



(51) МПК  
*C01B 19/00* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*C13K 5/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015115427/05, 23.04.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 23.04.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.04.2015

(45) Опубликовано: 10.11.2016 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: K.SENTHILKUMAR et al., Wurtzite ZnSe quantum dots: synthesis, characterization and PL properties, - J Mater Sci: Mater Electron, 2012. RU 2381304 C1, 10.02.2010. RU 2546119 C2, 10.04.2015. RU 2486003 C2, 27.06.2013.

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, Алтайский государственный университет, отдел охраны интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Безносок Сергей Александрович (RU),  
 Штоббе Ирина Андреевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА ЦИНКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанотехнологии, а именно нанотехнологии интерактивного взаимодействия, датчиков или приведения в действие, например квантовых точек в качестве биомаркеров. Описан способ получения коллоидных полупроводниковых квантовых точек селенида цинка, основанный на взаимодействии хлорида цинка с селенид-ионами в присутствии аммиака и покрывающего агента, в котором хлорид цинка, распределенный в водном растворе лактозы, используемой в

качестве покрывающего агента, взаимодействует с селенид-ионами, образующимися из раствора селеносульфата натрия, при перемешивании в течение одного часа. Технический результат: разработан технически простой, экономичный, нетоксичный, низкотемпературный способ получения квантовых полупроводниковых точек селенида цинка, покрытых лактозой, для использования в качестве биологических маркеров. 6 ил.

RU 2 601 451 C1

RU 2 601 451 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 601 451** (13) **C1**

(51) Int. Cl.  
*C01B 19/00* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*C13K 5/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015115427/05, 23.04.2015

(24) Effective date for property rights:  
23.04.2015

Priority:

(22) Date of filing: 23.04.2015

(45) Date of publication: 10.11.2016 Bull. № 31

Mail address:

656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, Altajskij  
gosudarstvennyj universitet, otdel okhrany  
intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

**Beznosjuk Sergej Aleksandrovich (RU),  
SHtobbe Irina Andreevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
professionalnogo obrazovaniya "Altajskij  
gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING COLLOIDAL SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS OF ZINC SELENIDE**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to nanotechnology, specifically nanotechnology of interactive interaction, sensors or actuation, for example quantum dots as biomarkers. Described is a method of producing colloidal semiconductor quantum dots of zinc selenide, based on reaction of zinc chloride with selenide-ions in presence of ammonia and a coating agent, wherein zinc chloride, distributed in aqueous solution of lactose,

used as a coating agent, reacts with selenide ions formed from a solution of sodium selenosulphide, while stirring for one hour.

EFFECT: technically simple, cheap, non-toxic, low-temperature method of producing semiconductor quantum dots of zinc selenide coated with lactose, for use as biological markers.

1 cl, 6 dwg

RU 2 601 451 C 1

RU 2 601 451 C 1

Изобретение относится к области нанотехнологии, а именно нанотехнологии интерактивного взаимодействия, датчиков или приведения в действие, например квантовых точек в качестве биомаркеров.

5 Известен коллоидный способ (Аналог 1) получения в органических средах квантовых точек селенида цинка, ничем не покрытых (M.P. Deshpande, S.H. Chaki, N.H. Patel, S.V. Bhatt, B.H. Soni Study on nanoparticles of ZnSe synthesized by chemical method and their characterization / J. Nano-Electron. Phys., 3 (2011) No 1, P. 193-202), который заключается во взаимодействии ацетата цинка с селеносульфатом натрия в присутствии гидразингидрата натрия и гидроксида натрия при повышенной температуре.

10 Селеносульфат натрия получали путем растворения металлического элементарного селена в водном растворе сульфита натрия при энергичном перемешивании в течение 8 часов. Недостатками этого способа являются применение токсичных соединений, использование высокой температуры и отсутствие покрытия получаемых квантовых точек.

15 Известен способ синтеза (Аналог 2) квантовых точек селенида цинка (Chung-Sung Yang and Kuo-Lung Ku Thermodynamic-dependent Size-Selection of ZnSe Nanoparticles in Amphiphilic Triblock Copolymer Systems /Journal of the Chinese Chemical Society, 2004, 51, 65-70), заключающийся во взаимодействии хлорида цинка, растворенного в глицероле, в присутствии триоктилфосфиноксида и гексадециламина с металлическим элементарным селеном, растворенным в гидразин гидрате, при повышенной температуре. Его  
20 недостатками являются использование токсичных сред для проведения синтеза и высоких температур, поэтому способ неэкологичен и энергозатратен.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявленному изобретению является низкотемпературный водный способ  
25 (Прототип) получения полупроводниковых квантовых точек селенида цинка, покрытых оболочкой крахмала (K. Senthilkumar, T. Kalaivani, S. Kanagesan, V. Balasubramanian, J. Balakrishnan Wurtzite ZnSe quantum dots: synthesis, characterization and PL properties / J Mater Sci: Mater Electron, 2012). Способ заключается во взаимодействии хлорида цинка с селенид-ионами, образующимися из элементарного металлического селена,  
30 взаимодействующего с борогидридом натрия, в присутствии аммиака, используемого в качестве катализатора, и крахмала в качестве покрывающего агента, при комнатной температуре в водной среде в течение 5 часов. К недостаткам прототипа относятся использование в качестве покрывающего агента крахмала, являющегося полисахаридом, обладающим высокой молекулярной массой, что затрудняет процесс применения  
35 квантовых точек в области биотехнологий, а также применение токсичного борогидрида натрия и длительность синтеза.

Целью настоящего изобретения является разработка технически простого, экономичного, нетоксичного, низкотемпературного способа получения квантовых полупроводниковых точек селенида цинка, покрытых оболочкой лактозы, которые  
40 возможно использовать в качестве биологических маркеров. Наличие оболочки лактозы на поверхности селенида цинка обеспечивает лучшее взаимодействие квантовых точек с биологическими объектами. В отличие от прототипа, использующего в качестве покрывающего агента высокомолекулярный крахмал, в заявляемом изобретении применяется лактоза, имеющая меньшую молекулярную массу, что увеличивает  
45 подвижность квантовых точек и их доступность для биологических объектов. А также положительным отличием от прототипа является отсутствие в процессе синтеза высокотоксичных веществ и меньшая продолжительность по времени синтеза.

Сущность способа получения коллоидных полупроводниковых квантовых точек

селенида цинка заключается во взаимодействии ионов цинка, распределенных в водном растворе лактозы, используемой в качестве покрывающего агента, в щелочной среде, создаваемой раствором аммиака, с селенид-ионами, образующимися из раствора селеносульфата натрия, при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 часа.

В качестве источника ионов  $\text{Se}^{2-}$  использовали водный раствор селеносульфата натрия, приготовленный по способу, изложенному в аналоге 1. Водный раствор селеносульфата натрия в качестве источника ионов селена был выбран из соображений наименьшей токсичности данного вещества.

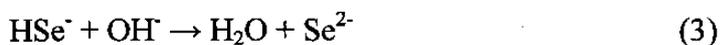
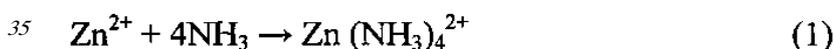
В качестве источника ионов  $\text{Zn}^{2+}$  использовали соль хлорида цинка как нетоксичное, хорошо растворяющееся в воде соединение цинка (II), подходящее для проведения синтеза в водной среде при комнатной температуре.

Лактоза выступала в качестве стабилизирующего агента, адсорбирующегося на поверхности частиц.

Осуществление изобретения достигается следующим образом. В водный раствор лактозы, полученный смешением 0,32 г лактозы и 200 мл дистиллированной воды, при комнатной температуре и постоянном перемешивании всыпается соль хлорида цинка массой 1,6 г, затем добавляется 1,1 мл 0,1 М водного раствора аммиака. После чего по каплям при постоянном энергичном перемешивании медленно прибавляется к полученному раствору 2,5 мл раствора селеносульфата натрия. Синтез продолжается в течение 1 часа при комнатной температуре. Бесцветный раствор постепенно становится светло-оранжевым и мутным, что свидетельствует об образовании селенида цинка. Полученный осадок отстаивается одни сутки, фильтруется, промывается 10 раз дистиллированной водой (в результате чего удаляются все побочные продукты реакции, а также лактоза, не адсорбированная на поверхности наночастиц) и высушивается при комнатной температуре.

Масса хлорида цинка и объем приливаемого селеносульфата были найдены в результате предварительной работы по подбору оптимального соотношения содержания ионов цинка и селенид-ионов и анализа спектров поглощения получаемых образцов. Объем и концентрация аммиака были выбраны так, чтобы обеспечить щелочную реакцию среды, в которой проходит взаимодействие ионов цинка с селенид-ионами.

Синтез наночастиц селенида цинка проходил согласно следующим химическим реакциям:



Гидроксильные группы лактозы облегчают комплексообразование ионов цинка, а также формируют супрамолекулярную матрицу для роста наночастиц и выступают в качестве стабилизирующего агента синтезируемых наночастиц, адсорбируясь на их поверхности.

Адсорбция молекул лактозы на поверхности образующихся наночастиц не только стабилизирует их, но и, посредством хорошей растворимости лактозы в воде, делает эти частицы также водорастворимыми, что позволяет при работе с ними избежать использования органических токсичных растворителей.

Полученные наночастицы селенида цинка, покрытого оболочкой лактозы,

исследованы на атомно-силовом микроскопе «SOLVER NEXT» для изучения морфологии и примерной оценки размеров частиц. На рис. 1 представлено изображение поверхности осажженных на стеклянной подложке частиц селенида цинка, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. На рис. 1 светлыми окружностями выделены для примера несколько агрегированных образований квантовых точек. Явно видна сферическая форма их образований. Диаметр этих образований колеблется от 10 до 100 нм. Они представляют собой агрегированные частицы, полученные путем слипания мелких квантовых точек селенида цинка друг с другом с образованием более крупных формирований. Данное явление слипания частиц можно объяснить термодинамической нестабильностью малых по размеру частиц в растворе, объясняющейся наличием у них высокой поверхностной энергии, которая делает их очень реакционноспособными.

Наличие на поверхности частиц адсорбированной лактозы доказывается ИК-спектрами образцов селенида цинка, покрытых лактозой (рис. 2), снятых на ИК-спектрометре «Инфралюм FT-801». На рисунке 2 показан ИК-спектр синтезированных квантовых точек селенида цинка, покрытых лактозой. Сильная полоса при  $3410,3 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям О-Н группы лактозы, и большая ширина ее объясняется образованием водородных связей между парами молекул лактозы, выстраивающейся на поверхности наночастиц селенида цинка. Полоса при  $2924,7 \text{ см}^{-1}$  относится к асимметричным валентным колебаниям группы С-Н. Полоса при  $1559,9 \text{ см}^{-1}$  относится к плотно связанной воде, присутствующей в лактозе. Полоса при  $1513,2 \text{ см}^{-1}$  объясняется валентными колебаниями кольца лактозы. Полоса при  $1425,8 \text{ см}^{-1}$  объясняется деформационными колебаниями С-О-Н в лактозе. Полоса в области отпечатков пальцев при  $1013,5 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям С-О-С. Полоса при  $925,08 \text{ см}^{-1}$  относится к скелетным колебаниям, а полоса при  $615,46 \text{ см}^{-1}$  приписывается С-С валентным колебаниям.

Таким образом, в результате ИК-спектроскопического исследования доказано присутствие на поверхности наночастиц селенида цинка молекул лактозы.

На аппарате «ДРОН-1» с использованием кобальтового анода (Со,  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda=0,1785 \text{ нм}$ ) была снята рентгенограмма полученных образцов квантовых точек селенида цинка (рис. 3). Рентгенограмма показала наличие у данных квантовых точек кристаллической структуры типа вюрцита, так как полученный пик на дифракционном угле в  $34,5^\circ$  при условии использования кобальтового анода, соответствует кристаллографической плоскости 002, ось с, гексагональной кристаллической ячейки ZnSe структуры вюрцита. Большая ширина дифракционного пика может быть объяснена малыми размерами наночастиц.

Используя полученную рентгенограмму, с помощью формулы Дебая-Шеррера (5) был рассчитан средний диаметр исследуемых частиц, который составил около 9 нм.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{0,9 \cdot 0,1785 \text{ нм}}{0,018322 \cdot \cos \frac{34,5^\circ}{2}} = \frac{0,16065}{0,01750} = 9,18 \text{ нм} \quad (5)$$

где D - средний диаметр частиц; k - коэффициент Шеррера, равный 0,9;  $\lambda$  - длина волны рентгеновского луча  $\lambda(\text{CoK}_{\alpha})=1,785 \text{ \AA}=0,1785 \text{ нм}$ ;  $\beta$  - полуширина пика на половине его высоты, найденная по рентгенограмме (рис. 3) и выраженная в радианах ( $\beta=1,05^\circ=0,018322$  радиан);  $\theta$  - дифракционный угол Брэгга, равный половине того угла, на котором наблюдается пик рентгенограммы ( $2\theta=34,5^\circ$ ,  $\theta=17,25^\circ$ ).

По уравнению Вульфа-Брэгга (6) был рассчитан параметр с гексагональной ячейки. Он составил  $d=0,602$  нм, что хорошо согласуется с табличными данными для гексагональной решетки селенида цинка ( $c=0,655$  нм).

$$n\lambda = zdsin\theta, \quad (6)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2sin\theta} = \frac{2 \cdot 0,1785 \text{ нм}}{2 \cdot \sin \frac{34,5^\circ}{2}} = 0,602 \text{ нм}, \quad (7)$$

где  $\lambda$  - длина волны рентгеновского луча  $\lambda$  ( $CoK_{\alpha}$ )= $1,785 \text{ \AA}=0,1785$  нм;  $\theta$  - дифракционный угол Брэгга, равный половине того угла, на котором наблюдается пик рентгенограммы ( $2\theta=34,5^\circ$ ,  $\theta=17,25^\circ$ );  $d$  - межплоскостное расстояние между отражающими плоскостями (параметр решетки);  $n$  - целое число, описывающее порядок дифракционного отражения, равное 2.

Спектры поглощения (рис. 4) и пропускания (рис. 5) водных растворов квантовых точек селенида цинка, покрытых оболочкой лактозы, сняты на УФ-спектрометре SPECORD UV VIS. По данным спектрам определена ширина запрещенной зоны полупроводниковых квантовых точек и рассчитан средний диаметр частиц, а также определен коэффициент экстинкции и молярная концентрация квантовых точек в исследуемом образце. При сопоставлении спектров поглощения и пропускания видно, что максимум поглощения УФ-излучения квантовыми частицами совпадает с минимумом пропускания.

Максимум поглощения приходится на длину волны  $36 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  (278 нм), что соответствует ширине запрещенной зоны 4,5 эВ. Объемный материал селенида цинка поглощает при 460 нм (2,7 эВ). Таким образом, у квантовых точек селенида цинка, по сравнению с объемным образцом, наблюдается сдвиг максимума поглощения в область более коротких волн и уширение запрещенной зоны. Наблюдаемый сдвиг может быть объяснен наличием состояния сильного конфайнмента в малых по размеру частицах вещества, а это является доказательством того, что полученные наночастицы селенида цинка являются именно квантовыми точками.

На рис. 6 для сравнения представлен УФ-спектр поглощения квантовых частиц селенида цинка, покрытых оболочкой крахмала, т.е. прототипа данного способа (K. Senthilkumar, T. Kalaivani, S. Kanagesan, V. Balasubramanian, J. Balakrishnan Wurtzite ZnSe quantum dots: synthesis, characterization and PL properties / J Mater Sci: Mater Electron, 2012). Из рис. 6 видно, что пик поглощения квантовых точек селенида цинка в оболочке крахмала приходится на 280 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны в 4,4 эВ.

Рассчитан средний объем квантовой точки  $V$  по формуле (8). Для квантовых точек ZnSe, полученных представленным способом и имеющих средний радиус  $r=4,5$  нм, он оказался равен  $3,82 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3$ .

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (8)$$

Средняя масса одной квантовой точки, рассчитанная по формуле (9), составила  $2,01 \cdot 10^{-18}$  г.

$$m = \frac{4}{3} \pi \rho r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 5,27 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \cdot (4,5 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3 = 2,01 \cdot 10^{-18} \text{ г}, \quad (9)$$

где  $m$  - средняя масса квантовой точки, г;  $\rho$  - плотность селенида цинка, равная  $5,27 \cdot 10^6$  г/м<sup>3</sup>;  $r$  - средний радиус квантовой точки селенида цинка, равный 4,5 нм.

Тогда число двухатомных ZnSe-единиц в одной квантовой точке среднего радиуса в 4,5 нм согласно формуле (10) составит 8385 штук.

$$N = \frac{4}{3} \pi \rho r^3 \frac{N_A}{M_{ZnSe}}, \quad (10)$$

где  $N$  - число двухатомных ZnSe-единиц в одной квантовой точке;  $\rho$  - плотность селенида цинка, равная  $5,27 \cdot 10^6$  г/м<sup>3</sup>;  $r$  - средний радиус квантовой точки селенида цинка, равный 4,5 нм;  $N_A$  - число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;  $M_{ZnSe}$  - молярная масса селенида цинка, равная 144 г/моль.

Таким образом, все проведенные исследования подтверждают то, что полученное вещество является селенидом цинка в оболочке лактозы, адсорбированной на его поверхности. Доказан нанометровый размер полученных частиц, их сферическая форма, а также тот факт, что эти наночастицы являются именно квантовыми точками.

Показано, что даже без применения повышенных температур в процессе синтеза получаемый селенид цинка способен структурироваться по типу гексагональной решетки вюрцита.

#### Формула изобретения

Способ получения коллоидных полупроводниковых квантовых точек селенида цинка, основанный на взаимодействии хлорида цинка с селенид-ионами в присутствии аммиака и покрывающего агента, отличающийся тем, что хлорид цинка, распределенный в водном растворе лактозы, используемой в качестве покрывающего агента, взаимодействует с селенид-ионами, образующимися из раствора селеносульфата натрия, при перемешивании в течение одного часа.

Способ получения коллоидных  
полупроводниковых квантовых  
точек селенида цинка

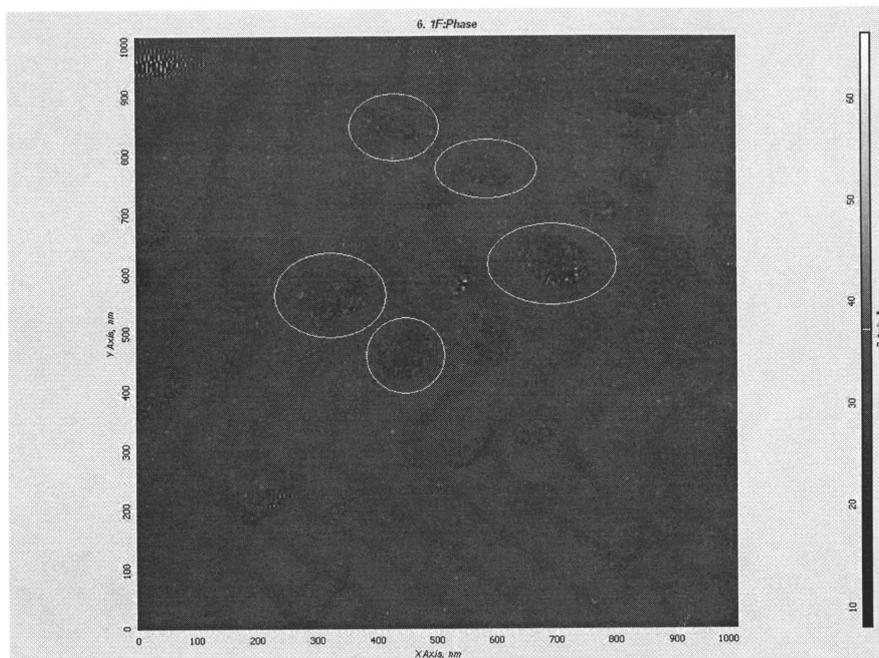


Рисунок 1 – Изображение поверхности квантовых точек селенида цинка на стеклянной подложке, полученное с помощью атомно-силового микроскопа

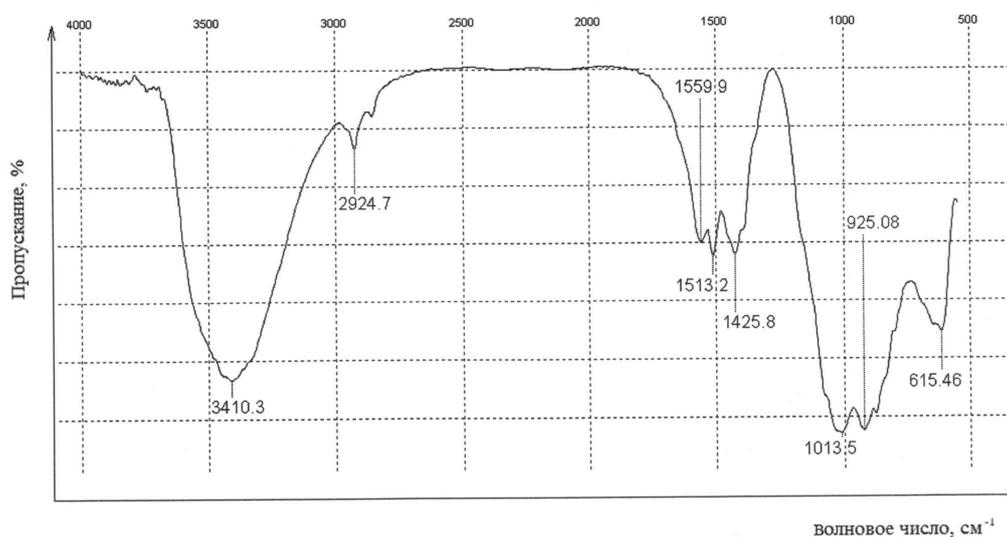


Рисунок 2 – ИК-спектр покрытых лактозой квантовых точек селенида цинка

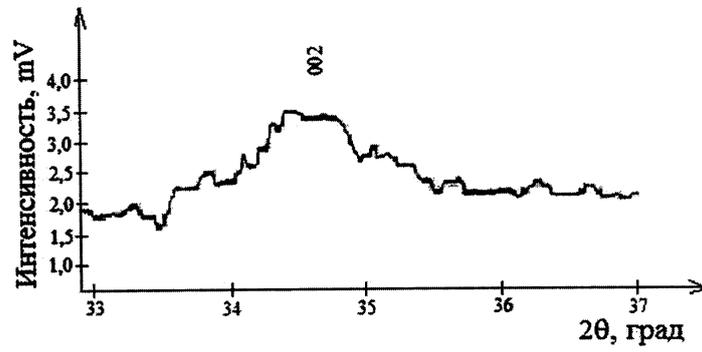


Рисунок 3 – Рентгенограмма покрытых лактозой квантовых точек селенида цинка

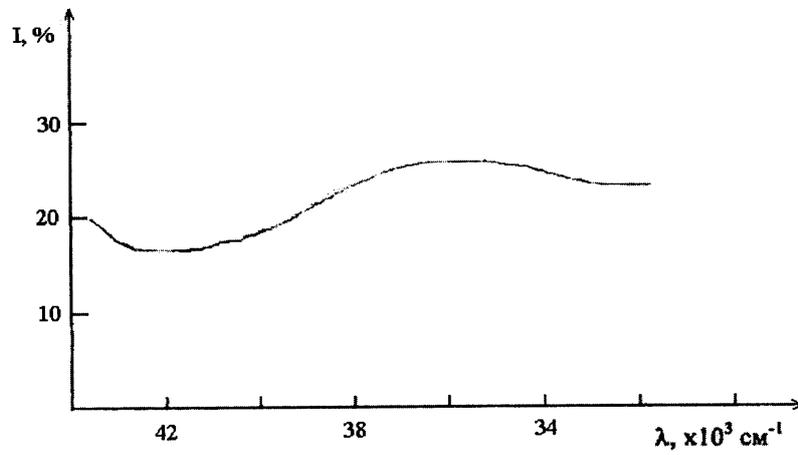


Рисунок 4 – УФ-спектр поглощения квантовых точек селенида цинка, покрытых оболочкой лактозы

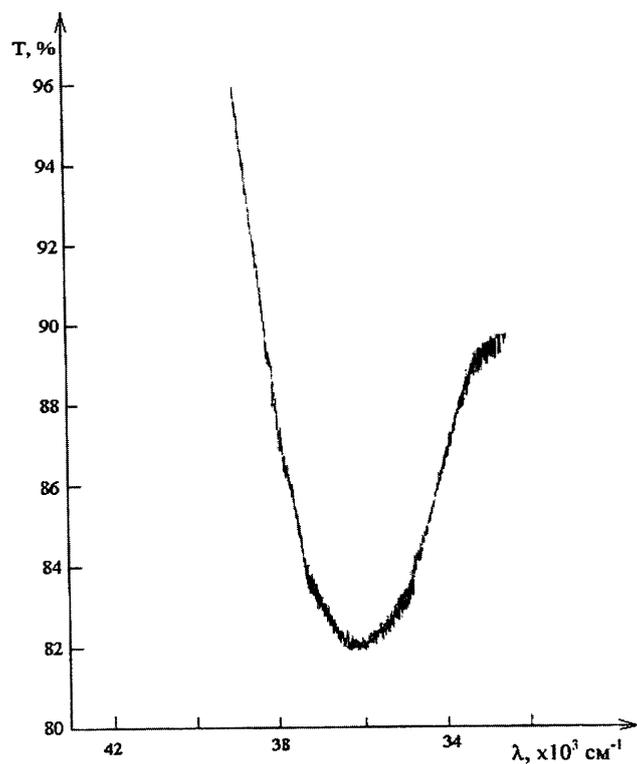


Рисунок 5 – УФ-спектр пропускания квантовых точек селенида цинка, покрытых оболочкой лактозы

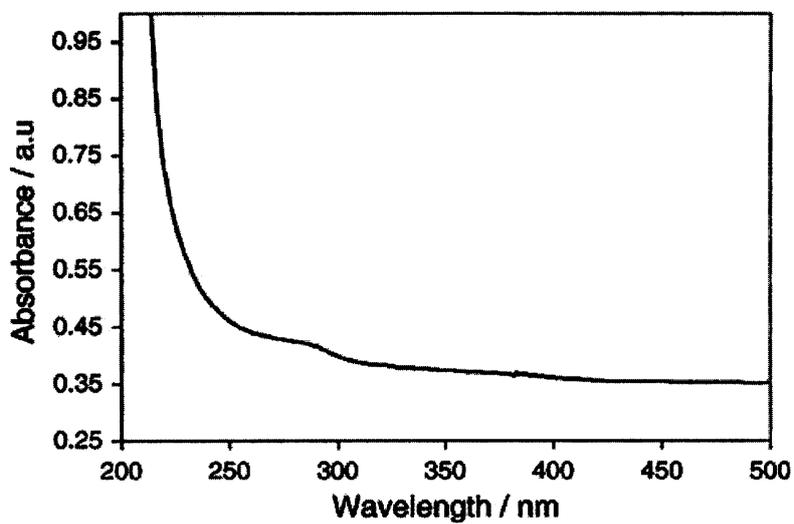


Рисунок 6 – УФ-спектр поглощения квантовых частиц селенида цинка, покрытых оболочкой крахмала (из Прототипа)