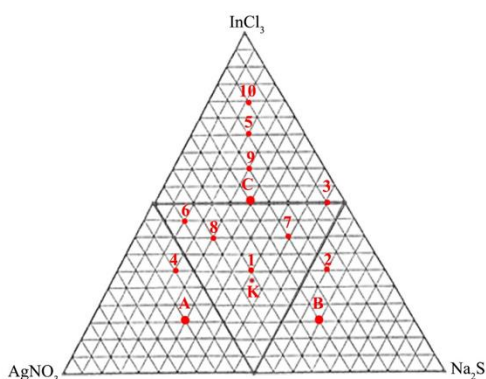


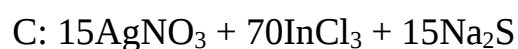
Рис. 3.1. Концентраційний трикутник « $\text{AgNO}_3\text{-InCl}_3\text{-Na}_2\text{S}$ » та графічне відображення складу розчинів т.1 – т.10.

Синтезовані колоїди проявляють фотолюмінесцентні властивості, їхня фотографія при опроміненні УФ-лампою наведена на рис. 3.2.



Рис. 3.2. Фотографія колоїдів $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ при опроміненні УФ-лампою.

Встановлено, що деякі розчини проявляють незначну інтенсивність ФЛ, внаслідок випадіння осаду. Тому після узагальнення отриманих результатів, як координати вершин концентраційного трикутника ABC системи « $\text{AgNO}_3\text{-InCl}_3\text{-Na}_2\text{S}$ », можна обрати наступні склади розчинів, що характеризуються стійкістю та відмінними ФЛ властивостями:



Графічне зображення концентраційного трикутника ABC в межах системи « $\text{AgNO}_3\text{-InCl}_3\text{-Na}_2\text{S}$ » наведено на рис. 3.3.

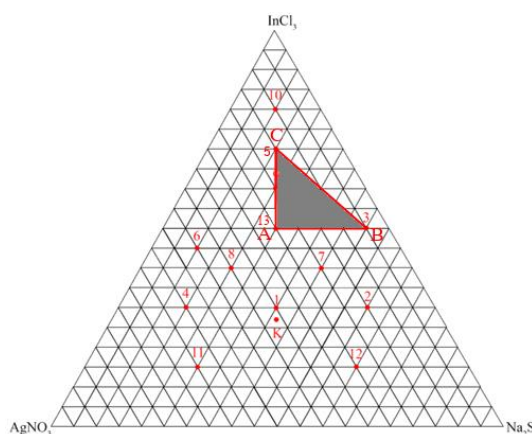


Рис. 3.3. Графічне зображення концентраційного трикутника ABC в системі « $\text{AgNO}_3\text{-InCl}_3\text{-Na}_2\text{S}$ » для синтезу КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$.

3.2. Математичні моделі планування синтезу $KT AgInS_2/ZnS$

Виведення рівнянь регресії для планів Шеффе: для побудови рівняння неповної кубічної регресії потрібно синтезувати 7 колоїдних розчинів із відповідними координатами, що вказані у таблиці 2.

Усі синтезовані колоїди чітко відповідали вимогам, спектри поглинання та фотолюмінесценції наведені на рисунку 3.4.

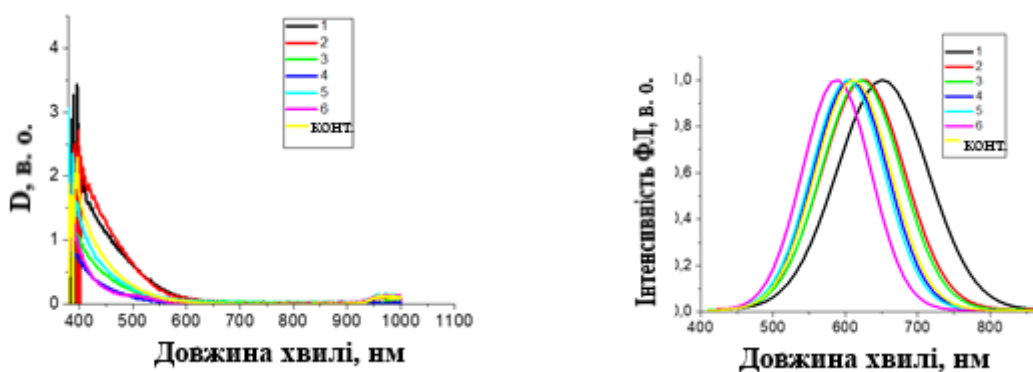


Рис 3.4. Спектри поглинання та фотолюмінесценції синтезованих розчинів для виведення рівняння неповної кубічної регресії.

Аналогічно для побудови повної кубічної регресії були обрані точки з чітко визначеними координатами, але в даному випадку їхня кількість сягнула 10 (табл.2).

Для побудови рівняння регресії четвертого порядку потрібно було синтезувати 15 колоїдів із відповідними координатами, які наведено у табл.2.

Таблиця 2.

Склад вихідних розчинів для виведення рівнянь регресії за планом Шеффе

Точка	Координати			Об'єм, мл		
	x_2	x_3	x_1	$AgNO_3$	$InCl_3$	Na_2S
неповного третього порядку						
1	0,33	0	0,66	0,535	1,604	0,535
2	0,66	0	0,33	0,668	1,337	0,668
3	0,66	0,33	0	0,579	1,158	0,936
4	0,33	0,66	0	0,356	1,247	1,069
5	0	0,33	0,66	0,312	1,693	0,668
6	0	0,66	0,33	0,223	1,515	0,936
Контр.	0,33	0,33	0,33	0,445	1,426	0,802
повного третього порядку						
1	1	0	0	0,810	1,080	0,810
2	0	1	0	0,135	1,350	1,215
3	0	0	1	0,405	1,890	0,405

4	0,66	0,33	0	0,579	1,158	0,936
5	0,33	0,66	0	0,356	1,247	1,069
6	0	0,66	0,33	0,223	1,515	0,936
7	0	0,33	0,66	0,312	1,693	0,668
8	0,66	0	0,33	0,668	1,337	0,668
9	0,33	0	0,66	0,535	1,604	0,535
Контр.	0,33	0,33	0,33	0,446	1,426	0,802
четвертого порядку						
1	1	0	0	0,810	1,080	0,810
2	0,75	0	0,25	0,709	1,283	0,709
3	0,5	0	0,5	0,608	1,485	0,608
4	0,25	0	0,75	0,506	1,688	0,506
5	0	0	1	0,405	1,890	0,405
6	0	0,25	0,75	0,334	1,755	0,608
7	0	0,5	0,5	0,270	1,620	0,810
8	0	0,75	0,25	0,203	1,485	1,013
9	0	1	0	0,135	1,350	1,215
10	0,25	0,75	0	0,304	1,283	1,114
11	0,5	0,5	0	0,473	1,215	1,013
12	0,75	0,25	0	0,641	1,1475	0,913
13	0,5	0,25	0,25	0,540	1,350	0,810
14	0,25	0,25	0,5	0,439	1,5525	0,709
15	0,25	0,5	0,25	0,371	1,4175	0,911

Виведення рівнянь регресії для D-оптимальних планів. У даному випадку кількість експериментів не змінилась, а ось координати точок значно змінилися як для моделі кубічної регресії, так і для моделі четвертого порядку. Координати точок та об'єми реактивів для даних серій синтезів також наведені в таблиці 3.

Таблиця 3.

Склад вихідних розчинів для виведення рівняння регресії повного третього порядку за D-оптимальним планом

Точка	Координати			Об'єм, мл		
	x ₂	x ₃	x ₁	AgNO ₃	InCl ₃	Na ₂ S
повного третього порядку						
1	1	0	0	0,810	1,080	0,810
2	0	1	0	0,135	1,350	1,215
3	0	0	1	0,405	1,890	0,405
4	0,7236	0,2764	0	0,623	1,155	0,922
5	0,2764	0,7236	0	0,322	1,275	1,103
6	0,7236	0	0,2764	0,698	1,304	0,698
7	0,2764	0	0,7236	0,517	1,666	0,517
8	0	0,7236	0,2764	0,210	1,499	0,991

9	0	0,2764	0,7236	0,330	1,741	0,629
Контр.	0,33	0,33	0,33	0,450	1,438	0,810
четвертого порядку						
1	1	0	0	0,810	1,080	0,81
2	0	1	0	0,135	1,350	1,215
3	0	0	1	0,405	1,890	0,405
4	0,5	0,5	0	0,473	1,215	1,013
5	0,5	0	0,5	0,608	1,485	0,608
6	0	0,5	0,5	0,270	1,620	0,810
7	0,8273	0,1727	0	0,693	1,127	0,880
8	0,1727	0,8273	0	0,252	1,303	1,145
9	0,8273	0	0,1727	0,740	1,220	0,740
10	0,1727	0	0,827	0,475	1,750	0,475
11	0	0,827	0,173	0,182	1,443	1,075
12	0	0,173	0,827	0,358	1,798	0,545
13	0,567	0,2165	0,2165	0,576	1,314	0,810
14	0,2165	0,567	0,2165	0,340	1,408	0,952
15	0,2165	0,2165	0,567	0,434	1,600	0,668

На основі отриманих експериментальних даних вдалось вивести рівняння поліномів різних степенів для кожного з методів планування:

1. Поліноми, отримані з планування Шеффе:

- неповна кубічна регресія:

$$\hat{y} = 631x_1 + 627x_2 + 546x_3 + 36x_1x_2 - 50x_1x_3 - 2x_2x_3 + 309x_1x_2x_3;$$

- повна кубічна регресія:

$$\hat{y} = 631x_1 + 627x_2 + 546x_3 + 40,5x_1x_2 + 31,5x_1x_3 + 126x_2x_3 + 166,5x_1x_2(x_1 - x_2) - 90x_1x_3(x_1 - x_3) - 81x_2x_3(x_2 - x_3) - 333x_1x_2x_3;$$

- регресія четвертого порядку:

$$\hat{y} = 631x_1 + 627x_2 + 546x_3 + 36x_1x_2 - 50x_1x_3 - 2x_2x_3 + 5,333x_1x_2(x_1 - x_2) + 8x_1x_3(x_1 - x_3) - 2,667x_2x_3(x_2 - x_3) - 26,667x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 24x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 61,333x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 269,333x_1^2x_2x_3 - 13,333x_1x_2^2x_3 + 309x_1x_2x_3^2;$$

2. Поліноми, отримані з D-оптимального планування:

- повна кубічна регресія:

$$\hat{y} = 631x_1 + 627x_2 + 546x_3 + 3027,5x_1x_2 + 3340x_1x_3 - 3130x_2x_3 + 377,5x_1x_2(x_1 - x_2) - 275x_1x_3(x_1 - x_3) - 440x_2x_3(x_2 - x_3) + 103,5x_1x_2x_3;$$

- регресія четвертого порядку:

$$\begin{aligned}\hat{y} = & 631x_1 + 627x_2 + 546x_3 + 36x_1x_2 - 50x_1x_3 - 2x_2x_3 + \\ & + 258,69 x_1x_2(x_1 - x_2) - 233,352x_1x_3(x_1 - x_3) - \\ & - 513,364x_2x_3(x_2 - x_3) - 418,833x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + \\ & + 729,166x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 119x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + \\ & + 1220,407x_1^2x_2x_3 + 1150,843 x_1x_2^2x_3 - 2179,9x_1x_2x_3^2;\end{aligned}$$

3.3. Перевірка на адекватність математичних моделей планування синтезу $KT AgInS_2/ZnS$

Перевірити математичну модель на адекватність означає визначити, з якою похибкою дана математична модель може застосовуватись. Для цього у ході дослідження було синтезовано ще 5 контрольних розчинів напівпровідникових наночастинок $AgInS_2/ZnS$, склади яких наведені у таблиці 4.

Таблиця 4.

Склад вихідних розчинів перевірки на адекватність математичних моделей

Точка	Координати			Об'єм, мл		
	x_2	x_3	x_1	$AgNO_3$	$InCl_3$	Na_2S
1	0,6	0,2	0,2	0,594	1,296	0,810
2	0,2	0,6	0,2	0,324	1,404	0,972
3	0,35	0,35	0,3	0,452	1,412	0,830
4	0,05	0,55	0,4	0,277	1,553	0,870
5	0,4	0,15	0,45	0,527	1,485	0,689

Для перевірки на адекватність для кожного контрольного розчину розраховувалось значення t-критерію Стюдента за формулою:

$$t_{\alpha/l,f} = \Delta_y \sqrt{n} / \sigma_y^- \sqrt{1 + \xi},$$

де $\Delta_y = /y_{експ} - y_{розрах}/$; n – число дослідів; σ_y^- - середньоквадратична похибка досліду; ξ – величина, що залежить від положення точки на концентраційному трикутнику (визначається з контурних карт, приклад якої наведено на рис. 3.5); l – число контрольних точок; f – число степенів свободи при визначенні дисперсії досліду; α – довірчий інтервал (0,05).

Висновок про адекватність моделі роблять шляхом порівняння розрахованої величини t -критерію із його табличним значенням, яке у нашому випадку дорівнює 2,77 для 5 % рівня значущості.

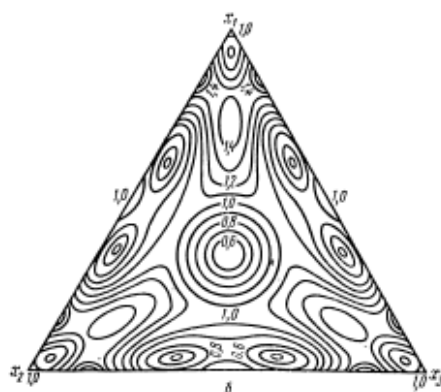


Рис. 3.5. Приклад контурної карти для визначення адекватності математичної моделі Шеффе 4-ого порядку.

Результати розрахунків похибок для кожної контрольної точки кожної моделі наведені у таблицях 5 та 6

Таблиця 5.

Розрахунок адекватності моделі Шеффе.

№ п/п	Координати			У _{експ, НМ}	Ŷ _{розрах, НМ}	□ _у	□	t
	x ₁	x ₂	x ₃					
неповного третьего порядку								
1	0,20	0,20	0,60	608	582	26	0,6	3,92
2	0,30	0,35	0,35	573	609	36	0,9	4,97
3	0,40	0,05	0,55	595	577	18	0,8	2,56
4	0,45	0,40	0,15	579	628	49	0,7	7,16
5	0,20	0,60	0,20	616	621	5	0,6	0,75
повного третьего порядку								
1	0,20	0,20	0,60	600	573	27	1,3	3,39
2	0,30	0,35	0,35	610	595	15	0,6	2,26
3	0,40	0,05	0,55	597	579	18	0,9	2,49
4	0,45	0,40	0,15	623	616	7	1	0,94
5	0,20	0,60	0,20	608	613	5	1,3	0,63
четвертого порядку								
1	0,20	0,20	0,60	573	579	6	1,3	1,07
2	0,30	0,35	0,35	595	599	4	0,6	0,85
3	0,40	0,05	0,55	579	575	4	0,9	0,78
4	0,45	0,40	0,15	616	617	1	1	0,19
5	0,20	0,60	0,20	608	614	6	1,3	1,07

Розрахунок адекватності моделі D - оптимального плану.

№ п/п	Координати			У _{експ} , нм	ŷ _{розрах} , нм	□ _y	□	t
	X ₁	X ₂	X ₃					
повного третьего порядка								
1	0,20	0,20	0,60	608	671	63	0,7	9,20
2	0,30	0,35	0,35	573	792	219	1	29,50
3	0,40	0,05	0,55	595	890	295	0,8	41,88
4	0,45	0,40	0,15	579	1349	770	0,7	112,49
5	0,20	0,60	0,20	616	1178	562	0,8	79,79
четвертого порядка								
1	0,20	0,20	0,60	608	590	18	0,8	2,56
2	0,30	0,35	0,35	573	603	30	0,8	4,26
3	0,40	0,05	0,55	595	597	2	0,8	0,28
4	0,45	0,40	0,15	579	587	8	0,8	1,14
5	0,20	0,60	0,20	616	625	9	0,8	1,28

Як видно з отриманих результатів перевірки математичних моделей на адекватність лише одна повністю підходить для опису залежності положення піку фотолюмінесценції від складу розчину. Даною моделлю є план Шеффе четвертого порядку, адекватність якої складає від 0,19 до 1,07. Всі інші моделі не підходять для адекватного опису експериментальної залежності, оскільки в кожному з методів планування є хоча б одна точка, експериментальне значення t-критерію якої більше за теоретичне ($t = 2,77$).

За результатами наведених досліджень і застосуванням математичного симплекс-граткового плану Шеффе четвертого порядку побудовано концентраційну залежність «положення піку фотолюмінесценції – склад розчину» (рис. 3.6) з наведеними ізолініями положення піку ФЛ.

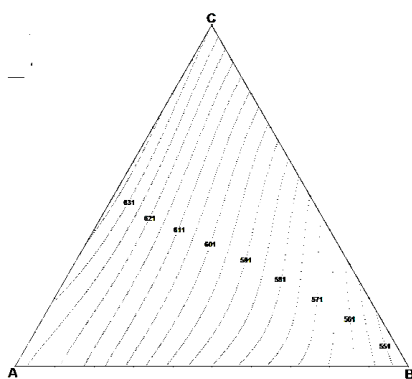
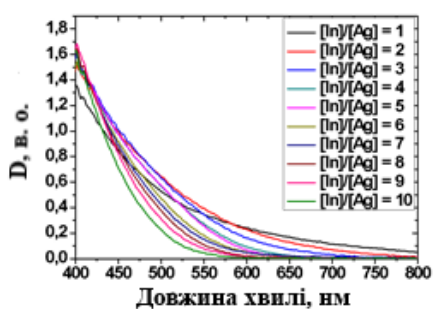


Рис. 3.6. Концентраційна залежність «положення піку фотолюмінесценції – склад розчину» для моделі Шеффе 4-ого порядку при об'ємному співвідношенні вихідних компонентів $\text{AgNO}_3:\text{InCl}_3:\text{Na}_2\text{S}$ у вершинах А, В, і С відповідно (в об. %): А – 25:50:25; В – 10:50:40; С – 15:70:15.

3.4. Вплив вихідного співвідношення прекурсорів індію та срібла на оптичні властивості AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

У ході дослідження були виявлені закономірності впливу співвідношення вихідних розчинів іонів індію та срібла на оптичні властивості наночастинок AgInS_2 в діапазоні $[\text{In}]:[\text{Ag}] = 1 - 10$. Збільшення вмісту Індію (що провокує збільшення кількості вакансій Аргентуму) призводить до безперервного високоенергетичного зсуву краю поглинання, що вказує на збільшення ширини забороненої зони квантових точок [27, 28] (рис. 3.7, а).

а)



б)

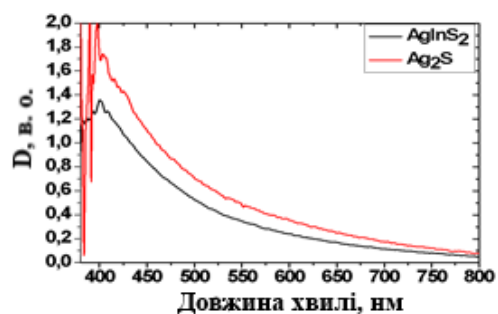


Рис. 3.7. а – спектри поглинання колоїдних розчинів нанокристалів AgInS_2 , синтезованих за різного співвідношення вихідних прекурсорів індію та срібла;
б – порівняння спектрів поглинання нанокристалів AgInS_2 та Ag_2S .

Цей ефект пов'язаний зі зменшенням енергії стелі валентної зони через зменшення кількості 4d орбіталей атома Аргентуму, що беруть участь у її формуванні [29]. Як видно із рис. 3.7, для нанокристалів з великим вмістом Аргентуму спостерігається довгий низькоенергетичний “хвіст” поглинання (так званий “хвіст Урбаха”). Порівняння спектрів поглинання колоїдів AgInS_2 та Ag_2S , синтезованих за аналогічних умов без додавання прекурсорі Індію (рис. 3.7, а) доводить, що цей “хвіст” спричинений точковими дефектами Ag_{In} .

Дослідження одержаних наночастинок за допомогою атомно-абсорбційного методу аналізу демонструє, що збільшення співвідношення вихідних прекурсорів $[\text{In}]:[\text{Ag}]$ від 1:1 до 10:1 змінює склад утворених нанокристалів від $\text{AgIn}_{0,2}\text{S}_x$ до $\text{AgIn}_{0,9}\text{S}_x$ відповідно (таблиця 7).

Таблиця 7.

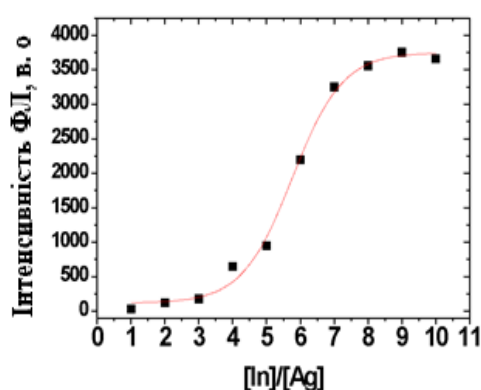
Склад нанокристалів AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, синтезованих за різного співвідношення вихідних прекурсорів Індію та Аргентуму.

Зразок, $[\text{In}]:[\text{Ag}]$	Склад ядер	Склад частинок ядро/оболонка
1	Ag_5InS_x	$\text{Ag}_{11,2}\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,25}\text{S}$
2		$\text{Ag}_{6,7}\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,14}\text{S}$
3	$\text{Ag}_{2,6}\text{InS}_x$	$\text{Ag}_{4,9}\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,13}\text{S}$
4		$\text{Ag}_{3,9}\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,13}\text{S}$
5	$\text{Ag}_{1,5}\text{InS}_x$	$\text{Ag}_{2,1}\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,09}\text{S}_y$
6		$\text{Ag}_{2,5}\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,13}\text{S}_y$
7	$\text{Ag}_{1,1}\text{InS}_x$	$\text{Ag}_{2,3}\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,13}\text{S}_y$
8		$\text{Ag}_2\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,14}\text{S}_y$
9	$\text{Ag}_{1,2}\text{InS}_x$	$\text{Ag}_{1,8}\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,13}\text{S}_y$
10		$\text{Ag}_{1,7}\text{InS}_x/\text{Zn}_{0,14}\text{S}_y$

Нанокристали зі складом, що наближається до стехіометричного ($\text{AgIn}_{0,9}\text{S}_x$), утворюються за співвідношення вихідних прекурсорів $[\text{In}]:[\text{Ag}] = 7:1$. Подальше збільшення концентрації іонів індію в реакційній суміші майже не змінює склад частинок.

Спостерігається чітка залежність між збільшенням вмісту Індію у нанокристалах AgInS_2 та інтенсивністю їхньої фотолюмінесценції, яка зростає сигмоїдально та виходить на плато за співвідношення $[\text{In}]:[\text{Ag}] = 7:1$ (рис. 3.8, а), коли склад квантових точок наближається до стехіометричного.

а)



б)

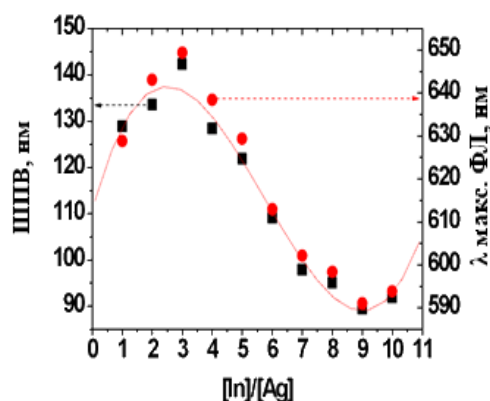


Рис. 3.8. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції нанокристалів AgInS_2 (а) та положення максимуму та ширини на піввисоті (б) від співвідношення вихідних прекурсорів індію та срібла.

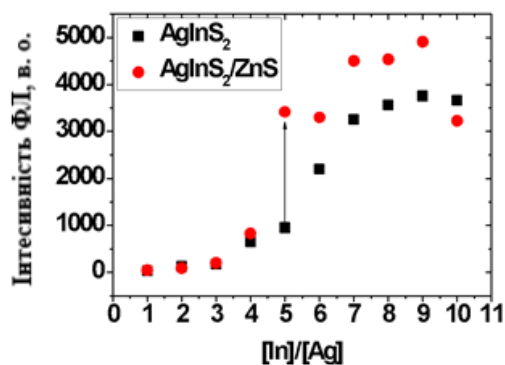
Низка авторів [30-32] припускає, що міжвузлові атоми Аргентуму чи Купруму у тернарних напівпровідникових матеріалах створюють глибокі акцепторні рівні, що діють як безвипромінювальні пастки. Наші результати підтверджують цю гіпотезу: інтенсивність фотолюмінесценції нанокристалів, із великим вмістом Аргентуму (що з високою імовірністю провокує утворення точкових дефектів Ag_{In}), нижча у 10 – 15 разів, у порівнянні із частинками, склад яких близький до стехіометричного. Залежність довжини хвилі максимуму фотолюмінесценції та ширини спектрів фотолюмінесценції на пів висоті (ШПВ) від співвідношення вихідних прекурсорів (рис. 3.8, б) має більш складний характер, на відміну від роботи [33], де подібна залежність є лінійною, очевидно через великий крок зміни співвідношення катіонів. У нашому випадку вказані параметри сягають максимуму за співвідношення $[\text{In}]:[\text{Ag}] = 3:1$ і при подальшому збільшенні вмісту Індію неперервно зменшуються. Припускається, що за надлишку доданого Індію у 3 - 5 разів (склад нанокристалів варіюється від $\text{AgIn}_{0,3}\text{S}_x$ до $\text{AgIn}_{0,5}\text{S}_x$) має місце зміна природи основного випромінювального рівня. На сьогодні основним механізмом випромінювальної рекомбінації збуджених носіїв заряду в тернарних напівпровідниках вважається рекомбінація збудженого електрона із зони провідності та локалізованої на власному точковому дефекті дірки. Відомо, що вакансії катіонів Ag^+ та In^{3+} створюють мілкі акцепторні рівні, які і можуть “захоплювати” дірки з їхньою подальшою випромінювальною рекомбінацією. Очевидно, що при збільшенні співвідношення $[\text{In}]:[\text{Ag}]$ густина енергетичних станів (випромінювальних рівнів) V_{In} зменшується, а V_{Ag} – зростає.

3.5. Вплив оболонки із ZnS на оптичні властивостей наночастинок AgInS_2

Із літератури відомо, що додавання прекурсору цинку до наночастинок AgInS_2 із подальшою їхньою термообробкою забезпечує формування оболонки ZnS , що пасивує поверхню ядра та компенсує обірвані хімічні зв'язки, що утворюють безвипромінювальні енергетичні рівні [34, 35]. Як і очікувалось,

спостерігається збільшення інтенсивності фотолюмінесценції нанокристалів $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, у порівнянні із вихідними ядрами (рис. 3.9, а). Проте гіпсохромний зсув краю поглинання та максимуму фотолюмінесценції, пов'язаний із вищою енергією забороненої зони ZnS , спостерігається не завжди. Так, при додаванні прекурсору цинку до ядер, отриманих за невеликого надлишку прекурсору індію (співвідношення $[\text{In}]:[\text{Ag}]$ сягає від 1 до 4) довжина хвилі максимуму фотолюмінесценції зсувається в червону область, а ширина спектрів на пів висоті майже не змінюється. За співвідношення $[\text{In}]:[\text{Ag}] = 5:1$ має місце суттєвий “блакитний” зсув положення піку фотолюмінесценції та зменшення його ширини на пів висоті. За вказаного співвідношення катіонів ефективність елімінації безвипромінювальних рівнів (збільшення інтенсивності фотолюмінесценції) при додаванні цинку також найвища. Додавання прекурсору цинку до ядер, склад яких близький до стехіометричного, менш помітно підвищує інтенсивність фотолюмінесценції отриманих гетерокристалів і майже не змінює положення максимуму фотолюмінесценції та ширину відповідних спектрів на пів висоті.

а)



б)

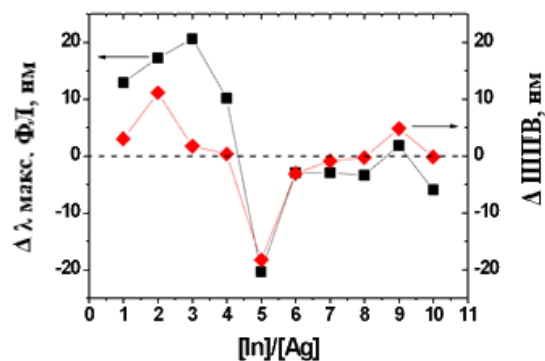


Рис. 3.9. а – інтенсивність фотолюмінесценції нанокристалів AgInS_2 у порівнянні із $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ за різного співвідношення вихідних прекурсорів Індію та Аргентуму; б – зміна довжини хвилі максимуму та ширини на пів висоті спектрів фотолюмінесценції квантових точок AgInS_2 при нарощуванні оболонки ZnS .

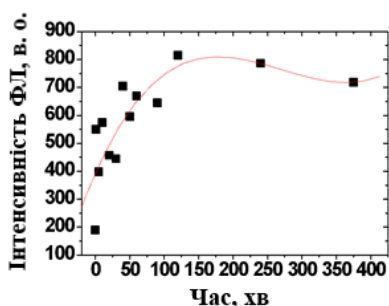
Як буде обговорено нижче, при додаванні прекурсор цинку має місце катіонний обмін між іонами Індію та Цинку. Наявність максимуму чутливості люмінесцентних параметрів квантових точок складу $\text{Ag}_{1,5}\text{InS}_x$ (вихідне співвідношення $[\text{In}^{3+}]:[\text{Ag}^+] = 5:1$) пояснюється достатньою кількістю іонів Індію, що можуть бути замінені на іони Цинку поряд із наявністю певної кількості вакансій Індію, які утворюють пори у кристалічній ґратці, що полегшує дифузію іонів Цинку всередину частинок. Саме тому для подальших досліджень впливу тривалості термообробки на процес росту оболонки ZnS було обрано квантові точки з вихідним співвідношенням $[\text{In}^{3+}]:[\text{Ag}^+] = 5:1$.

3.6. Вплив тривалості термообробки на оптичні властивості і фотостабільність наночастинок $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

Для дослідження впливу тривалості термообробки на оптичні властивості колоїди, що були синтезовані за співвідношенням $[\text{In}^{3+}]:[\text{Ag}^+] = 5:1$, покривались ZnS оболонкою та протягом певних проміжків часу, а саме 30 хв, 60 хв, 120 хв, 180 хв, 300 хв, 600 хв та 120 хв, відбиралась проба об'ємом 10 мл, яка досліджувалась на фотостабільність.

Кінетичні криві зміни параметрів фотолюмінесценції нанокристалів $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ показують, що при збільшенні тривалості термообробки від 5 до 120 хв інтенсивність фотолюмінесценції вказаних квантових точок зростає у 2 рази та в подальшому залишається майже незмінною (рис. 3.10 а).

а)



б)

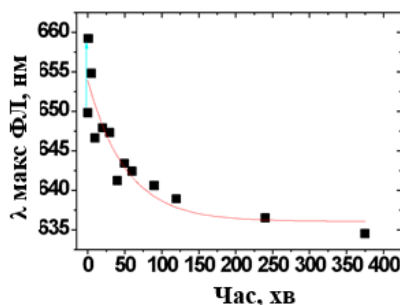


Рис. 3.10. Залежність інтенсивності (а) та довжини хвилі максимуму фотолюмінесценції нанокристалів $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ від тривалості термообробки колоїду.

До того ж за вказаний період має місце невеликий (15 нм) гіпсохромний зсув максимуму фотолюмінесценції (рис. 3.10, б), пов'язаний із формуванням оболонки ZnS, ширина забороненої зони якої вища, у порівнянні із вихідними ядрами. Дослідження складу нанокристалів $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ методом атомно-абсорбційного аналізу показало, що збільшення тривалості термообробки майже не змінює співвідношення $[\text{Ag}]:[\text{Zn}]$ в частинках: при нагріванні від 30 хвилин до 600 хвилин спостерігається нелінійна залежність між співвідношенням $[\text{Ag}]:[\text{Zn}]$, яке змінюється в межах від 1,89 до 2,02 із максимальним значенням 2,27 при тривалості нагрівання 120 хвилин.

Разом з цим для серії зразків із різним співвідношенням $[\text{In}]:[\text{Ag}]$ додавання цинку до ядер зменшує співвідношення індію до срібла в частинках ядро/оболонка (таблиця 7). Це дозволяє припустити, що під час нарощування оболонки має місце не її епітаксійний ріст, а процес катіонного обміну, при якому катіони Індію екстрагуються у розчин, а катіони Цинку впроваджуються в нанокристал. Заміщення індію на цинк є енергетично вигідним, оскільки радіус атома Цинку (138 пм) менший (та близький до радіусу атома Ag), порівняно із радіусом атома Індію (166 пм), отже, енергія зв'язку Zn-S, буде вищою, ніж енергія зв'язку In-S.

Досліджено фотостабільність нанокристалів AgInS_2 із різним катіонним складом та гетерокристалів $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ із різною тривалістю термообробки. Як видно із рис. 3.11, у процесі опромінення аліквоти колоїдного розчину твердотільним діодним лазером із довжиною хвилі випромінювання 405 нм, для частини зразків спостерігається експоненційне зменшення інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції, що в англійській літературі отримало назву “bleaching” [36]. Цей процес обумовлений окисненням та руйнуванням нанокристалів, яке відбувається внаслідок фотоактивації носіїв заряду, енергія яких стає достатньою для провокування дисоціації кисню повітря та утворення атомарного Оксигену.

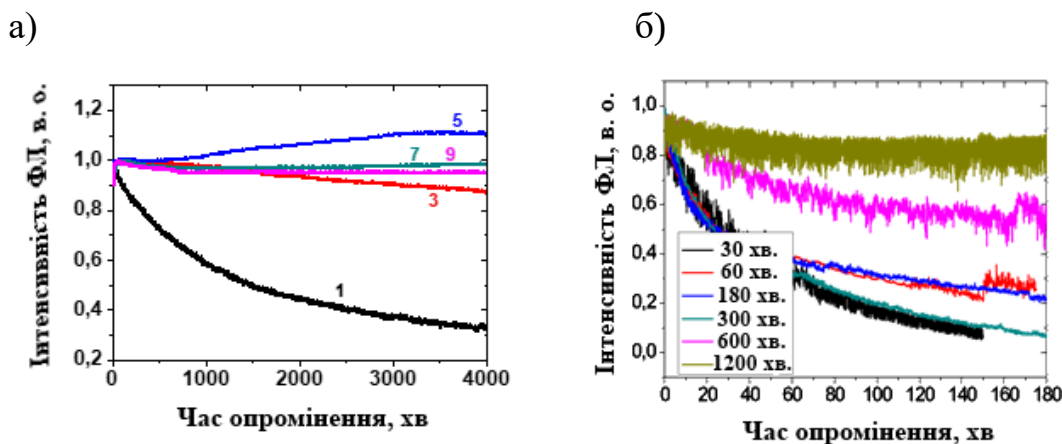


Рис. 3.11. Залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції нанокристалів AgInS_2 із різним катіонним складом (а) та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (б) із різною тривалістю термообробки від тривалості опромінення.

Із рис. 3.11, а видно, що збільшення вмісту доданого Індію та наближення складу утворених частинок до стехіометричного призводить до суттєвого зростання фотостабільності колоїдів - інтегральна інтенсивність фотолюмінесценції частинок складу $\text{Ag}_{1,1}\text{InS}_x$ залишалась незмінною протягом мінімум однієї години опромінення, тоді як інтенсивність ФЛ нанокристалів із максимальним вмістом срібла зменшувалась на 70%. Збільшення тривалості термообробки також підвищує фотостабільність нанокристалів (рис. 3.11, б), однак, як обговорювалось вище, цей ефект не пов'язаний із епітаксійним наростанням оболонки ZnS . Ймовірно зростання фотостабільності квантових точок $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ при збільшенні тривалості їхньої термообробки пов'язане із покращенням структурної досконалості нанокристалів, або ж утворенням стійкого оксидного шару на їхній поверхні.

Висновки

1. Плануванням синтезу квантових точок $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ із застосуванням методів математичного планування експерименту плану Шеффе та D-оптимальних планів встановлено, що концентраційну залежність «положення піку фотолюмінесценції – співвідношення компонентів» найкраще описує метод планування на симплексі Шеффе 4-ого порядку із адекватністю від 0,19 до 1,7.
2. Встановлено чітку залежність впливу вихідного співвідношення між прекурсорами індію та срібла та часу термообробки на оптичні властивості та фотостабільність: збільшення $[\text{In}]:[\text{Ag}]$ та тривалості постсинтетичної термообробки призводить до збільшення інтенсивності фотолюмінесценції та фотостабільності для КТ AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$.
3. Результати атомно адсорбційної спектроскопії свідчать про те, що формування ZnS оболонки на поверхні квантових точок AgInS_2 відбувається внаслідок катіонного обміну між Zn^{2+} та In^{3+} , а не епітаксійного нарощування ZnS на поверхні частинок.

Список літератури

1. Omata, T.; Nose, K.; Otsuka-Yao-Matsuo, S. Size Dependent Optical Band Gap of Ternary I-III-VI₂ Semiconductor Nanocrystals. *J. Appl. Phys.* 2009, 105, 073106.
2. Fan, F. J.; Wu, L.; Yu, S. H. Energetic I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Nanocrystals: Synthesis, Photovoltaic and Thermoelectric Applications. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 190–208.
3. Thomas, S. R.; Chen, C. W.; Date, M.; Wang, Y. C.; Tsai, H. W.; Wang, Z. M.; Chueh, Y. L. Recent Developments in The Synthesis of Nanostructured Chalcopyrite Materials and Their Applications: A Review. *RSC Adv.* 2016, 6, 60643–60656.
4. Kershaw, S. V.; Susa, A. S.; Rogach, A. L. Narrow Bandgap Colloidal Metal Chalcogenide Quantum Dots: Synthetic Methods, Heterostructures, Assemblies, Electronic and Infrared Optical Properties. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 3033–3087.
5. Wang, R.; Shang, Y.; Kanjanaboos, P.; Zhou, W.; Ning, Z.; Sargent, E. H. Colloidal Quantum Dot Ligand Engineering for High Performance Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 1130–1143.
6. Pietryga, J. M.; Park, Y. S.; Lim, J.; Fidler, A. F.; Bae, W. K.; Brovelli, S.; Klimov, V. I. Spectroscopic and Device Aspects of Nanocrystal Quantum Dots. *Chem. Rev.* 2016, 116, 10513–10622.
7. Raevskaya A., Lesnyak V., Haubold D., Dzhagan V., Stroyuk O., Gaponik N., Zahn D. R. T., Eychmüller A. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C.* 2017, 121, 9032–9042.
8. Raevskaya, A. E.; Stroyuk, O. L.; Kuchmy, S. Y. Nanoparticles of Ag-In-S and Cu-In-S in Aqueous Media: Preparation, Spectral and Luminescent Properties. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, 53(5), 338–348.

9. Raevskaya, A. E.; Ivanchenko, M. V.; Stroyuk, O. L.; Kuchmiy, S. Y.; Plyusnin, V. F. Luminescent Ag-doped In_2S_3 nanoparticles stabilized by mercaptoacetate in water and glycerol. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(3), 134–135.
10. Fan, F. J.; Wu, L.; Yu, S. H. Energetic I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Nanocrystals: Synthesis, Photovoltaic and Thermoelectric Applications. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 190–208.
11. Zheng, Z.; Ji, H.; Yu, P.; Wang, Z. Recent Progress Towards Quantum Dot Solar Cells with Enhanced Optical Absorption. *Nanoscale Res. Lett.* 2016, 11, 266–274.
12. Aldakov, D.; Lefrançois, A.; Reiss, P. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(24), 3756–3804.
13. Regulacio, M. D.; Win, K. Y.; Lo, S. L.; Zhang, S.-Y.; Zhang, X.; Wang, S.; Han, M.-Y.; Zheng, Y. Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS_2 – ZnS quantum dots and their biological applications. *Nanoscale*, 2013, 5(6), 2322–2328.
14. Xu, G.; Zeng, S.; Zhang, B.; Swihart, M. T.; Yong, K. T.; Prasad, P. N. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine. *Chem. Rev.* 2016, 116, 12234–12327.
15. Kolny-Olesiak, J.; Weller, H. Synthesis and Application of Colloidal CuInS_2 Semiconductor Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 12221–12237.
16. Van Embden, J.; Chesman, A. S. R.; Jasieniak, J. J. The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(7), 2246–2285;
17. Zhong, H.; Wang, Z.; Bovero, E.; Lu, Z.; van Veggel, F. C. J. M.; Scholes, G. D. Colloidal CuInSe_2 Nanocrystals in the Quantum Confinement Regime: Synthesis, Optical Properties, and Electroluminescence. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 12396–12402.

18. Panthani, M. G.; Stolle, C. J.; Reid, D. K.; Rhee, D. J.; Harvey, T. B.; Akhavan, V. A.; Yu, Y.; Korgel, B. A. CuInSe₂ Quantum Dot Solar Cells with High Open-Circuit Voltage. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 2030–2034.
19. Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1), 389–458.
20. Gaponik, N.; Hickey, S. G.; Dorfs, D.; Rogach, A. L.; Eychmüller, A. Progress in the Light Emission of Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Small*, 2010, 6(13), 1364–1378.
21. Xiong, W.-W.; Yang, G.-H.; Wu, X.-C.; Zhu, J.-J. Microwave-assisted synthesis of highly luminescent AgInS₂/ZnS nanocrystals for dynamic intracellular Cu(II) detection. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(33), 4160–4166.
22. Kang, X.; Huang, L.; Yang, Y.; Pan, D. Scaling up the Aqueous Synthesis of Visible Light Emitting Multinary AgInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(14), 7933–7940.
23. Tian, L.; Elim, H. I.; Ji, W.; Vittal, J. J. One-pot synthesis and third-order nonlinear optical properties of AgInS₂ nanocrystals. *Chemical Communications*, 2006, (41), 4276–4279.
24. Tang, X.; Ho, W. B. A.; Xue, J. M. Synthesis of Zn-Doped AgInS₂ Nanocrystals and Their Fluorescence Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(17), 9769–9773.
25. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. — М.: Наука, 1976. — 390 с.
26. M. Dai [et al], Tunable photoluminescence from the visible to near-infrared wavelength region of non-stoichiometric AgInS₂ nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, V. 22, P. 12851 – 12858, 2012.

27. T. Torimoto, T. Kameyama, S. Kuwabata. Photofunctional materials fabricated with chalcopyrite-type semiconductor nanoparticles composed of AgInS_2 and its solid solutions. *J. Phys. Chem. Lett.*, V. 5, P. 336 – 347, 2014.
28. I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi and A. Kudo. Photocatalytic H_2 evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.*, V. 126, P. 13406 – 13413, 2004.
29. D. H. Jara, K. G. Stamplecoskie, P. V. Kamat. Two distinct transitions in Cu_xInS_2 quantum dots. Bandgap versus sub-bandgap excitations in copper-deficient structures. *J. Phys. Chem. Lett.*, V.7, P.1452 – 1459, 2016.
30. S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida. Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B.*, V. 57, P. 9642–9656, 1998.
31. S. M. Kobosko and P. V. Kamat. Indium-rich AgInS_2 -ZnS quantum dots – Ag:Zn dependent photophysics and photovoltaics. *J. Phys. Chem. C*, V. 122, P. 14336–14344, 2018.
32. T. Chevallier, A. Benayad, G. L. Blevinnec, F. Chandezon. Method to determine radiative and non-radiative defects applied to AgInS_2 -ZnS luminescent nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, V. 19, P. 2359–2363, 2017.
33. Omata, K. Nose, K. Kurimoto, M. Kita. Electronic transition responsible for size-dependent photoluminescence of colloidal CuInS_2 quantum dots. *J. Mater. Chem. C*, V. 2, P. 6867–6872, 2014.
34. J. Sun, D. Zhu, J. Zhao, M. Ikezawa, X. Wang, Y. Masumoto. Ultrafast carrier dynamics in CuInS_2 Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.*, V. 104, P. 023118, 2014.
35. J. X. Soares [et al.]. Rationally designed synthesis of bright $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ quantum dots with emission control. *NanoResearch*, V. 13, P. 2438–2450, 2020.

36. Wilfried G. J. H. M. van Sark [et al.]. Blueing, Bleaching, and Blinking of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. CHEMPHYSCHEM, V. 3, P. 871 – 879, 2002.

Анотація

На сьогоднішній день все більше і більше зростає попит на дослідження та застосування безкадмієвих квантових точок, тому що кадмій, як важкий метал, згубно впливає на здоров'я людини та навколишнє середовище. Для застосування напівпровідникових наночастинок, наприклад у LED пристроях, бажано знати залежність «положення піку фотолюмінесценції – склад розчину», дослідження впливу ряду факторів на оптичні характеристики квантових точок, розробка методів підвищення квантового виходу фотолюмінесценції та фотостабільності колоїдів.

Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

- 1) Дослідити математичні моделі, за допомогою яких можна планувати синтез квантових точок $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$.
- 2) Дослідити оптичні властивості колоїдів AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ у залежності від катіонного співвідношення та часу термічної обробки.
- 3) Дослідити фотостабільність колоїдів AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ при опроміненні УФ-світлом

Як методи дослідження було обрано фотолюмінесцентну та оптичну спектроскопію й атомно-абсорбційну спектроскопію.

Для синтезу AgInS_2 до розрахованого об'єму сантимольярного розчину AgNO_3 додали 0,2 мл 1,0 М розчину тіогліколевої кислоти, та 0,2 мл 5,0 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 6,5 мл води у пробірці. Після додавання до розчину 0,45 мл 0,5М розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ випадає блідо-жовтий осад, який розчиняється при перемішуванні. У результаті розчин набуває світло-жовтого забарвлення, яке зникає після додавання розрахованого об'єму 0,1 М розчину InCl_3 , підкисленого 0,2 М розчином HNO_3 . Потім швидко додавали розрахований об'єм 0,1 М розчину Na_2S і отриманий колоїд нагрівали у водяній бані за температури 90 – 95 °С протягом 30 хвилин. Після цього знову додавали 0,5 мл 1,0 М розчину ТГК, щоб запобігти укрупненню частинок.

Формування оболонки ZnS на поверхні AgInS₂ здійснювалось шляхом розкладу комплексу Zn^{II}–ТГК. Для цього до синтезованих AgInS₂ за інтенсивного перемішування додавали 0.1 мл 1.0 М розчину ТГК 0.1мл 1.0М підкисленого нітратною кислотою розчину Zn(CH₃COO)₂ та додатково нагрівали колоїд протягом 30 хвилин для утворення оболонки.

У роботі встановлено, що найкращою моделлю для планування синтезу квантових точок AgInS₂/ZnS є математичний план Шеффе 4-ого порядку. Також досліджено, що спостерігається чітка залежність між збільшенням вмісту Індію у нанокристалах AgInS₂ та інтенсивністю їхньої фотолюмінесценції, яка зростає сигмоїдально та виходить на плато при співвідношенні [In]:[Ag] = 7:1 і вище, коли склад квантових точок, оцінений за результатами атомно-абсорбційного аналізу, наближається до стехіометричного. Найвищу “чутливість” до внесення у систему йонів цинку проявляють нанокристали Ag_{1,5}InS_x (вихідне співвідношення [In]:[Ag] = 5:1) – для цих частинок спостерігається найбільш помітний гіпсохромний зсув максимуму фотолюмінесценції (20 нм) та трьохкратне зростання її інтенсивності. При збільшенні тривалості термообробки зростає інтенсивність фотолюмінесценції та фотостабільність квантових точок AgInS₂/ZnS. Разом з цим, співвідношення [Ag]:[Zn] у процесі термообробки майже не змінюється, а співвідношення [Ag]:[In] – зростає. Даний факт вказує на те, що в результаті термообробки має місце не епітаксійне нарощування оболонки ZnS, а процес катіонного обміну між атомами Індію та Цинку, поряд із покращенням структурної досконалості квантових точок.

Робота складається з літературної частини, експериментальної частини, результатів і обговорень, висновків та списку використаної літератури. Робота викладена на 27 сторінках, включає 13 рисунків та 7 таблиць. Бібліографія налічує 36 посилань.

Ключові слова: кристали, квантові точки, фотостабільність, положення піку фотолюмінесценції, дефекти.