

Низкотемпературный синтез полупроводниковых квантовых точек селенида цинка

С.А. Безносюк, И.А. Штоббе

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

Low-Temperature Synthesis of Zinc Selenide Semiconductor Quantum Dots

S.A. Beznojsjuk, I.A. Stobbe

Altai State University (Barnaul, Russia)

Описан «зеленый» метод практического получения коллоидных квантовых точек селенида цинка в оболочке лактозы в водной среде при низкой температуре. В качестве источника ионов селена был выбран селеносульфат натрия, источником ионов цинка служил хлорид цинка. Проведено исследование полученных образцов на атомно-силовом микроскопе, в результате чего выявлена сферическая форма частиц и определен характеристический размер агрегированных образований полупроводниковых наночастиц. Методом ИК-спектрального анализа доказано присутствие лактозы на поверхности квантовых точек ZnSe. Полученные полупроводниковые квантовые точки селенида цинка, благодаря существованию у них квантово-размерного эффекта и наличию достаточно большой поверхностной энергии, обладают уникальными электронными и оптическими свойствами и могут быть в дальнейшем практически использованы в таких областях, как наноопtronика, наноэлектроника. Адсорбированная же на поверхности наночастиц лактоза позволяет расширить сферу применения полупроводниковых наночастиц до области биологии и медицины, например, они могут быть использованы в качестве биомаркеров.

Ключевые слова: квантовые точки, селенид цинка, лактоза, полупроводник, конфайнмент.

DOI 10.14258/izvasu(2015)1.1-01

Введение. Полупроводниковые квантовые точки представляют собой гетероструктуры с наличием элементарных возбуждений (электроны, дырки, экситоны, фононы), локализованных в области от единиц до десятков нанометров по всем этим направлениям. В том случае, когда размер локализации элементарного возбуждения становится меньше длины его свободного пробега в объемном материале, начинает действовать эффект размерного квантования энергетических спектров, при котором непрерывные энергетические зоны полупроводникового кристалла рас-

This research presents a practical “green” method to obtain lactose-capped colloidal zinc selenide quantum dots in an aqueous medium at a low temperature. Obtained samples with sodium selenosulfate solution being a source of selenium ions and zinc chloride being a source of zinc ions have been studied with atomic force microscope. The spherical shape of nanoparticles has been revealed, and the characteristic dimension of semiconductor nanoparticles aggregated formations has been obtained. Infrared spectral analysis proves the presence of lactose on a surface of zinc selenide quantum dots. The quantum dots demonstrate the presence of quantum size effect and sufficiently large surface energy. This fact explains that the quantum dots of the obtained semiconductor possess unique electronic and optical properties and can be used in practice in areas, such as nano optronics, nano electronics. Lactose absorbed on a surface of nanoparticles allows a possible scope of implementation to be expanded to areas of biology and medicine. For example, they can be used as biomarkers.

Key words: quantum dots, zinc selenide, lactose, semiconductors, confinement.

щепляются на отдельные дискретные уровни (рис. 1). Причем величина расщепления растет с уменьшением размеров частицы.

В результате существования квантово-размерного эффекта конфайнмента и наличия большого количества поверхностных атомов, по сравнению с объемными атомами, полупроводниковые квантовые точки имеют ряд уникальных оптических и электронных свойств и являются привлекательным объектом для научных исследований. За последние десятилетия было развито множество физических и химических

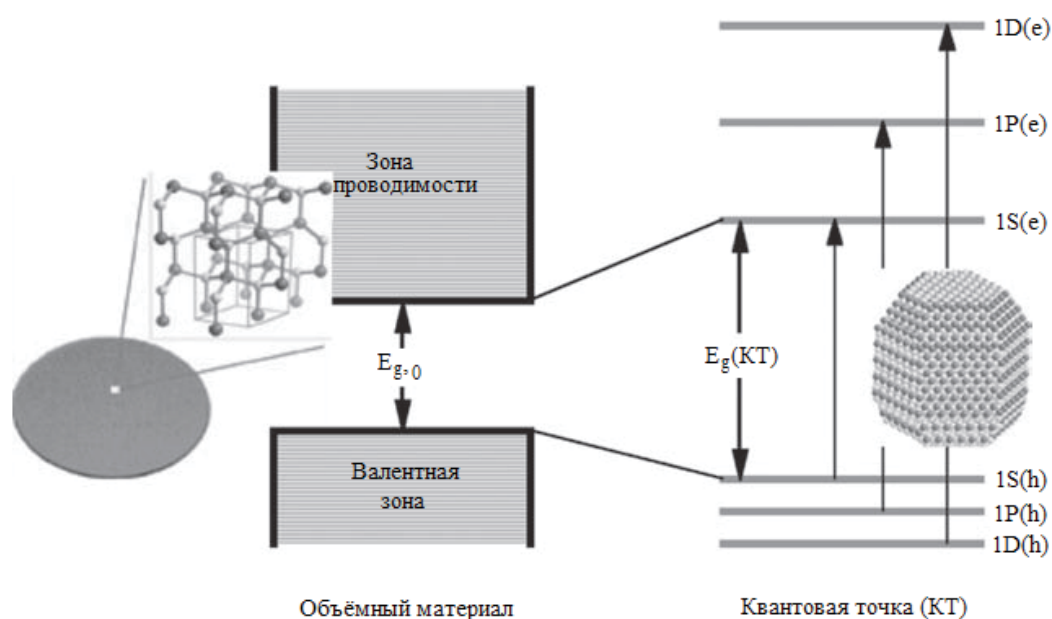


Рис. 1. Расщепление непрерывного энергетического спектра зоны проводимости и валентной зоны объемного полупроводника в дискретный спектр состояний квантовой точки ($E_{g,0}$ и E_g (КТ) — ширина запрещенной зоны в объемном материале и в квантовой точке соответственно [1])

методов получения полупроводниковых квантовых точек, таких, например, как метод молекулярно-лучевой эпитаксии, газофазной эпитаксии, коллоидного синтеза [1]. Из полупроводниковых квантовых точек типа II–VI наиболее изученными являются CdSe, CdS, CdTe; ZnSe еще не получил столь широкой популярности. Селенид цинка относится к прямозонным широкозонным полупроводникам n-типа с шириной запрещенной зоны у объемного материала, равной 2,7 эВ при комнатной температуре. ZnSe флуоресцирует в УФ-области [2]. Коротковолновое излучение является его преимуществом по сравнению с CdSe. Поэтому разработка быстрого, незатратного и экологичного метода получения квантовых точек селенида цинка — задача, представляющая значительный интерес. Ранее в литературе были описаны методы получения квантовых точек ZnSe в токсичной органической среде [3], не являющиеся безопасными с экологической точки зрения. Кроме того, в этих методах использовалось дорогостоящее громоздкое оборудование, а также они были очень продолжительными по времени и проводились при высоких температурах. Предлагаемый нами метод водного коллоидного синтеза квантовых точек селенида цинка является простым, быстрым, экономичным, низкотемпературным, экологически чистым, т. е. так называемым зеленым методом, значительно упрощающим получение материала для нанoeлектроники, нанооптроники, биомедицины и других областей в виде полупроводниковых квантовых точек селенида цинка, покрытых оболочкой лактозы.

Лактоза была выбрана нами в качестве стабилизирующего агента, потому что она является доступным, недорогим и полностью биоразлагаемым материалом.

Лактоза, являясь основным олигосахаридом молока, относится к восстанавливающим дисахаридам, которые состоят из молекул D-глюкозы и D-галактозы, связанных 1–4-гликозидной связью, и имеет химическую формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$. По номенклатуре IUPAC лактоза называется 4-O-β-D-галактопиранозил-D-глюкопираноза [4]. Наличие в молекуле лактозы девяти гидроксильных групп способствует комплексообразованию ионов цинка: молекулы лактозы за счет меж- и внутримолекулярных водородных связей формируют супрамолекулярные структуры, выступающие в качестве матрицы для роста частиц селенида цинка. Адсорбирование молекул лактозы на поверхности образующихся наночастиц не только стабилизирует их, но и посредством хорошей растворимости лактозы в воде делает эти частицы также водорастворимыми, что позволит в дальнейшем при работе с ними избежать использования органических токсичных растворителей, а это имеет большое значение для таких областей применения полупроводниковых квантовых точек, как, например, фармацевтика и биомедицина.

Методика получения квантовых точек. В качестве прекурсора ионов Se^{2-} нами был использован водный раствор селеносульфата натрия, а ионов Zn^{2+} — соль хлорида цинка. Стабилизирующим агентом, адсорбирующимся на поверхности частиц, была лактоза. Аммиак использовали как комплексообразователь.

Морфологию и размеры наночастиц изучали на атомно-силовом микроскопе SOLVER NEXT. Наличие на поверхности частиц адсорбированной лактозы доказывали, снимая ИК-спектр образцов на ИК-спектрометре «Инфралом FT-801».

К водному раствору лактозы с добавлением хлорида цинка и аммиака при комнатной температуре медленно, по каплям вводили селеносульфат натрия. Цвет раствора изменялся мгновенно, свидетельствуя об образовании селенида цинка. Синтез проводился при постоянном перемешивании. Затем полученный осадок отстаивали, фильтровали, промывали несколько раз дистиллированной водой (в результате чего удалялись все побочные продукты реакции, а также лактоза, не адсорбированная на поверхности наночастиц), и высушивали при комнатной температуре.

Аммиак выступает в качестве комплексообразователя ионов цинка, облегчая их реакцию с ионами селена.

Гидроксильные группы лактозы облегчают комплексообразование ионов цинка, формируют супрамолекулярную матрицу для роста наночастиц, а также выступают в качестве стабилизирующего агента син-

тезируемых наночастиц, адсорбируясь на их поверхности, при этом неполярные концы молекул лактозы выстраиваются по направлению к внешней среде, а полярные группы адсорбируются непосредственно на поверхности.

Анализ полученных частиц на атомно-силовом микроскопе. На рисунке 2 показано изображение поверхности осажденных на стеклянной подложке частиц селенида цинка. Явно видна сферическая форма 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.

ИК-анализ. На рисунке 3 показан ИК-спектр синтезированных квантовых точек селенида цинка, покрытых лактозой. Сильная полоса при $3410,3 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к валентным колебаниям О-Н группы лактозы и большая ширина ее может быть объяс-

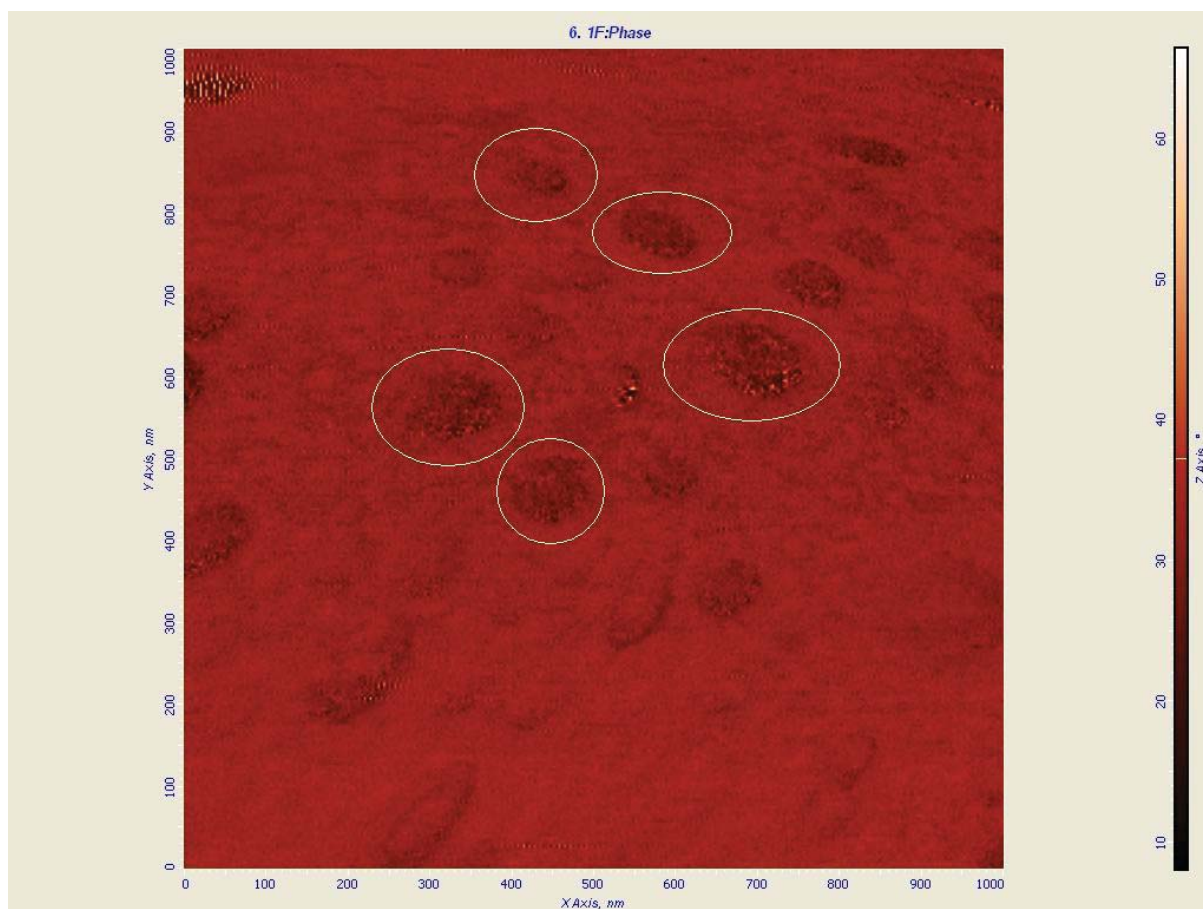


Рис. 2. Изображение поверхности образца квантовых точек селенида цинка на стеклянной подложке, полученное с помощью атомно-силового микроскопа

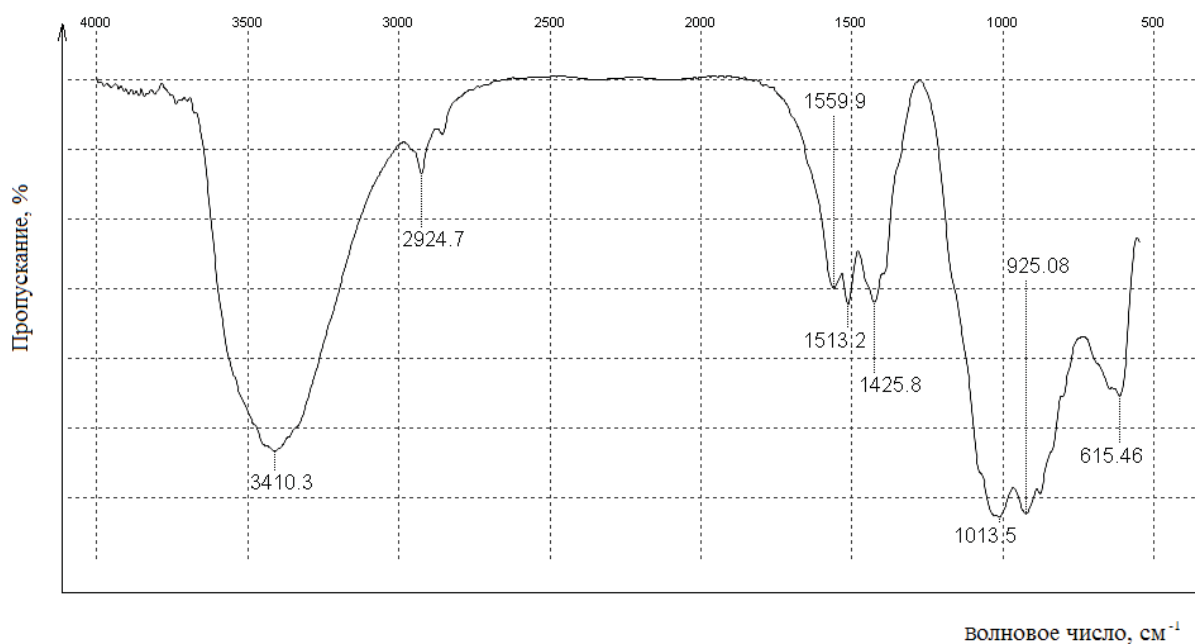


Рис. 3. ИК-спектр покрытых лактозой наночастиц ZnSe

нена образованием водородных связей молекул лактозы, выстраивающейся на поверхности наночастиц селенида цинка. Полоса при $2924,7 \text{ см}^{-1}$ было отнесена к асимметричным валентным колебаниям группы С-Н. Полоса при $1559,9 \text{ см}^{-1}$ была приписана плотно связанной воде, присутствующей в лактозе. Полосу при $1513,2 \text{ см}^{-1}$ можно объяснить валентными колебаниями кольца лактозы; полосу при $1425,8 \text{ см}^{-1}$ — деформационными колебаниями С-О-Н в лактозе. Полоса в области отпечатков пальцев при $1013,5 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к валентным колебаниям С-О-С; полоса при $925,08 \text{ см}^{-1}$ — к скелетным колебаниям, а полоса при $615,46 \text{ см}^{-1}$ была приписана С-С валентным колебаниям.

Таким образом, в результате ИК-спектроскопического исследования доказано присутствие на по-

верхности наночастиц селенида цинка молекул лактозы.

Заключение. В результате исследования был создан новый метод получения полупроводниковых коллоидных квантовых точек селенида цинка. Уникальность данного «зеленого» метода состоит в его простоте, дешевизне и экологичности по сравнению с ранее описанными методами [5–6]. Синтез проводится при комнатной температуре, в водной среде и без применения сложного оборудования. Покрытие поверхности квантовых точек лактозой обеспечивает не только стабилизацию высокоэнергетических термодинамически неустойчивых образований, но и возможность использования данных квантовых точек в медицине, например в качестве биосенсоров и биомаркеров.

Библиографический список

1. Klimov V.I. *Nanocrystall Quantum Dots*. — New Mexico, 2010.
2. Perinetti U. *Optical Properties Semiconductor Quantum Dots*. — Pisa, 2011.
3. Byoung-Hwa Kwon, Hyunki Kim, Youngsun Kim, Dongseok Kang, Duk Young Jeon. Synthesis of ZnSe Quantum Dots Using a Continuous-Flow Microreactor and their White Emission through Energy Transfer // *ECS Solid State Letters*. — 2013. — V. 2(8).
4. Синельников Б.М., Храмов А.Г., Евдокимов И.А., Рябцева С.А., Серов А.В. Лактоза и ее производные. — СПб., 2007.
5. Senthilkumar K., Kalaivani T., Kanagesan S., Balasubramanian V., Balakrishnan J. Wurtzite ZnSe Quantum Dots: Synthesis, Characterization and PL Properties // *J. Mater Sci: Mater Electron*. — 2012.
6. Deshpande M.P., Chaki S.H., Patel N.H., Bhatt S.V., Soni B.H. Study on nanoparticles of ZnSe synthesized by chemical method and their characterization // *J. Nano-Electron. Phys.* — 2011. — V. 3, №1.