

УДК 544.77, 535.37

**С. А. Новикова, Е. Д. Грибова, Е. В. Андреев, Р. В. Новичков,
П. П. Гладышев, Н. В. Калганова, М. В. Мороз, О. Р. Вертлина,
Д. В. Крыльский**

Коллоидный синтез и характеристика гидрофильных CdTe квантовых точек для медицинской диагностики

Коллоидные квантовые точки теллурида кадмия (CdTe КТ) синтезированы методом низкотемпературного коллоидного синтеза в водной среде с использованием в качестве стабилизаторов тиогликолевой кислоты (TGA), L-цистеина (L-cys) и цистеина (MEA). В отличие от высокотемпературного синтеза в органической среде метод позволяет опустить трудоемкую стадию гидрофиллизации квантовых точек (КТ). Полученные CdTe КТ исследованы спектральными методами анализа. В электронных спектрах поглощения КТ наблюдается экситонный пик, по положению которого рассчитан средний размер КТ, равный 3,5 нм, измерен дзета-потенциал КТ.

Ключевые слова: квантовые точки, коллоидные квантовые точки, полупроводниковые наночастицы, наночастицы, CdTe КТ

Об авторах

Новикова Сагила Аладиновна – аспирант, старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна». *E-mail:* ibragimova21@yandex.ru. 141982, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская д. 19.

Грибова Елена Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Андреев Евгений Валерьевич – бакалавр кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Новичков Роман Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Гладышев Павел Павлович – доктор химических наук, профессор кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Калганова Наталья Владимировна – бакалавр кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Мороз Мария Витальевна – магистрант кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Вертина Ольга Романовна – бакалавр кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Крыльский Дмитрий Вильямович – доктор химических наук, профессор кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

В последнее время успешно развиваются технологии с применением полупроводниковых наночастиц в разных областях: медицина, полиграфия, фотовольтаика, электроника. Некоторые продукты еще существуют на уровне прототипов, где-то технологии реализованы частично, а какие-то уже используются на практике.

Коллоидные КТ представляют собой по-

лупроводниковые нанокристаллы размером от 2 до 10 нм, имеющие от 10^3 до 10^5 атомов в своей структуре. Уменьшение размера частиц вещества до размера боровского радиуса экситона и меньше приводит к тому, что такие свойства, как ширина запрещенной зоны и коэффициент экстинкции определяются не столько химическим составом наночастиц, сколько их размером и формой. Такие флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы являются относительно новым классом флуорофоров, обладающим рядом физико-химических особенностей, не характерных для других флуоресцентных красителей [1; 2]. Основными преимуществами

КТ перед традиционными флуорофорами являются широкий спектр поглощения, узкий симметричный пик люминесценции, непревзойденная фотостабильность и высокий квантовый выход (КВ) флуоресценции. Эти свойства делают КТ особенно привлекательными для альтернативного использования в медицинской диагностике [3–5].

КТ могут быть конъюгированы с биомолекулами. Их конъюгаты находят применение в самых различных приложениях биоанализа – от иммунохимических тест-методов до визуализации пораженных тканей и отслеживания лекарственных веществ в организме, требующих регистрации нескольких аналитов одновременно [6; 7]. Обычно конъюгат представляет собой комплекс, состоящий из ковалентно «сшитых» КТ и биомолекул, что предпочтительнее для дальнейшего использования их в биоанализе. Для получения конъюгатов с биомолекулами используют водорастворимые КТ с модифицированной поверхностью. На данный момент получены конъюгаты полупроводниковых наночастиц с различными белковыми молекулами, среди которых антитела, ДНК, гормоны и многие другие [8]. Использование биометок на основе КТ позволяет производить многокомпонентное детектирование, т.е. создание многоцветных зондов, при помощи которых можно получить полную картину пораженных клеток при однократном возбуждении [9].

Разработка новых, более совершенных методов синтеза КТ, флуоресцирующих в ближнем ИК (БЛИК) диапазоне, является одним из перспективных направлений синтеза наноматериалов с уникальными оптическими свойствами [3]. Классическими КТ, флуоресцирующими в БЛИК области, являются системы на основе неорганических полупроводниковых материалов (CdSe, CdTe, InP, Si и проч.). На сегодняшний день существуют два основных направления синтеза коллоидных КТ (рис. 1), описанные в работе [9].

Одно из направлений синтеза – высокотемпературный металлоорганический коллоидный синтез (МКС, рис. 1а). В МКС в качестве координирующего растворителя используют высококипящие органические растворители, такие как три-*n*-октилфосфиноксид (ТОРО), триоктилфосфин (ТОР) или гексадециламин (НАД), а в качестве лиганда – смесь поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для соединения координирующего растворителя (ТОРО или НАД) с прекурсорами металла (стеарат кадмия, ТОРО-Cd), халькогенида (ТОР-Se) и начала образования зародышей МКС проводят в инертной среде при высоких температурах ($\approx 300\text{ }^{\circ}\text{C}$). В процессе синтеза к поверхности КТ лиганды присоединяются концевыми функциональными группами, оставляя алкильные цепи направленными от поверхности. Синтезированные методом МКС КТ обладают гидрофобными свойствами.

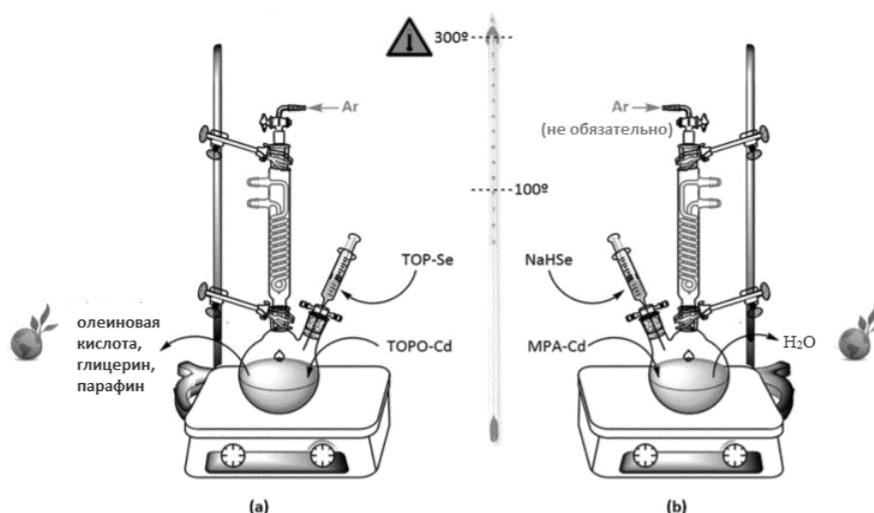


Рис. 1. Схематическое представление двух основных направлений синтеза КТ, МКС (а) и ВКС (б) [10]

Вторым направлением синтеза КТ является водный коллоидный синтез (ВКС) (рис. 1b). В ВКС прекурсоры тяжелых металлов (например, CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) растворяются в воде и координируются с гидрофильными агентами, такими как TGA [11; 12], меркаптопропионовая кислота (MPA) [13], L-cys, [14], глутатион (GSH) [15], MEA [16], меркаптоянтарная кислота (MSA) [17]. В качестве прекурсора халькогена используют NaHE ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$), полученный при химическом восстановлении селена (Se) или теллура (Te) в присутствии боргидрида натрия (NaBH_4). Из-за возможности окисления NaHE ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) кислородом воздуха синтез проводят в инертной атмосфере. Для ускорения роста КТ после добавления одного из прекурсоров в горячий раствор другого смесь кипятят с обратным холодильником. В процессе синтеза координирующие агенты прикрепляются к поверхности КТ функциональной группой (-SH), оставляя гидрофильные группы доступными для последующих процессов биоконъюгации [8; 18].

КТ, синтезированные методом МКС, обладают узким пиком люминесценции и высоким квантовым выходом, но осуществление этого синтеза затруднено использованием органических растворителей и высоких температур. Кроме того, данным методом получают не пригодные для биоанализа гидрофобные КТ. Это требует проведения дополнительной стадии гидрофилизации, которая приводит к значительному снижению КВ. КТ, полученные методом ВКС, имеют более широкий пик люминесценции и меньший квантовый выход. Однако в отличие от МКС его основными достоинствами являются низкие температуры синтеза, отсутствие токсичных и дорогостоящих органических растворителей и получение гидрофильных КТ в одну стадию. Все это стимулирует развитие ВКС КТ для биомедицинских целей.

Целью работы является синтез гидрофильных коллоидных CdTe КТ методом ВКС, флуоресцирующих в ближней ИК-области спектра, где наблюдается «окно прозрачности» биологических матриц, и исследование их физико-химических свойств.

На скорость роста, физико-химические и оптические свойства КТ влияют такие факторы, как природа используемых стабилизаторов, соотношение реагентов, pH среды и время синтеза. В качестве стабилизаторов часто используют тиол-содержащие лиганды в соот-

ношении Cd:стабилизатор 1:2 [19–22]. При уменьшении количества стабилизатора, в качестве которого выступает TGA, КТ покрываются в недостаточной степени, из-за чего наблюдается снижение стабильности и КВ [23]. При использовании в качестве стабилизирующего лиганда L-cys наиболее удачные КТ получались при соотношении Cd:стабилизатор 1:1,2 [24].

На характеристики синтезированных КТ оказывает влияние природа стабилизатора. Так, например, использование в качестве стабилизатора L-cys смещает пик флуоресценции в более длинноволновую область [24]. Это объясняется тем, что присутствующий на поверхности КТ L-cys образует водородные связи между адсорбированными тиолами, которые приводят к смещению люминесценции в более длинноволновую область, что обусловлено передачей энергии экситонов между КТ, а не увеличением размеров самой наночастицы. Помимо этого, использование в качестве стабилизаторов меркаптокарбоновых кислот с короткими цепями (например, TGA, MPA) сдвигает максимумы поглощения и флуоресценции в более длинноволновую область, в то время как использование лигандов с длинными цепями, таких как меркаптогексановая кислота (MHA), меркаптоундекановая кислота (MUDA) и объемных лигандов MSA замедляют рост частиц [25].

На оптические свойства КТ большое влияние оказывает pH среды [16]. КТ, покрытые лигандами с карбоксильными функциональными группами, стабильны в диапазоне pH 5–10. Снижение pH среды приводит к резкому спаду интенсивности флуоресценции, которое обусловлено уменьшением отрицательного поверхностного заряда и образованием агрегированных микрочастиц [16; 26]. Показано, что стабильность и размер получаемых КТ зависят от времени синтеза [27; 28].

В данной работе были синтезированы CdTe КТ методом ВКС с использованием в качестве стабилизатора TGA, L-cys и MEA. Были исследованы их характеристики в зависимости от времени синтеза, соотношения реагентов и природы стабилизатора.

Методы исследования КТ

Самыми универсальными и распространенными методами исследования свойств КТ являются оптические методы. Они позволяют осуществлять характеризацию и контроль ка-

чества КТ: определять размеры, качество границ раздела и наличие дефектов.

КТ поглощают фотоны, если их энергия больше ширины запрещенной зоны. В результате электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости, образуя дырку. Такая электрон-дырочная пара называется экситоном. В спектрах поглощения качественных КТ всегда присутствует экситонный пик, который соответствует минимуму энергии, необходимой для образования экситонов в КТ. По положению экситонного пика можно оценить средний размер КТ, используя формулу [29]:

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57, \quad (1)$$

где λ – длина волны первого экситонного пика в спектрах поглощения.

Из спектров фотолюминесценции КТ можно определить ширину спектральной линии на половине высоты от максимума излучения, которая показывает дисперсию частиц по размерам. Средний размер частиц в образце коллоидного раствора КТ можно также оценить по положению максимума излучения в спектрах флуоресценции [30].

Для характеристики КТ и определения их размеров часто используют метод динамического рассеяния света (*DLS*). Данный метод позволяет определять размер и агрегационное поведение коллоидных наночастиц и белков в растворе, причем предварительная пробоподготовка для большинства образцов не требуется. Заряд или дзета-потенциал, приобретаемый частицей или молекулой в растворе, характеризует заряд частиц, диспергированных в жидкой фазе. Величина дзета-потенциала позволяет оценить стабильность коллоидных КТ в различных средах.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы

Безводный хлорид кадмия (CdCl_2 , $\geq 99\%$ *Aldrich*), боргидрид натрия (NaBH_4 , $\sim 98\%$ *Aldrich*), порошок теллура (Te , 30 меш, $99,997\%$ *Aldrich*), тиогликолевая кислота (*TGA*, $\geq 99\%$

Aldrich), L-цистеин (*L-cys*, $\geq 98\%$ *Aldrich*), цистеамин (*MEA*, $\geq 98\%$ *Aldrich*), 20 мМ боратный буфер, ионизированная вода, аргон.

Спектрофотометр *UNICO-2100* (*UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS*, США), спектрофлуориметр *FluoroLog 3* модель FL3–21 (*Horiba Jobin Yvon SAS*, Франция), *Zetasizer Nano Z* (*Malvern Instruments Ltd*, Великобритания).

Синтез квантовых точек CdTe

Синтез осуществлялся в три этапа.

Первым этапом является получение NaNH_2 . Для этого в колбу объемом 25 см³ помещают навески теллура Te (0,0494 г), боргидрида натрия NaBH_4 (0,0640 г) и перемешивают. Затем добавляют 5 см³ дегазированной дистиллированной воды и перемешивают реакционную массу при комнатной температуре в течение 1 часа до полного растворения порошка и появления светло-розовой окраски.

Вторым этапом синтеза получают прекурсор кадмия Cd^{2+} . Для этого в круглодонную колбу объемом 100 см³ помещают навеску хлорида кадмия CdCl_2 и растворяют её в дегазированной дистиллированной воде. К полученному раствору добавляют стабилизатор. В качестве стабилизатора использовали *TGA*, *L-cys*, *MEA* (рис. 2). Для получения соли *TGA* и *L-cys* pH полученных растворов доводят до значения 10 раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,5 М. В случае использования в качестве стабилизатора *MEA* pH среды регулируют 1 М раствором уксусной кислоты.

Третий этап включает в себя синтез CdTe КТ. Для этого раствор прекурсора кадмия со стабилизатором нагревают до 90 °С и быстро добавляют свежеприготовленный раствор NaNH_2 (прекурсор теллура) при постоянном перемешивании, соотношение $\text{Cd}:\text{Te}$ составляет 1:0,3 (моль:моль). Соблюдение данных условий способствует ускорению роста КТ. Синтез CdTe КТ проводят в атмосфере аргона. Условия синтезов КТ с различными стабилизаторами приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия проведения синтезов

| Соотношение Cd:стабилизатор (моль:моль) | Стабилизатор | Масса CdCl_2 , г | Масса стабилизатора, г | pH |
|---|--------------|---------------------------|------------------------|----|
| 1:6 | <i>TGA</i> | 0,0183 | 0,0276 | 10 |
| 1:3 | <i>TGA</i> | 0,0183 | 0,0552 | 10 |
| 1:6 | <i>L-cys</i> | 0,0183 | 0,0727 | 10 |
| 1:6 | <i>MEA</i> | 0,0183 | 0,0463 | 5 |

Появление красной окраски в момент впрыскивания NaHTe в раствор прекурсора Cd свидетельствует о начале формирования КТ. Для исследования процесса образования КТ каждые 15 минут с момента начала синтеза отбирали аликвоты. Полученные КТ осаждали с помощью ацетона и центрифугирования при 5000 об/мин в течение 5 минут, процедуру по-

вторяли трижды. Далее осаждённые КТ сушили при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха.

Результаты и обсуждения

Схема трехэтапного синтеза CdTe КТ с использованием различных стабилизаторов представлена на рис. 2.

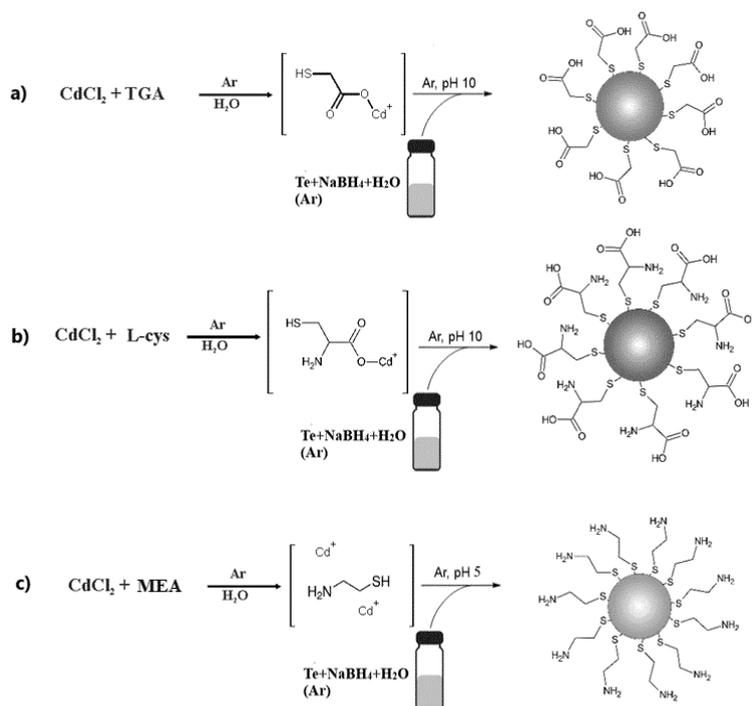
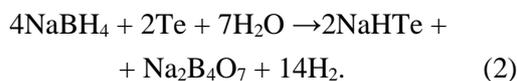


Рис. 2. Схема синтеза CdTe КТ: а) CdTe КТ, стабилизированные TGA; б) CdTe КТ, стабилизированные L-cys; в) CdTe КТ, стабилизированные MEA

Прекурсор теллура – теллуригидрид натрия NaHTe по схеме, представленной уравнением:



Образцы КТ, отобранные сразу после смешения реагентов и через 15 минут синтеза, не устойчивы, быстро агрегируют и выпадают в осадок. При увеличении времени синтеза до 30–40 минут образуются более стабильные CdTe КТ.

Основными параметрами, от которых зависят характеристики синтезированных КТ, являются температура, концентрация прекурсоров, природа стабилизатора и время реакции. При увеличении температуры повышается

скорость образования частиц, а при повышении концентрации прекурсоров увеличивается их размер. Таким образом, изменяя концентрацию компонентов, скорость их подачи в реакционную смесь и время реакции, можно получать нанокристаллы различного размера и химического состава. Количество добавленного стабилизатора также будет влиять на устойчивость КТ и их размер.

В ходе литературного анализа было выявлено, что синтез обычно проводят при соотношении $\text{Cd}:\text{стабилизатор}$ 1:1, 1:2, 1:2,5 (моль/моль). Очень мало информации по синтезу КТ с использованием больших количеств стабилизатора. В работе [31] представлен синтез CdTe КТ, покрытых различным количеством L-cys при различном соотношении

Cd:стабилизатор. При небольшом количестве стабилизатора (1:2 (моль/моль)) наблюдается интенсивный пик флуоресценции. При повышении количества стабилизирующего лиганда (1:6 (моль/моль)) пик флуоресценции смещается в более длинноволновую область, при этом интенсивность уменьшается.

В связи с этим в нашей работе исследовано влияние концентрации стабилизатора на свойства получаемых КТ. КТ, полученные ме-

тодом ВКС, при соотношении Cd:стабилизатор 1:1 (моль/моль) и 1:2 (моль/моль) быстро коагулировались в макромолекулы CdTe. При использовании соотношения Cd:стабилизатор 1:3 (моль/моль) и 1:6 (моль/моль) образовались более стабильные и устойчивые КТ, которые были проанализированы спектральными методами.

На рис. 3 представлены спектры поглощения и флуоресценции синтезированных КТ.

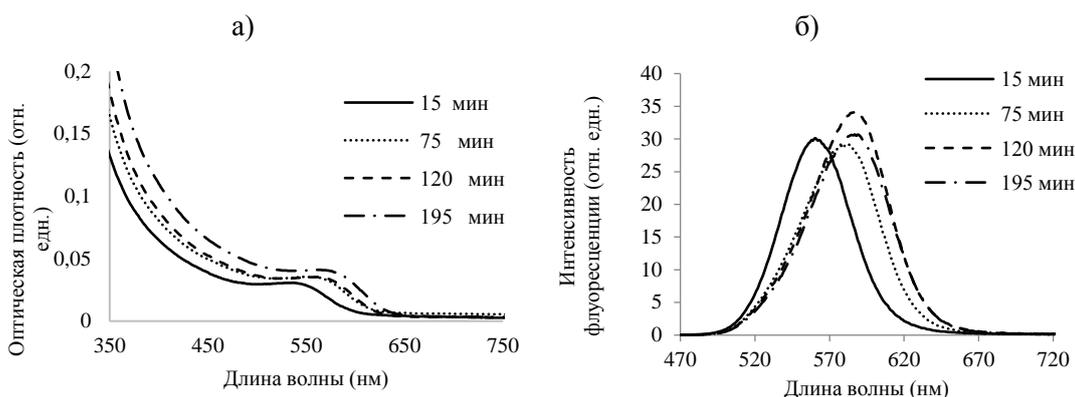


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) CdTe КТ, стабилизированных TGA, в зависимости от продолжительности синтеза

С увеличением времени синтеза наблюдается смещение максимума экситонного пика (рис. 3а) и пика флуоресценции (рис. 3б) в более длинноволновую область, что свидетельствует об увеличении размера КТ при увеличении времени синтеза.

Влияние соотношения Cd:стабилизатор на спектральные свойства синтезированных CdTe КТ, где в качестве стабилизатора использовали TGA, показано на рис. 4.

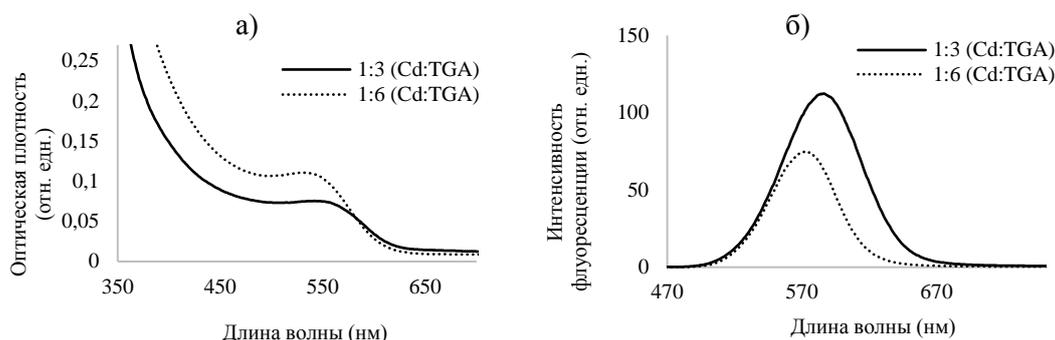


Рис. 4. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) CdTe КТ в зависимости от соотношения Cd:TGA (моль/моль) (время синтеза 45 минут)

При соотношении Cd:TGA 1:3 экситонный пик находится на 555 нм, а при соотношении Cd:TGA 1:6 (моль/моль) – на 540 нм. Это можно объяснить тем, что избыток стабилизатора препятствует росту КТ за счёт

уменьшения диффузии ионов кадмия и теллура. Таким образом, при повышении количества стабилизирующего лиганда пик флуоресценции смещается в область меньших длин волн и интенсивность флуоресценции умень-

шается. При соотношении Cd:TGA 1:3 (моль/моль) пик люминесценции более широкий (рис. 4б), что может свидетельствовать о неоднородности КТ по размерам. Поэтому дальнейший синтез КТ проводили при соотношении Cd:стабилизатор 1:6 (моль/моль).

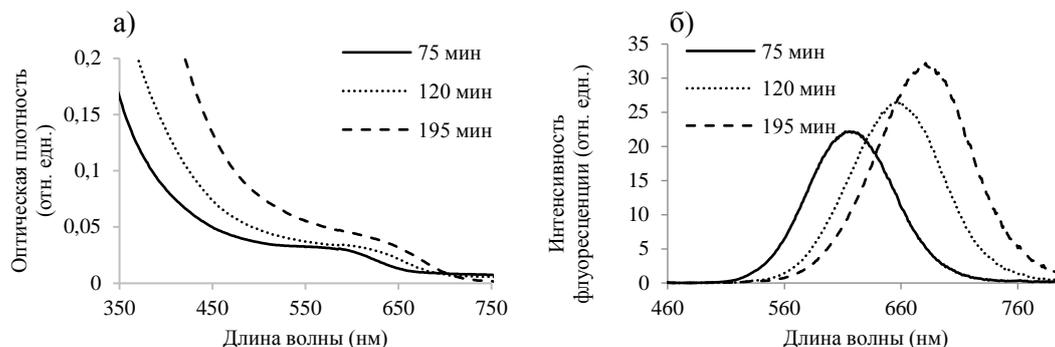


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) CdTe КТ, стабилизированных L-cys, в зависимости от продолжительности синтеза

КТ, стабилизированные L-cys, имеют слабо выраженный экситонный пик при 610 нм и широкий пик люминесценции, что может быть связано с большим разбросом по размерам или дефектами структуры. Сравнение синтеза с литературными данными показывает,

что при использовании большого количества L-cys спектр флуоресценции смещается в ближнюю ИК-область.

На рис. 6 представлены спектральные характеристики для КТ, стабилизированных MEA.

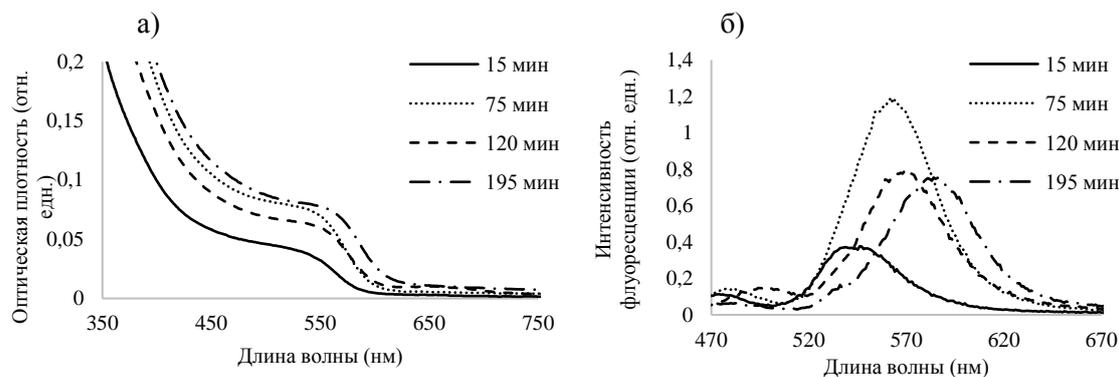


Рис. 6. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) CdTe КТ, стабилизированных MEA, в зависимости от продолжительности синтеза: 1 – 15 мин; 2 – 45 мин; 3 – 75 мин; 4 – 105 мин; 5 – 120 мин; 6 – 150 мин; 7 – 180 мин; 8 – 195 мин

Спектры поглощения и люминесценции КТ, стабилизированных TGA, L-cys, MEA, при

одинаковых условиях и времени синтеза представлены на рис. 7.

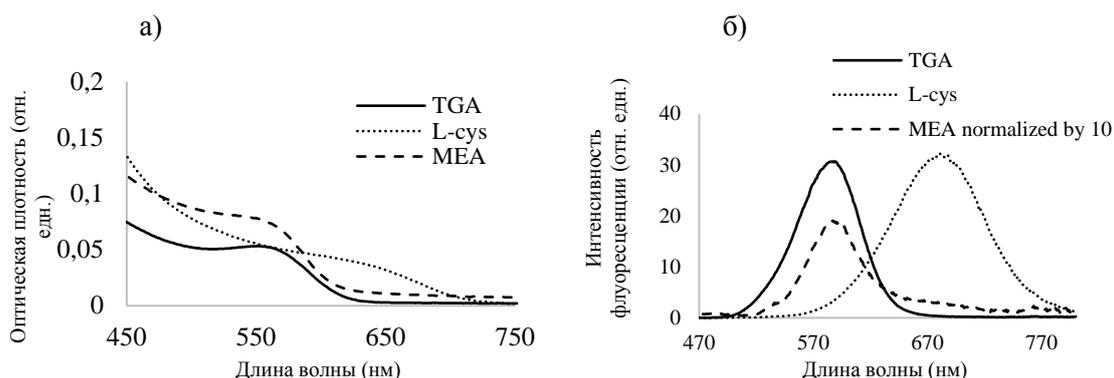


Рис. 7. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) CdTe КТ, стабилизированных TGA, L-cys, MEA, со временем синтеза 195 мин

Из сравнения спектральных данных видно, что при использовании в качестве стабилизатора TGA или MEA максимум экситонного пика находится около 554 нм и максимум пика люминесценции – около 590 нм. Для КТ, стабилизированных L-cys, наблюдается сдвиг экситонного пика (645 нм) и максимума люминесценции (681 нм) в более длинноволновую область.

По положению экситонного пика с использованием формулы (1) проведена оценка среднего размера КТ. Расчётные данные размера КТ с различными стабилизаторами в зависимости от времени реакции представлены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость размеров КТ от времени синтеза и стабилизатора

| КТ | Зависимость размера КТ от времени, нм | | | |
|------------|---------------------------------------|--------|---------|---------|
| | 15 мин | 75 мин | 120 мин | 195 мин |
| CdTe-TGA | 3,20 | 3,40 | 3,43 | 3,50 |
| CdTe-L-cys | – | 3,57 | 4,02 | 4,28 |
| CdTe-MEA | 3,17 | 3,26 | 3,32 | 3,38 |

Полученные данные соответствуют спектральным исследованиям и показывают, что размер КТ зависит от времени синтеза, природы стабилизатора и соотношения Cd:стабилизатор.

Коллоидная стабильность синтезированных CdTe КТ, покрытых различными стабили-

заторами, была исследована при изучении зависимости значения дзета-потенциала от pH. На рис. 8 представлены зависимости значения дзета-потенциала от pH растворов CdTe КТ, стабилизированных TGA, L-cys и MEA.

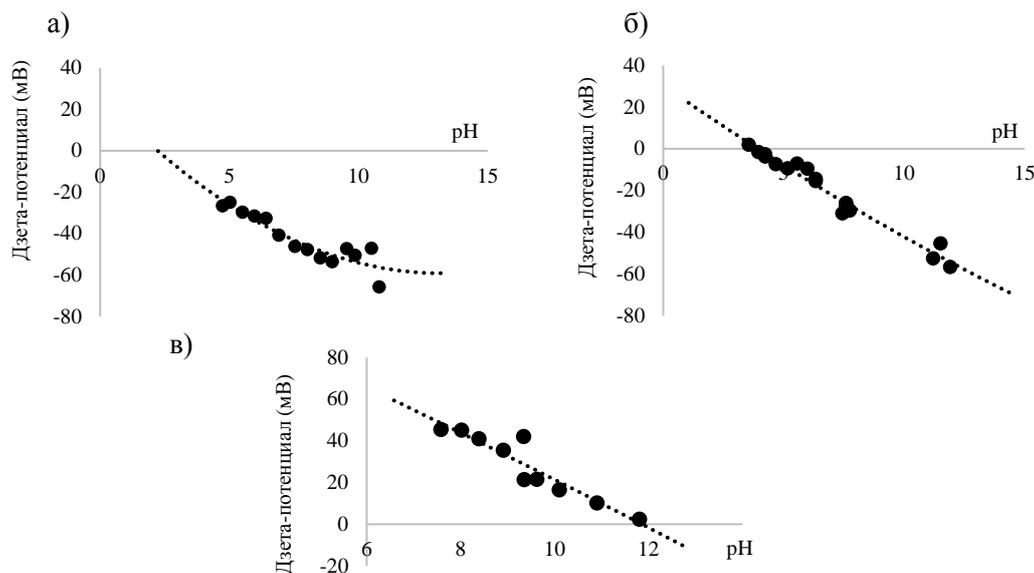


Рис. 8. Зависимость дзета-потенциала от pH CdTe-TGA КТ (а), CdTe-L-cys КТ (б), CdTe-MEA КТ (в)

В ряду CdTe-TGA, CdTe-L-cys, CdTe-MEA КТ наблюдается сдвиг изоэлектрической точки (ИЭТ) в основную область. Сдвиг ИЭТ вызван особенностями строения двойного электрического слоя (ДЭС). Так, в случае КТ, стабилизированных TGA, в качестве потенциалообразующих ионов на поверхности присутствуют исключительно COO^- , что обуславливает отрицательное значение дзета-потенциала во всём исследуемом диапазоне pH. В случае CdTe КТ, стабилизированных L-cys, на поверхности помимо COO^- появляются NH_3^+ группы, следствием чего является положительное значение дзета-потенциала при $\text{pH} < 4$. Заряд поверхности CdTe-MEA КТ определяется исключительно наличием в ДЭС NH_3^+ , в связи с чем дзета-потенциал во всём исследованном диапазоне pH имеет положительное значение и ИЭТ достигается при $\text{pH} = 12$.

Значение дзета-потенциала позволяет не только охарактеризовать строение и свойства ДЭС коллоидных КТ, но и судить о коллоидной стабильности данных частиц. CdTe-TGA КТ (рис. 8а) стабильны в диапазоне $\text{pH} = 5 - 11$, о чём свидетельствуют высокие отрицательные значения дзета-потенциала. CdTe-L-cys КТ (рис. 8б) стабильны в широком диапазоне pH, за исключением области вблизи ИЭТ. Изучение зависимости дзета-потенциала от pH для CdTe-MEA КТ (рис. 8в) показывает суще-

ственный положительный заряд в диапазоне $\text{pH} = 7 - 10$. При дальнейшем повышении pH для CdTe-MEA КТ заряд поверхности уменьшается, что приводит к агрегации частиц.

Заключение

В последнее время для получения КТ широко используется метод коллоидного синтеза наночастиц в водных средах. Достоинствами этого метода, в отличие от МКС, являются низкая стоимость, экологичность и возможность получать нанокристаллы с гидрофильной поверхностью без необходимости перевода частиц из неполярной среды в водную, что является ключевым моментом для использования КТ в биоанализе.

Халькогениды кадмия являются наиболее популярными и хорошо изученными материалами, которые люминесцируют в области видимого и ближнего ИК диапазона. КТ на основе халькогенидов кадмия являются наиболее доступными и находят свое применение в биоанализе в качестве флуоресцирующих зондов. Высокого КВ КТ на основе CdTe, CdSe добиваются за счет покрытия ядер пассивирующими материалами с большей шириной запрещенной зоны, например ZnS или CdS.

В данной работе методом ВКС синтезированы CdTe КТ с использованием в качестве стабилизаторов TGA, L-cys и MEA. Исследованы их свойства в зависимости от соотноше-

ния реагентов, природы стабилизатора и времени синтеза. При увеличении соотношения Cd:стабилизатор экситонный пик на спектрах поглощения и пик флуоресценции смещается в область меньших длин волн.

Измерен дзета-потенциал КТ, который позволил охарактеризовать строение и свойства ДЭС коллоидных КТ и судить о коллоидной стабильности данных частиц. Зависимость дзета-потенциала от pH для CdTe-TGA, CdTe-L-cys и CdTe-МЕА показала, что CdTe-TGA КТ стабильны в диапазоне pH = 5 – 11, CdTe-L-cys КТ стабильны в широком диапазоне pH за исключением области вблизи изоэлектрической точки. CdTe-МЕА имели существенный положительный заряд в диапазоне pH = 7 – 10, при дальнейшем повышении pH заряд поверхности уменьшается, что приводит к агрегации частиц.

Библиографический список

1. Klostranec J.M., Chan C.W. Quantum dots in biological and biomedical research: recent progress and present challenges // *Advanced Materials*. 2006. V. 18, № 15. P. 1953–1964.
2. Lazarovits J., Chen Y.Y., Sykes E.A., Chan W.C.W. Nanoparticle–blood interactions: the implications on solid tumour targeting // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 3–4.
3. Petryayeva E., Algar W.R., Medintz I.L. Quantum Dots in Bioanalysis: A Review of Applications Across Various Platforms for Fluorescence Spectroscopy and Imaging // *Applied spectroscopy*. 2013. V. 67. P. 215–252.
4. Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2, № 1–2. С. 160–173.
5. Smith A.M., Nie S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering // *Accounts of chemical research*. 2009. V. 43, № 2. P. 190–200.
6. Zhao Y., Zhang Q., Meng Q., Wu F., Zhang L., Tang Y., et. al. Quantum dots – based lateral flow immunoassay combined with image analysis for semi-quantitative detection of IgE antibody to mite // *International journal of nanomedicine*. 2017. V. 12. P. 4805–4812.
7. Matea C. T., Mocan T., Tabaran F., Pop T., Mosteanu O., Puia C., Mocan L. Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor applications // *International journal of nanomedicine*. 2017. V. 12. P. 5421–5431.
8. Gladyshev P.P., Tumanov Yu.V., Ibragimova S.A., Kouznetsov V.V., Gribova E.D. Quantum dots in proteomic studies and medical diagnostics // *Russian Chemical Bulletin*. 2018. T. 67, № 4. С. 600–613.
9. Brkić S. Applicability of Quantum Dots in Biomedical Science // *Ionizing Radiation Effects and Applications*. 2018. С. 21.
10. Bonilla C.A.M., Kouznetsov V.V. «Green» Quantum Dots: Basics, Green Synthesis, and Nanotechnological Applications // *Green Nanotechnology-Overview and Further Prospects*. InTech. 2016. Chapter 7. P. 173–192.
11. Fazaeli Y., Zare H., Karimi S., Rahighi R., Feizi S. Novel aspects of application of cadmium telluride quantum dots nanostructures in radiation oncology // *Applied Physics A*. 2017. V. 123, № 8. P. 507.
12. Ding L., Peng Z., Shen W., Liu T., Cheng Z., Gauthier M., Liang F. Microwave synthesis of CdTe/TGA quantum dots and their thermodynamic interaction with bovine serum albumin // *Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.* 2016. Vol. 31, № 6. P. 1408–1414.
13. Liang Y., Tan J., Wang J., Chen J., Sun B. & Shao L. Synthesis and optimization of CdTe quantum dots with the help of erythorbic acid and ethanol // *RSC Advances*. 2014. V. 4, № 90. P. 48967–48972.
14. Adegoke O., Park E.Y. Size-confined fixed-composition and composition-dependent engineered band gap alloying induces different internal structures in L-cysteine-capped alloyed quaternary CdZnTeS quantum dots // *Scientific reports*. 2016. V. 6. P. 27288.
15. Chen X., Guo Z., Miao P. One-pot synthesis of GSH-Capped CdTe quantum dots with excellent biocompatibility for direct cell imaging // *Heliyon*. 2018. V. 4, № 3. P. e00576.
16. Gao J., Fei X., Li G., Jiang Y., Li S. The effects of QD stabilizer structures on pH dependence, fluorescence characteristics, and QD sizes // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018. V. 51, № 28. P. 285101–285121.
17. Arivarasan A., Bharathi S., Vijayaraj V., Sasikala G., Jayavel R. Evaluation of reaction parameters dependent optical properties and its photovoltaics performances of CdTe QDs // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2018. P. 1–13.
18. Reiss P., Protiere M. Shell Semiconductor Nanocrystals // *Small*. V. 5, № 2. 2009. P. 154–168.
19. Kini S., Kulkarni S.D., Ganiga V., Nagarakhit T.K., Chidangil S. Dual functionalized, stable and water dispersible CdTe quantum dots: Facile, one-pot aqueous synthesis, optical tuning and energy transfer applications // *Materials Research Bulletin*. 2019. V. 110. P. 57–66.
20. Huang X., Jing L., Kershaw S.V., Wei X., Ning H., Sun X., Gao M. Narrowing the Photoluminescence of Aqueous CdTe Quantum Dots via Ostwald Ripening Suppression Realized by Programmed Dropwise Precursor Addition // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. V. 122, № 20. С. 11109–11118.
21. Sun J., Li Y., Pi F., Ji J., Zhang Y. & Sun X. Using fluorescence immunochromatographic test strips

based on quantum dots for the rapid and sensitive determination of microcystin-LR // Analytical and bioanalytical chemistry. 2017. V. 409, № 8. С. 2213–2220.

22. Matos C.R., Souza Jr H.O., Candido L.P., Costa L.P., Santos F.A., Alencar M.A., ..., Gimenez I.F. Spectroscopic and electrochemical study of CdTe nanocrystals capped with thiol mixtures // Materials Research Express. 2016. V. 3, № 6. P. 065008–065016.

23. Kumar B.J., Mahesh H.M. Concentration-dependent optical properties of TGA stabilized CdTe Quantum dots synthesized via the single injection hydrothermal method in the ambient environment // Superlattices and Microstructures. 2017. V. 104. С. 118–127.

24. Kiprotich S., Dejene B.F., Onani M.O. Structural, optical and luminescence properties of CdTe quantum dots: Investigation on the effect of capping ligand ratio // Materials Research Express. 2018. V. 5, № 6. P. 1–22.

25. Schulze A.S., Tavernaro I., Machka F., Dakischew O., Lips K.S., Wickleder M.S. Tuning optical properties of water-soluble CdTe quantum dots for biological applications // Journal of Nanoparticle Research. 2017. V. 19, № 2. P. 70–86.

26. Ebrahim S., Labeb M., Abdel-Fattah T. & Soliman M. CdTe quantum dots capped with different stabilizing agents for sensing of ochratoxin A // Journal of Luminescence. 2017. V. 182. P. 154–159.

27. Xiang X., Shao H., Dai B., Yu J., Deng J., Ying Z., Jiang Y. Dilution-induced rapid synthesis of aqueous semiconductor quantum dots // Micro & Nano Letters. 2019. V. 14, № 1. P. 95–98.

28. Kiprotich S., Onani M.O., Dejene F.B. High luminescent L-cysteine capped CdTe quantum dots prepared at different reaction times // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 535. P. 202–210.

29. Шамилов Р.Р., Гарайшина Р.Р., Галяметдинов Ю.Г. Синтез и люминесцентные свойства гибридных квантовых точек CdSe/CdS в водно-органических средах // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 7. С. 60–63.

30. Степанов Е.М. Исследование фотолюминесценции коллоидных квантовых точек на основе халькогенидов металлов // Молодой ученый. 2015. № 9. С. 56–60

31. Kim J., Huy B.T., Sakthivel K., Choi H.J., Joo W.H., Shin S.K., ..., Lee Y.I. Highly fluorescent CdTe quantum dots with reduced cytotoxicity-A Robust biomarker // Sensing and Bio-Sensing Research. 2015. V. 3. P. 46–52.

32. Zhang Y., Chen Y., Westerhoff P., Crittenden J.C. Stability and removal of water soluble CdTe quantum dots in water // Environmental science & technology. 2008. V. 42, № 1. P. 321–325.

*Поступила в редакцию
16.12.2019*