



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B82Y 40/00 (2024.01); B82B 3/00 (2024.01); B82B 3/0009 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023131168, 29.11.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.11.2023Дата регистрации:
07.08.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.11.2023

(45) Опубликовано: 07.08.2024 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Шульгин Дмитрий Борисович

(72) Автор(ы):

Зацепин Анатолий Фёдорович (RU),
Пряхина Виктория Игоревна (RU),
Зацепин Дмитрий Анатольевич (RU),
Бухвалов Данил Владимирович (RU),
Кузнецова Юлия Алексеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 108046223 A, 18.05.2018. CN
108906013 A, 30.11.2018. CN 1438168 A,
27.08.2003. RU 2753399 C1, 16.08.2021. RU
2570102 C2, 10.12.2015.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанотехнологии, а именно к способу формирования углеродных квантовых точек для применения в качестве биомаркеров, а также в приборах фотоники, оптоэлектроники с высоким быстродействием и информационных технологиях. Способ получения квантовых точек включает диспергирование исходного материала в растворителе, лазерную фрагментацию исходного материала, при этом для получения квантовых точек плоской формы с радиусами в диапазоне от 0.6 до 1.3 нм и алмазоподобной микроструктуры в качестве исходного материала используют углеродный материал в виде одностенных нанотрубок, диспергирование

нанотрубок проводят в воде, а фрагментацию нанотрубок проводят лазерным излучением с длиной волны 1064 нм, импульсами длительностью 100 нс, частотой импульсов от 20 до 90 кГц, с энергией в импульсе от 0.2 до 1 мДж и плотностью энергии в пучке от 35 до 160 Дж/см². Изобретение обеспечивает возможность получать люминесцирующие углеродные квантовые точки плоской формы в диапазоне радиусов от 0.6 до 1.3 нм с алмазоподобной микроструктурой. Техническим результатом изобретения является обеспечение получения биосовместимых люминесцирующих углеродных квантовых точек с расширенным спектральным диапазоном эмиссии. 2 н.п. ф-лы, 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B82Y 40/00 (2011.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B82Y 40/00 (2024.01); B82B 3/00 (2024.01); B82B 3/0009 (2024.01)

(21)(22) Application: **2023131168, 29.11.2023**

(24) Effective date for property rights:
29.11.2023

Registration date:
07.08.2024

Priority:
(22) Date of filing: **29.11.2023**

(45) Date of publication: **07.08.2024** Bull. № 22

Mail address:
**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intelektualnoj sobstvennosti, Shulgin Dmitrij
Borisovich**

(72) Inventor(s):
**Zatsepina Anatolij Fedorovich (RU),
Pryakhina Viktoriya Igorevna (RU),
Zatsepina Dmitrij Anatolevich (RU),
Bukhvalov Danil Vladimirovich (RU),
Kuznetsova Yuliya Alekseevna (RU)**

(73) Proprietor(s):
**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Uralskij federalnyj universitet
imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N. Eltsina"
(RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING QUANTUM DOTS**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to nanotechnology and specifically to a method of forming carbon quantum dots for use as biomarkers, as well as in photonics, high-speed optoelectronics and information technologies. Method of producing quantum dots involves dispersing initial material in a solvent, laser fragmentation of the initial material, wherein to obtain flat-shaped quantum dots with radii in range of 0.6 to 1.3 nm and a diamond-like microstructure, carbon material in the form of single-wall nanotubes is used as the initial material, the nanotubes are dispersed in water, and nanotubes are

fragmented by laser radiation with wavelength of 1,064 nm, pulses of 100 ns duration, pulse frequency of 20 to 90 kHz, pulse energy of 0.2 to 1 mJ and energy density in beam of 35 to 160 J/cm². Invention enables to obtain luminescent carbon quantum dots of a flat shape in the range of radii from 0.6 to 1.3 nm with a diamond-like microstructure.

EFFECT: obtaining biocompatible luminescent carbon quantum dots with a wide emission spectral range.

2 cl, 2 dwg

RU
2 824 336
C 1

RU
2 824 336
C 1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области нанотехнологии, а именно к способу формирования углеродных квантовых точек для применения в качестве биомаркеров, а также в приборах фотоники, оптоэлектроники, информационных технологиях.

5 Уровень техники

Известен способ создания квантовых точек для элементной базы радиотехники [Патент РФ2753399, опубликован 16.08.2021], который включает магнетронное распыление мишени на подложку при постоянном токе в реакционной вакуумной камере, при этом на термостойкую подложку, распылением мишени, состоящей из 10 углерода и алюминия при отношении их площадей, занимаемых в мишени, равном 8:1, наносят пленку толщиной от 1 до 7 мкм, после чего выдерживают подложку с пленкой в реакционной вакуумной камере не менее 5 мин, с образованием на поверхности пленки квантовых точек диаметром от 10 до 150 нм с внутренними полостями и стенками из графена с примесями оксида алюминия.

15 Недостатком этого способа является то, что создаваемые структуры строго находятся на подложке, что не позволяет свободно их переносить и, тем самым, ограничивает их использование. Подложка для осаждения должна обладать термостойким эффектом и дополнительно изолирована тонкой пленкой, для исключения ее влияния на формируемые наноструктуры. Кроме того, создаваемые структуры имеют большой 20 размер и большое распределение размеров от 10 до 150 нм - что технически является не квантовыми точками, а обычными наночастицами.

В составе наночастиц также присутствует алюминий. Кроме того, для распылительной мишени, состоящей из углерода и алюминия, требуется особая мозаичная структура для соблюдения соотношения площадей между компонентами.

25 Известен способ создания углеродных точек на основе лигнина [Патент CN110437826A, опубликован 12.11.2019] с высоким квантовым выходом люминесценции, в котором углеродные точки получают путем проведения гидротермальной реакции с такими исходными материалами, как лимонная кислота, лигнин, азотсодержащий реагент в воде.

30 Недостатком данного метода являются сложное сочетание нескольких исходных прекурсоров, для гидротермальной реакции между которыми требуется поддержание высокой температуры (до 240°C) длительное время (до 36 ч), а по завершении реакции дополнительная очистка продукта по отдельной процедуре, включающей центрифугирование, фильтрацию и диализ.

35 Известен также способ получения тонких пленок из коллоидных растворов наночастиц благородных металлов и их сплавов, полученных методом импульсной лазерной абляции для спектроскопии усиленного комбинационного рассеяния [Патент РФ 2789995, опубликован 14.02.2023], заключающийся в том, что на подложку наносят коллоидные растворы наночастиц благородных металлов и их сплавов, наночастицы 40 получают методом импульсной лазерной абляции с помощью Nd:YAG твердотельного лазера с длиной волны 1064 нм, энергии импульса порядка 150 мДж, частота 20 Гц, длительность импульса 7 нс, фокусирующей линзой F=5 см и длительностью воздействия в 15 минут, которые нанесены на полупроводниковые, металлические или диэлектрические подложки в один или несколько слоев.

45 Недостатком этого способа является то, что создаются наночастицы благородных металлов, обладающие поверхностным плазмонным резонансом, но не обладающие люминесцирующими свойствами; в качестве растворителя используется этиловый спирт, не являющийся биосовместимым, также как и его производные, частично остающиеся

в конечном материале даже после сушки; в качестве исходного материала используются объемные мишени благородных металлов.

Наиболее близким аналогом предлагаемого решения, который выбран в качестве прототипа, является способ приготовления раствора квантовых точек [Патент CN201810078189, опубликован 06.12.2018] основанный на технологии фемтосекундной лазерной жидкофазной абляции. Способ включает диспергирование исходного материала - нитрида бора - органическим инертным растворителем, лазерную абляцию фемтосекундным лазером мощностью от 200 МВт до 600 МВт и последующие центрифугирование и ультразвуковую очистку для разделения многослойных наночастиц на однослойные квантовые точки.

Недостатком прототипа является то, что используемый исходный материал и используемый органический растворитель не являются биосовместимыми и не позволяют использовать получаемые квантовые точки для медицинских целей, например, в качестве биомаркеров, а очистка конечного продукта является отдельной технологической задачей. Кроме того, абляция проводится с помощью технологически более сложного фемтосекундного излучения и задействуют большую мощность.

Задачей предлагаемого изобретения является создание технически простого, экономичного, нетоксичного, водного способа получения биосовместимых квантовых точек, которые могут быть использованы для медицинских целей.

Раскрытие сущности изобретения

Согласно предлагаемому способу исходный материал, в качестве которого используют углеродный материал в виде одностенных нанотрубок, диспергируют в воде, а затем осуществляют лазерную фрагментацию исходного материала лазерным излучением с длиной волны 1064 нм, импульсами длительностью 100 нс, частотой импульсов от 20 до 90 кГц, с энергией в импульсе от 0.2 до 1 мДж и плотностью энергии в пучке от 35 до 160 Дж/см².

Квантовые точки, полученные предлагаемым способом, имеют плоскую форму с радиусами в диапазоне от 0.6 до 1.3 нм и алмазоподобную микроструктуру.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является обеспечение получения биосовместимых люминесцирующих углеродных квантовых точек с расширенным спектральным диапазоном эмиссии для использования в медицинских целях, в том числе в методах биодиагностики и биомониторинга в качестве биомаркеров за счет применения биосовместимых исходного материала и растворителя, а также широкого размерного спектра получаемых частиц.

Предложенный способ позволяет получать люминесцирующие углеродные квантовые точки с алмазоподобной микроструктурой и размерами частиц с радиусами от 0.6 до 1.3 нм. Такой диапазон размеров обеспечивает люминесценцию в диапазоне от 285 до 600 нм в зависимости от возбуждающего излучения (от 255 до 495 нм), что позволяет создавать люминофор с настраиваемым в широком диапазоне спектром свечения (фигура 1). В таблице 1 приводится соответствие между максимумами спектральных полос люминесценции и радиусами квантовых точек. Время затухания фотолюминесценции составляет 1.2-1.5 нс.

Таблица 1

45

Длина волны полосы люминесценции, нм	Радиус квантовых точек, нм
285	0.62
322	0.68
352	0.73
390	0.81

431	0.88
470	0.96
513	1.07
528	1.18
600	1.33

5

Алмазоподобная микроструктура поясняется (фигурой 2): окисление поверхности нанотрубок в воде и накачка энергии при лазерной фрагментации приводит к тому, что создаваемые квантовые точки обладают sp^3 гибридизацией химических связей, характерных для структуры алмаза. Наблюдается также присутствие поверхностных адсорбированных карбоксильных и карбонильных групп (C=O) и оксидированного углерода (C-O), что не является недостатком.

10

Квантовые точки могут быть также использованы в квантовой электронике за счет того, что углеродные частицы химически стабильны и обладают большей степенью интеграции в функциональные устройства, а также обладают широким спектральным диапазоном эмиссии и имеют короткое время жизни возбужденных состояний, что является принципиальным параметром для быстродействия устройств фотоники и оптоэлектроники.

15

Краткое описание графических материалов

Сущность изобретения пояснена следующими фигурами.

20

Фиг.1 - Спектры фотолюминесценции углеродных квантовых точек. Положение узких спектральных полос зависит от длины волны возбуждающего излучения (от 255 до 495 нм). Для каждой полосы указан радиус квантовых точек, участвующих в люминесценции.

25

Фиг.2 - Сравнение рентгеновских фотоэлектронных спектров исходных одностенных углеродных нанотрубок и углеродных квантовых точек, полученных в результате лазерной фрагментации одностенных углеродных нанотрубок.

Осуществление изобретения

30

Порошок одностенных углеродных нанотрубок диспергировали в воде. Лазерную фрагментацию одностенных углеродных нанотрубок проводили с помощью импульсного инфракрасного лазера (Yb:YAG) с длиной волны 1064 нм, длительностью импульсов 100 нс, диаметром пучка 40 мкм. Луч лазера фокусировали в объем жидкости, для более эффективной фрагментации работа лазера осуществлялась в режиме сканирования. Параметры облучения выбирали таким образом, чтобы достичь наибольшей эффективности выхода продукта (концентрации) - максимальная мощность лазера 20 Вт и минимальная частота следования импульсов 20 кГц, при которых энергия в импульсе составляет 1 мДж, плотность энергии в пучке - 160 Дж/см².

35

Лазерную обработку завершали после фрагментации исходного материала в зависимости от объема раствора. Проводили центрифугирование при 3000 об/мин в течение 3 мин для удаления остатков исходного материала.

40

Предложенный способ позволил получать люминесцирующие углеродные квантовые точки с алмазоподобной микроструктурой и размерами частиц с радиусами от 0.6 до 1.3 нм. Такой диапазон размеров обеспечивает возможность регулирования оптических свойств и люминесценцию в диапазоне от 285 до 600 нм в зависимости от возбуждающего излучения, что позволяет создавать люминофор с настраиваемым в широком диапазоне спектром свечения.

45

(57) Формула изобретения

1. Способ получения квантовых точек, включающий диспергирование исходного

материала в растворителе, лазерную фрагментацию исходного материала, отличающийся тем, что для получения квантовых точек плоской формы с радиусами в диапазоне от 0.6 до 1.3 нм и алмазоподобной микроструктуры в качестве исходного материала используют углеродный материал в виде одностенных нанотрубок, диспергирование нанотрубок проводят в воде, а фрагментацию нанотрубок проводят лазерным излучением с длиной волны 1064 нм, импульсами длительностью 100 нс, частотой импульсов от 20 до 90 кГц, с энергией в импульсе от 0.2 до 1 мДж и плотностью энергии в пучке от 35 до 160 Дж/см².

2. Квантовые точки, полученные способом по п.1, имеющие плоскую форму с радиусами в диапазоне от 0.6 до 1.3 нм и алмазоподобную микроструктуру.

15

20

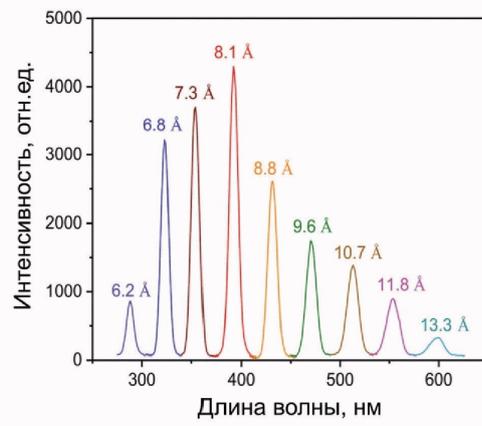
25

30

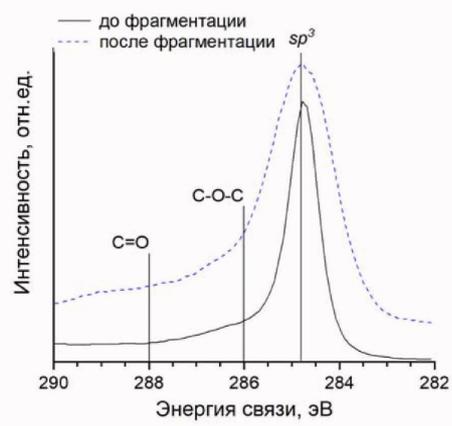
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2