

На правах рукописи



Мазинг Дмитрий Сергеевич

«ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЯЕМОГО СИНТЕЗА  
КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ»

Специальность: 05.27.06 –Технология и оборудование для производства полупроводников,  
материалов и приборов электронной техники

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидат технических наук

Санкт-Петербург  
2021 г.

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» на кафедре микро- и нанoeлектроники.

Научный руководитель:

**Мошников Вячеслав Алексеевич**  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Официальные оппоненты:

**Каргин Николай Иванович**  
доктор технических наук, профессор, и.о.  
проректора федерального государственного  
автономного образовательного учреждения  
высшего образования «Национального  
исследовательского ядерного университета  
«МИФИ», г. Москва

**Арсентьев Максим Юрьевич**  
кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник Лаборатории исследований  
наноструктур федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Ордена  
Трудового Красного Знамени Института  
химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук (ИХС РАН), г.  
Санкт-Петербург

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе Российской  
академии наук, г. Санкт-Петербург

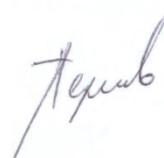
Защита состоится “23” декабря 2021 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 на базе Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») по адресу: 197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» и на сайте университета [www.etu.ru](http://www.etu.ru) в разделе «Подготовки кадров высшей квалификации» - «Объявление о защитах»

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5.

Автореферат разослан “22” октября 2021 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.238.04  
к.т.н.



Пермяков Н.В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследований.** В развитии электронной техники и диагностических систем все большее значение приобретают структуры с пониженной размерностью. Среди них важное место занимают коллоидные квантовые точки – синтезируемые методами растворной химии полупроводниковые нанокристаллы, движение носителей заряда в которых ограничено в трех измерениях. Важной особенностью квантовых точек является зависимость энергетического зазора от размера кристалла, а следовательно, и размерная зависимость поглощающих свойств и длины волны люминесценции. При этом вследствие эффективной локализации возбужденных носителей заряда, квантовые точки являются превосходными эмиттерами и представляют интерес для целого ряда направлений, таких как светоизлучающие структуры (в том числе дисплеи и светодиоды), люминесцентные методы биомедицинской диагностики, сенсорики, фотовольтаика. В связи с тем, что расширяется спектр применений, расширяется и круг материалов и композиций коллоидных квантовых точек, а также оболочечных структур на их основе. В то же время многие вопросы получения коллоидных квантовых точек и управление их свойствами являются дискуссионными.

На современном этапе развития технологии полупроводниковых квантовых точек актуальными задачами являются развитие представлений о механизмах излучательной рекомбинации в многокомпонентных нанокристаллах, поиск путей снижения токсичности, разработка полупроводниковых нанокристаллов с длиной волны испускания в диапазоне длин волн, лежащем в пределах окна прозрачности биологических тканей, разработка перспективных бифункциональных наночастиц для создания меток двойного контраста. В этой связи перспективными являются материалы на основе тройных соединений систем I-III-VI, а также твердых растворов и гибридных наногетероструктур на их основе. Для практического применения этих материалов необходимо проведение теоретических и экспериментальных работ по изучению физико-химических закономерностей формирования нанокристаллов данного типа, в частности возникновения класса соединений с упорядоченными структурными вакансиями, разработке методик их получения и управления оптическими свойствами.

Таким образом, тема диссертации «Физико-технологические основы управляемого синтеза коллоидных квантовых точек халькогенидов металлов» является актуальной и представляет научный и практический интерес.

**Целью работы** являлась разработка технологии управляемого синтеза коллоидных нанокристаллов халькогенидов металлов в неполярных и полярных растворителях, и исследование их оптических свойств с целью применения в биомедицине и сенсорики.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Управление нуклеацией и кинетикой Оствальдского роста нанокристаллов, контроль размера частиц, выбор лигандов для предотвращения агрегации, управление спектрами фотолюминесценции, отработка гидрофилизации;
- Разработка физико-технологических основ легирования коллоидных квантовых точек марганцем, управление положением примесных центров внутри нанокристаллов;
- Исследование физико-химических закономерностей образования соединений в системах Cu-In-S и Ag-In-S, разработка новых модельных представлений, объясняющих существование тройных соединений с упорядоченными вакансиями. Проведение сопоставительных экспериментов методами рентгеновской дифрактометрии, РФЭС, а также динамического рассеяния и размерно-селективного осаждения;
- Развитие представлений о преобладающих структурных дефектах в тройных халькогенидных квантовых точках в зависимости от физико-технологических условий синтеза;

- Разработка технологии получения водорастворимых и биосовместимых квантовых точек с длиной волны испускания более 600 нм.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в следующем:

Реализованы методики синтеза люминесцентных коллоидных нанокристаллов полупроводников II-VI и I-III-VI в органических и водных растворах.

Разработаны и реализованы методики легирования коллоидных нанокристаллов ZnSe парамагнитной примесью марганца.

Продемонстрировано применение полученных нанокристаллов полупроводниковых соединений II-VI и I-III-VI в биомедицинских исследованиях и в качестве сенситизаторов газочувствительных структур.

В результате выполнения научно-исследовательской работы были сформулированы следующие **научные положения**:

1. При легировании марганцем коллоидных квантовых точек ZnSe на этапе зародышеобразования локализация примеси преимущественно происходит на поверхности нанокристалла.

2. Предложенная кристаллохимическая модель, основанная на модели Н.А. Горюновой для алмазоподобных полупроводников (среднее число валентных электронов, приходящихся на каждый атом, равно четырем, и среднее количество валентных электронов на каждый атом неметалла, равно восьми), и дополненная введением вакансии как структурообразующего квазихимического элемента «нулевой» группы наряду с другими химическими элементами, объясняет образование класса соединений со структурно упорядоченными вакансиями и преобладающими типами дефектов кристаллической структуры в зависимости от условий получения.

3. Комплекс разработанных технологических условий, состоящий из синтеза в водных растворах с применением L-глутатиона в качестве стабилизатора при условии задания избыточного количества индия по отношению к катиону первой группы, а также размерно-селективного осаждения, обеспечивает управляемое получение коллоидных квантовых точек тройных халькогенидных соединений Ag(Cu)-In-S, в том числе со структурно упорядоченными вакансиями.

**Достоверность полученных научных результатов подтверждается:**

- воспроизводимостью полученных экспериментальных данных;
- согласием с результатами измерений независимыми методами, выполненным моделированием и сравнением с литературными данными, в случаях, когда сопоставление таких данных возможно;
- апробацией полученных результатов на конференциях различного уровня и экспертизой опубликованных статей в рецензируемых журналах.

Результаты диссертационной работы были использованы при выполнении работ по грантам РФФИ 14-15-00324 «Коллоидные квантовые точки — биомаркеры в поисковых научных исследованиях патологических процессов женской репродуктивной системы» (2014–2016 гг.) и 17-79-20239 «Наноструктуры для газовых сенсоров на гибкой основе, работоспособных при комнатной температуре» (2017–2020).

Полупроводниковые материалы, полученные в рамках диссертационной работы, использовались в поисковых биомедицинских исследованиях, проводимых на базе ФГБНУ "НИИ АГиР им. Д.О. Отта" и ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России, что подтверждено соответствующими актами о внедрении.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс и отражены в лабораторном практикуме «Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование», СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015 год» и учебном пособии «Конфокальная микроскопия. Роль и значение в исследовании репродуктивной системы» СПб.: Научно-исследовательский институт акушерства и гинекологии им. Д.О. Отта РАМН.

В 2015 году издана монография «Наночастицы, наносистемы и их применение. Ч.1. Коллоидные квантовые точки», в которую включены результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы по получению коллоидных квантовых точек халькогенидов кадмия и цинка.

#### **Объекты и методы исследования.**

Объектами исследования являются коллоидные нанокристаллы соединений систем II-VI, I-III-VI, а также наногетероструктуры «ядро-оболочка» на их основе.

Методами исследования являются методы коллоидной химии и постпрепаративной обработки коллоидных растворов. Исследование физических свойств и анализ строения полученных материалов выполнялись методами спектроскопии поглощения, спектроскопии фотолюминесценции, динамического рассеяния света, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для исследования образцов, легированных парамагнитной примесью, были задействованы методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ЯМР-релаксометрии.

**Апробация результатов диссертационной работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и школах: VII Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» НАНОДИАГНОСТИКА (Рязань, 15-19 сентября, 2014); 18-я молодёжная научная школа по твердотельной электронике «Микро- и нанотехника нового поколения» (Санкт-Петербург, 9 ноября, 2015); Photonics North (Ottawa, ON, 2015, 2016); Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications (SPb 2016, 2018); Международной молодежной конференции «Физика.СПб/2015» (Санкт-Петербург, 26 – 29 октября, 2015); Международной молодежной конференции «Физика.СПб/2016» (Санкт-Петербург, 1–3 ноября, 2016); Международной молодежной конференции «Физика.СПб/2017» (Санкт-Петербург, 24 – 26 октября, 2017); Конференция молодых исследователей в области электротехники и электроники (2016 ElConRusNW) (Санкт-Петербург, 2016 г); 13-я Международная молодёжная школа-конференция Spinus 2016 «Magnetic resonance and its applications» (Санкт-Петербург, 2016); International Conference «Mechanisms and Non-Linear Problems of Nucleation and Growth of Crystals and Thin Films» (Санкт-Петербург, 2019).

**Личный вклад автора.** Автором проводились эксперименты по синтезу полупроводниковых нанокристаллов, размерно-селективное осаждение и очистка образцов. Непосредственно автором производились измерения методами спектроскопии поглощения и спектроскопии фотолюминесценции, анализ и обработка полученных результатов, разработка новых модельных представлений.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 18 работ, среди которых 7 — публикации в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в перечне ВАК, 11 — публикации в изданиях, входящих в базы Web of Science и Scopus, 2 главы - в 1 монографии, также материалы диссертации использованы в 2 учебных пособиях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения и списка литературы, включающего 139 наименований. Работа содержит 47 рисунков и 1 таблицу.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность работы, поставлены цели и задачи исследования, показана практическая значимость полученных результатов, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** произведен анализ литературных данных на тему технологии коллоидного синтеза полупроводниковых нанокристаллов различного состава, а также оболочечных структур на их основе. Обозначены основные тенденции, области применения

и нерешенные проблемы, связанные с получением и внедрением коллоидных квантовых точек систем II-VI, I-III-VI.

Во **второй главе** приведены основное оборудование и методы, использовавшиеся при синтезе и исследовании получаемых коллоидных нанокристаллов.

В **третьей главе** приведены результаты экспериментов по получению коллоидных квантовых точек селенида кадмия в водной и органической средах.

Синтез в неполярной среде осуществлялся методом горячей инъекции в некоординирующем растворителе 1-октадеcene, стабилизатором выступала олеиновая кислота. Прекурсорный раствор селена представлял собой суспензию порошка элементарного селена в 1-октадеcene.

Продемонстрирована возможность управления дисперсностью и, соответственно, полушириной полосы испускания ансамбля частиц за счет распределения вводимого количества прекурсора селена между стадиями нуклеации и роста. Показано, что при равномерном введении анионного прекурсора удается избежать стадии Оствальдского созревания и добиться роста ансамбля в режиме фокусировки распределения частиц по размерам в течение продолжительного времени синтеза. Подход позволяет не только управлять монодисперсностью, но также и средним размером частиц, тем самым расширяя функциональный диапазон длин волн фотолюминесценции образцов, получаемых в ходе одной реакции.

Метод горячей инъекции, осуществляемый в высококипящих неполярных растворителях, является самым распространенным способом синтеза коллоидных квантовых точек. Тем не менее, представляет большой интерес развитие методик синтеза в водных растворах. Такой подход, несмотря на недостаток относительно низкой температуры реакции и, как правило, худший контроль дисперсности, потенциально менее затратен, экологичнее и, с точки зрения перспективных биомедицинских применений, позволяет получать нанокристаллы совместимые с биологическими средами без дополнительных технологических операций по гидрофилизации наночастиц. В водных растворах было проведено исследование по получению нанокристаллов CdSe с использованием тиогликолевой кислоты в качестве лиганда при различных соотношениях компонентов и температурных режимах. Отработанная технология позволяет воспроизводимо получать люминесцентные частицы с длиной волны максимума полосы испускания в пределах 600-700 нм. При этом образцы характеризуются широкими спектрами испускания с большим стоксовым сдвигом, слабо зависящими от времени роста нанокристаллов, что указывает на механизм излучательной рекомбинации с участием ловушечных состояний внутри энергетического зазора, предположительно связанных с тиольной группой лигандов на поверхности частиц.

Полученные нанокристаллы CdSe были использованы в ФГБНУ «НИИ АГиР им.Д.О.Отта» в исследованиях цитотоксичности и устойчивости к фотообесцвечиванию по сравнению с коммерческими органическими флуорофорами. Было показано, что частицы, в отличие от органических флуорофоров сохраняют интенсивность свечения в течение длительного времени. Конъюгаты нанокристаллов CdSe и антител к белку p53 были использованы в иммунофлуоресцентных исследованиях. Применение синтезированных нанокристаллических материалов в биомедицинских исследованиях подтверждается соответствующим актом внедрения.

**Четвертая глава** посвящена разработке методик синтеза коллоидных квантовых точек ZnSe, легированных марганцем. Будучи менее токсичной альтернативой квантовым точкам на основе халькогенидов кадмия, легированные нанокристаллы халькогенидов цинка обладают большими временами затухания фотолюминесценции и сниженным перепоглощением. Помимо модификации люминесцентных свойств нанокристаллов введение парамагнитной примеси придает материалу магнитные свойства, что обуславливает перспективность применения таких наночастиц в качестве меток двойного, флуоресцентного и магнитного, контраста.

Для синтеза квантовых точек легированного ZnSe был избран подход введения примеси на стадии нуклеации. Для этого на первом этапе реакции производилась инъекция источника селена в раствор, содержащий комплексы цинка (олеат цинка) и марганца (стеарат марганца) с целью получения ядер обогащенных обоими элементами. На следующем этапе производилось постепенное наращивание селенида цинка на готовые зародыши с целью заключения марганца внутри частицы с последующим разгоном примеси по нанокристаллу для формирования отдельных примесных центров. Полученные наночастицы проявляют фотолюминесценцию с максимумом около 585 нм и полушириной менее 60 нм, положение максимума которой не зависело от среднего размера частиц (Рис. 1а). Этот тип излучения характерен для примесных центров  $Mn^{2+}$  в кристаллической решетке халькогенидов цинка и связан переходом ( ${}^4T_1-{}^6A_1$ ) между уровнями d-орбиталей катиона марганца, испытывающих расщепление в тетраэдрическом кристаллическом поле решетки селенида цинка.

Была разработана методика синтеза нанокристаллов  $ZnSe:Mn^{2+}$  и  $ZnSe:Mn^{2+}/ZnS$  в водных растворах с применением 3-меркаптопропионовой кислоты в качестве стабилизатора. По сравнению с синтезом в органическом растворителе, получаемые данным методом образцы, характеризуются относительно меньшим средним размером частиц и несколько большей полушириной линии испускания ( $FWHM = 70$  нм) (рис. 1б).

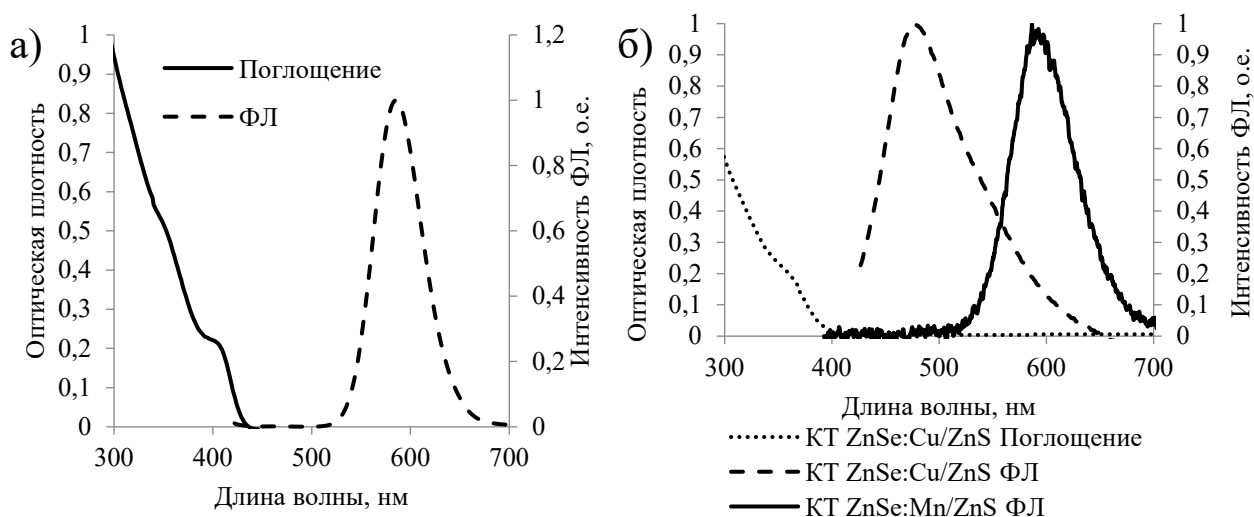


Рис. 1. а) Спектры поглощения и фотолюминесценции квантовых точек  $ZnSe:Mn^{2+}$ , синтезированных в неполярной среде. б) Спектры поглощения и фотолюминесценции квантовых точек  $ZnSe:Mn^{2+}$  и  $ZnSe:Cu^{2+}$ , синтезированных в водных растворах

Для оценки распределения примеси внутри нанокристаллов были произведены измерения методом ЭПР (Рис. 2). В результате были идентифицированы 6 линий, соответствующие сверхтонкому расщеплению для катиона  $Mn^{2+}$ , а также 4 линии неясной природы, отнесенные к сигналу свободных радикалов, исчезающие при облучении лазерным излучением на длине волны 405 нм. Кроме того наблюдалась одиночная линия, природу которой можно связать с дефектом кристаллической решетки ( $B_0 = 3367,8$  Гс). Эта линия идентифицировалась и на спектрах ЭПР нелегированных нанокристаллов селенида цинка полученных в тех же условиях. На основании рассчитанного значения константы сверхтонкой структуры  $|A| = 89,01$  Гс ( $83,34 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ) и g-фактора ( $g = 2,0055$ ) для секстета  $Mn^{2+}$ , опираясь на экспериментальные данные других групп, был сделан вывод о том, что примесь марганца преимущественно локализуется на границе раздела фаз, то есть вблизи поверхности нанокристалла. Широкая огибающая линия на спектрах указывает на возможную кластеризацию катионов марганца или присутствие следов стеарата марганца.

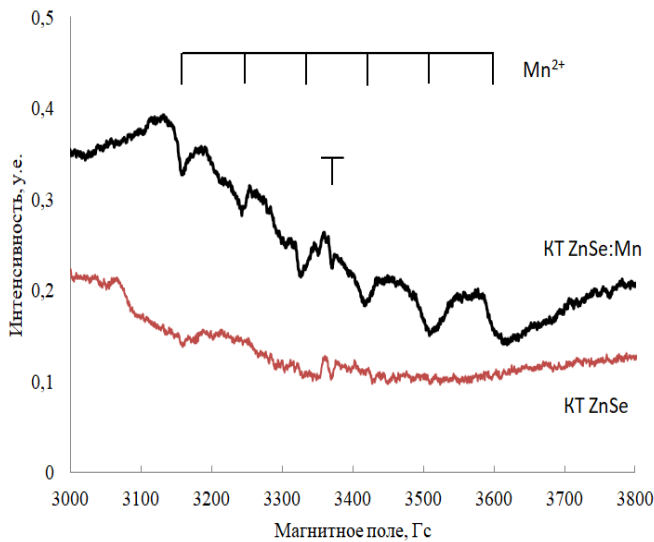


Рис. 2. Результаты ЭПР-спектроскопии квантовых точек ZnSe:Mn<sup>2+</sup>, синтезированных в неполярной среде

Переведенные в водную среду методом замены лигандов наночастицы ZnSe:Mn<sup>2+</sup>/ZnS были исследованы методом ЯМР-релаксометрии, индукция магнитного поля составляла 0,33 Тл. В результате были получены значения релаксационной эффективности продольной и поперечной релаксации в расчете на концентрацию нанокристаллов  $r_1 = 360 \text{ с}^{-1}\text{мМ}^{-1}$  и  $r_2 = 450 \text{ с}^{-1}\text{мМ}^{-1}$ , соответственно, и в расчете на концентрацию примеси марганца  $r_1 = 9,06 \text{ с}^{-1}\text{мМ}^{-1}$  и  $r_2 = 11,36 \text{ с}^{-1}\text{мМ}^{-1}$ , соответственно. Для окончательного вывода о перспективности синтезированных частиц с точки зрения

контрастирующей способности для МРТ необходимо провести дополнительное сравнение с параметрами релаксирующей эффективности известных контрастирующих агентов, полученными при той же индукции магнитного поля.

В пятой главе рассмотрены вопросы, связанные с синтезом и исследованием физических свойств коллоидных квантовых точек тройных халькогенидных соединений I-III-VI. Главным преимуществом этой системы, обуславливающее повышенное внимание к ней, является отсутствие высокотоксичных компонентов, перестраиваемая длина волны поглощения и испускания, в том числе в пределах окна прозрачности биологических тканей, высокий показатель поглощения, большой стоксов сдвиг, снижающий эффект перепоглощения, большие времена жизни возбужденного состояния. Главным универсальным недостатком данного класса квантовых точек является относительно большая полуширина полосы люминесценции.

Важной для технологии коллоидных квантовых точек особенностью материалов систем I-III-VI, требующей рассмотрения, является склонность к отклонению от стехиометрии. Из принципов триангуляции тройных систем I-III-VI однозначно следует

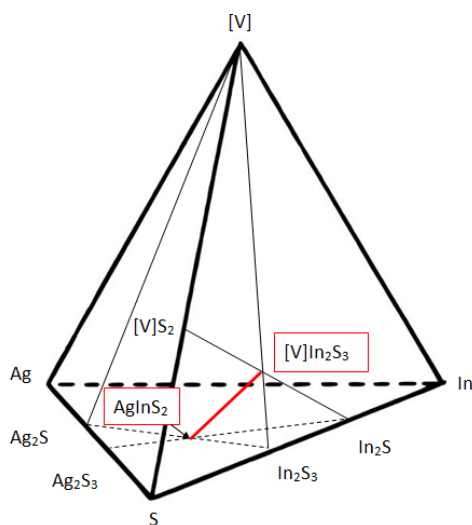


Рис. 3. Тетраэдрация псевдочетверной системы [V]-Ag-In-S

существование тройного соединения с формулой  $A^I B^{III} C^{VI}_2$ , в котором одновременно удовлетворяется условие существования среднего количества электронов на 1 атом структуры равного четырем при соблюдении правила 8 электронов на один атом халькогена. Эти условия характерны для всех кристаллических структур (халькопирита, сфалерита, вюрцита) в которых кристаллизуются данные материалы. Однако вдоль разреза  $B^{III}_2 C^{VI}_3 - A^I_2 C^{VI}$  существуют так называемые соединения с упорядоченными вакансиями (*ordered vacancy compound, OVC*) с общей формулой  $A^I B^{III}_{2n+1} C^{VI}_{3n+2}$ . Физико-химически это означает, что из структуры удаляются более слабо связанные атомы I группы при сохранении дальнего порядка с трансляцией ячейки, содержащей вакансии меди или серебра и антиструктурный дефект  $In_I$  в соотношении 2



вакансии на один антиструктурный дефект, образующие электронейтральный дефектный комплекс ( $2V_I^{-1} + In_I^{+2}$ ). В результате предложена модель, в которой вакансия элемента I группы [V] рассматривается в качестве четвертого псевдоэлемента нулевой группы. В этом случае концентрационный треугольник превращается в концентрационный тетраэдр (приведен на примере системы [V]-Ag-In-S), в котором условиям выполнения условий «восьмерки» и «четверки» формально отвечают составы, лежащие на квазибинарном разрезе  $AgInS_2 - [V]In_2S_3$  (Рис. 3). Общая формула для семейства соединений с упорядоченными вакансиями, может быть записана в виде:  $[V]_{2m}Ag_{n-3m}In_{n+m}S_{2n}$ , где  $m$  – число электронейтральных дефектных комплексов,  $n$  – число формульных единиц  $AgInS_2$ .

Синтез многокомпонентных нанокристаллов сопряжен с необходимостью учитывать реакционную способность каждого из катионных компонентов по отношению к аниону. Технология получения нанокристаллов соединений I-III-VI является ярким примером, так как с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований мягкие ( $Cu^+$  и  $Ag^+$ ) и жесткие ( $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ) катионы обладают различной реакционной способностью по отношению к халькогену (мягкое основание). Как следствие, выбор поверхностно активных веществ и соотношения прекурсоров играет еще большую роль, чем в случае бинарных наночастиц.

Синтез нанокристаллов тройных халькогенидных соединений производился как в органической, так и водной среде. В органической среде для регулирования реакционной способности металлов в качестве лиганда использовался 1-додекантиол. Синтез производился в растворителе 1-октадецене двумя способами. В первом, безыножекционном, методе смесь солей меди и индия нагревались в присутствии 1-додекантиола. При температуре около 200 °С происходила нуклеация нанокристаллов, в дальнейшем рост осуществлялся при 230 °С. При втором подходе, при тех же условиях, нуклеация производилась путем инъекции раствора элементарной серы в 1-октадецене. Оба метода приводят к формированию нанокристаллов с полосой испускания с максимумом около 740 нм. При нанесении оболочки сульфида цинка наблюдается более чем двукратное усиление фотolumинесценции с одновременным синим сдвигом полос поглощения и испускания (Рис. 4), что указывает на то, что рост оболочки сопровождается либо катионным обменом на поверхности нанокристалла, приводящим к уменьшению люминесцентного ядра, либо

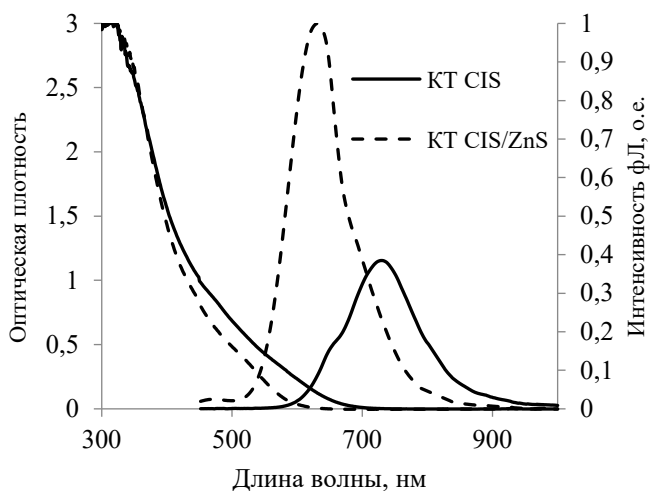


Рис. 4. Спектры поглощения и ФЛ квантовых точек Cu-In-S и Cu-In-S/ZnS. Ядра были получены инъекционным методом

образованием твердого раствора. Аналогичная инъекционная методика позволяет получать нанокристаллы более узкозонного селенида меди-индия. В качестве прекурсора селена в этом случае использовалась суспензия элементарного селена в 1-октадецене.

1-додекантиол, будучи эффективным комплексообразующим агентом при синтезе тройных халькогенидных соединений в неполярных растворителях, образует очень прочную связь с катионами на поверхности нанокристалла. Это делает практически невозможным трансфер таких нанокристаллов в полярную среду методом замены лигандов. В связи с этим развитие водных методик синтеза

нанокристаллов данной системы приобретает дополнительное значение. Разработанная методика синтеза в водных растворах состояла в инъекции водного раствора сульфида натрия в катионный прекурсорный раствор при комнатной температуре с последующим нагревом до температуры близкой к температуре кипения воды. В качестве лигандов использовались L-глутатион и цитрат натрия. Оптические свойства нанокристаллов Cu-In-S

и Ag-In-S при данном методе синтеза оказываются схожими, в дальнейшем исследования проводились на сульфиде серебра индия, как на материале, проявляющем лучшие люминесцентные свойства. Относительно широкая полоса фотолюминесценции с большим Stokes-овым сдвигом указывает на механизм испускания с участием дефектных уровней внутри энергетического зазора. Основными механизмами фотолюминесценции могут быть рекомбинация донорно-акцепторных пар или рекомбинация локализованной на атомах I группы дырки и делокализованного электрона в зоне проводимости.

Нанесение оболочки сульфида цинка приводит к увеличению интенсивности испускания без существенного изменения формы спектра и небольшому синему сдвигу края

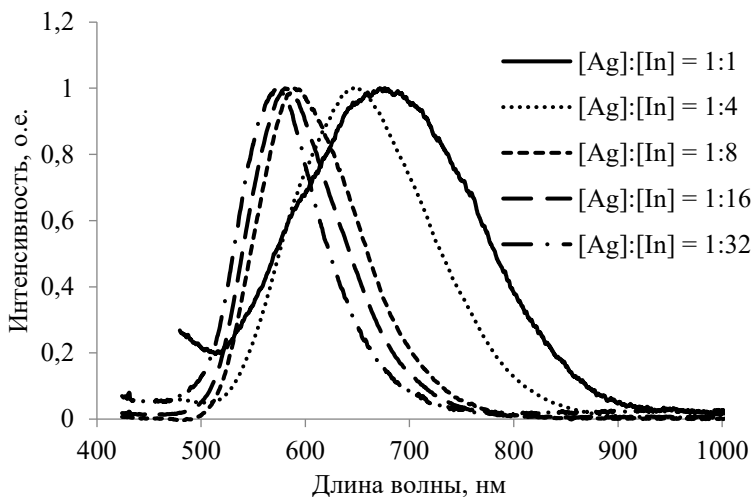


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции квантовых точек Ag-In-S, полученных при различном мольном соотношении [Ag]:[In]

полосы испускания предположительно связано с перераспределением вклада каналов излучательной рекомбинации в зависимости от преобладающего типа дефектов. Таким образом, в системе возможно управление энергией люминесценции, путем контроля мольного соотношения прекурсоров металлов.

Дополнительные исследования, проведенные для нанокристаллов, полученных при мольном соотношении [Ag]:[In] = 1:4, показали, что средний размер частиц с учетом неорганической оболочки составляет 3-4 нм. По данным рентгенофазового анализа образцы

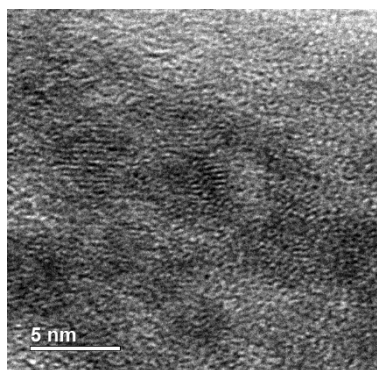


Рис. 6. Изображения ПЭМ нанокристаллов Ag-In-S/ZnS

являются кристаллическими и преимущественно принадлежат тетрагональной структуре халькопирит. По данным РФЭС энергии связи электронов для входящих в состав ядра нанокристаллов элементов близки к значениям характерным для соответствующих сульфидов (Рис. 7). Ориентировочный состав ядра в приближении стехиометрического состава оболочки сульфида цинка: Ag:In:S = 1:3,4:6,8.

Эксперименты по размерно-селективному осаждению, осуществляемому при помощи постепенного добавления осадителя изопропилового спирта с последующим центрифугированием, показали, что положение полосы ФЛ плавно смещается в коротковолновую область по мере уменьшения среднего размера НК (максимум ФЛ – от 672 нм до 576 нм), что хорошо соотносится с моделью испускания,

предполагающей участие в излучательной рекомбинации делокализованного электрона. По результатам исследования методом рентгенофазового анализа самая крупная и самая мелкодисперсная фракции принадлежат преимущественно тетрагональной фазе

халькопирит, и, таким образом, вариация энергии испускания в ансамбле частиц не связана с различием в кристаллической структуре для выделенных фракций (Рис. 8).

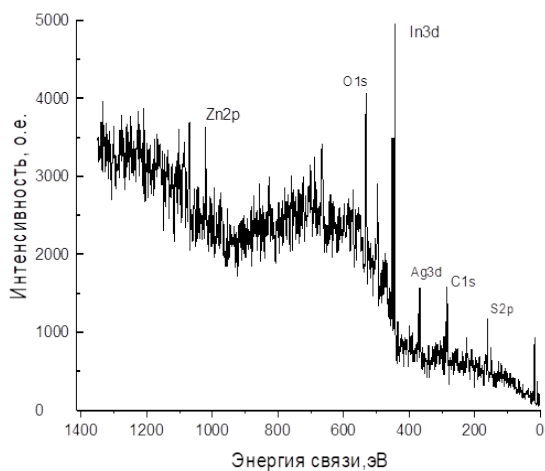


Рис. 7. Спектр РФЭС нанокристаллов Ag-In-S/ZnS

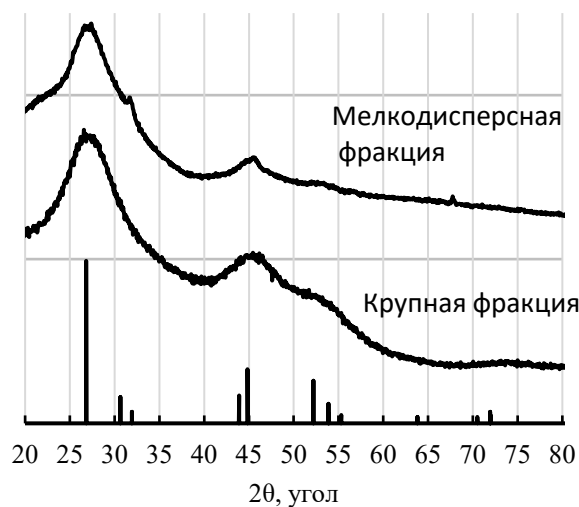


Рис. 8. Рентгеновский фазовый анализ нанокристаллов Ag-In-S, разделенных по размерам

Получаемые в водной среде нанокристаллы Ag-In-S, покрытые оболочкой ZnS и стабилизированные L-глутатионом были использованы в биомедицинских исследованиях, проводимых ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова». Был выявлен эффект тушения фотолюминесценции в крови, при этом наблюдалось усиление люминесцентных свойств в плазме, что связывалось с действием белка альбумина. Были проведены эксперименты по нанесению дополнительной оболочки из аминопропилтриэтоксисилана и иммобилизации кардиопротектора креатинфосфата.

Эти же частицы были использованы для проведения токсикологических исследований на животных моделях – лабораторных крысах. Установлено распределение нанокристаллов в органах лабораторного животного спустя 24 часа после внутривенной инъекции (накопление в печени, легких, почках, сердце). Показано, что частицы не оказывают существенного влияния на вес животного и гематологические параметры в течение месяца после инъекции и, таким образом, потенциально могут быть использованы в качестве *in vivo* меток при условии предотвращения тушения испускания в крови.

Коллоидные нанокристаллы Ag-In-S/ZnS, полученные в рамках данной работы, были использованы в качестве сенситизатора в исследованиях сенсорной газочувствительной структуры на основе наностержней ZnO. Образцы были получены методом центрифугирования очищенных растворов нанокристаллов Ag-In-S/ZnS на заранее выращенные наностержни. На примере паров изопропанола было продемонстрировано заметное увеличение чувствительности при освещении в видимом диапазоне, по сравнению с непокрытым слоем ZnO, при увеличении времени отклика и восстановления структуры после воздействия детектируемого газа.

**В заключении** сформулированы основные выводы на основе экспериментальных данных и практического применения полученных в результате выполнения работы коллоидных наноструктур.

## Основные результаты работы

1. Разработаны и реализованы методики синтеза коллоидных нанокристаллов соединений II-VI, I-III-VI, а также наногетероструктур на их основе, в неполярных и водных средах.

2. Продемонстрирован технологический способ управления монодисперсностью коллоидных квантовых точек CdSe, получаемых методом горячей инъекции, реализуемый за счет перераспределения вводимого количества анионного прекурсора.

3. Реализованы методики легирования коллоидных квантовых точек ZnSe парамагнитной примесью марганца в органических и водных растворах. Проведены исследования магнитных свойств полученных нанокристаллов методами спектроскопии ЭПР и ЯМР-релаксометрии.

4. Предложена новая модель тетраэдрации для наноструктур в системах I-III-VI с учетом участия в структурообразовании упорядоченно расположенных вакансий с перераспределением электронных связей. Модель предсказывает и объясняет образование в этих системах семейств соединений с упорядоченными вакансиями.

5. Предложена кристаллохимическая формула записи соединений тройных халькогенидов металлов с упорядоченными вакансиями, входящими в кристаллообразующую ячейку. Например, для системы Ag-In-S: общая формула  $[V]_{2m}Ag_{n-3m}In_{n+m}S_{2n}$  описывает образование соединений с кристаллохимическими формулами  $[V]AgIn_3S_5$ ,  $[V]_2AgIn_5S_8$ ,  $[V]_2Ag_3In_7S_{12}$  и др.

6. Разработан комплекс технологических решений, позволяющий управлять типом дефектов и, как следствие, люминесцентными свойствами коллоидных нанокристаллов соединений I-III-VI за счет изменения мольного соотношения металлических прекурсоров и применения методики размерно-селективного осаждения.

7. Коллоидные нанокристаллы Ag-In-S/ZnS, полученные в рамках данной работы, используются в УНЛ «Наноматериалы» СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в качестве сенсibilизатора при комплексной разработке газочувствительных адсорбционных сенсоров нового поколения на основе наностержней ZnO, работающих при комнатной температуре. Образцы были получены методом центрифугирования очищенных растворов нанокристаллов Ag-In-S/ZnS на заранее выращенные наностержни. На примере паров изопропанола было продемонстрировано заметное увеличение чувствительности при освещении в видимом диапазоне, по сравнению с непокрытым слоем ZnO.

8. Продемонстрированы возможности применения полученных коллоидных наноструктур соединений II-VI и I-III-VI в биомедицинских исследованиях *in vivo* и *in vitro*, о чем свидетельствуют акты внедрения. Из результатов совместных исследований можно привести примеры, иллюстрирующие применение нанокристаллов, конъюгированных с моноклональными антителами к проапоптатическому белку p53, в иммунофлуоресцентных исследованиях.

9. Получены результаты, свидетельствующие о перспективности продолжения работ по применению разработанных наноматериалов в качестве биомаркеров. Например, в рамках исследования биораспределения и биосовместимости *in vivo* методом флуоресцентного имиджинга после внутривенного введения нанокристаллов Ag-In-S/ZnS, стабилизированных L-глутатионом, было выявлено накопление нанокристаллов в печени, легких, почках, сердце. Гематологические параметры, а также вес лабораторных животных оставались в норме в течение одного месяца после начала эксперимента. Отсутствие выраженной острой токсичности полученных нанокристаллов демонстрирует потенциальную возможность их применения в *in vivo* исследованиях.

## Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Мошникову В.А. за систематическую помощь и незаменимые рекомендации на всех этапах выполнения и написания диссертационной работы. Автор выражает глубокую признательность руководству, в лице Лучинина В.В., и коллегам с кафедры Микро- и нанoeлектроники, а также инжинирингового центра микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Прежде всего, автор хочет поблагодарить весь коллектив УНЛ «Нанотехнологии» кафедры МНЭ, на базе которой была выполнена работа, в особенности Александрову О.А. и Матюшкина Л.Б. за всестороннюю помощь в проведении исследований. Также автор благодарит Михайлова И.И. (каф. Фотоники СПбГЭТУ «ЛЭТИ») за незаменимую помощь в проведении оптических измерений, доцента Богачева Ю.В. (каф. физики СПбГЭТУ «ЛЭТИ») за помощь в проведении исследований магнитных свойств легированных нанокристаллов селенида цинка и анализе полученных результатов, профессора Лебедева А.О. (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») и н.с. Матвеева В.А. (НИЦ КИ ПИЯФ) за измерения методом рентгенофазового анализа, профессора Комолова А.С. (Санкт-Петербургский государственный университет) за исследования методом РФЭС, н. с. Бобкова А.А. и доцента Налимову С.С. за совместную работу по сенсбилизации газочувствительных структур.

Автор выражает признательность коллективу под руководством профессора Кветного И.М. (на момент выполнения работ ФГБНУ "НИИ АГиР им. Д.О. Отта"), а также д.х.н. Королеву Д.В. и м.н.с. Истоминой М.С. (НИЛ нанотехнологий ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова») за сотрудничество в ходе проведения биомедицинских исследований.

### Список публикаций автора по теме диссертации

#### Статьи, опубликованные в изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. **Мазинг Д. С.**, Александрова О. А., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А. Синтез коллоидных квантовых точек селенида кадмия в водной среде //Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. – 2014. – №. 7. – С. 15-19.
2. Дробинцева А. О., Матюшкин Л. Б., Александрова О. А., Дробинцев П. Д., Кветной И. М., **Мазинг Д. С.** и др. Цитотоксичность коллоидных квантовых точек CdSe, ZnSe: Mn и их влияние на морфологию клеток //Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2015. – №. 3 (225).
3. Александрова О. А., Дробинцева А. О., Кветной И. М., Крылова Ю. С., **Мазинг Д. С.** и др. Полупроводниковые нанокристаллы в биомедицинских исследованиях //Биотехносфера. – 2015. – №. 6 (42).
4. Истомина М. С., Королев Д. В., Почкаева Е. И., **Мазинг Д. С.**, Мошников, В. А. и др. Исследование возможности использования коллоидных квантовых точек на основе  $AgInS_2/ZnS$  для флуоресцентного имиджинга в сравнении с флуорофорами, закрепленными на поверхности наночастиц //Трансляционная медицина. – 2017. – Т. 4. – №. 4. – С. 56-65.
5. Александрова О. А., Дробинцева А. О., Кветной И. М., Крылова Ю. С., **Мазинг Д. С.**, Матюшкин Л. Б. и др. Флуоресцентные метки к маркерам p53 и CD34 на основе коллоидных квантовых точек //Биотехносфера. – 2017. – №. 3. – С. 57-60.
6. Истомина М. С., Почкаева Е. И., Сонин Д. Л., Печникова Н. А., Постнов В. Н., **Мазинг Д. С.**, Королев Д. В. Исследование особенностей коллоидных квантовых точек  $AgInS_2/ZnS$  и наночастиц хитозана, меченных индоцианином зеленым, в качестве флуоресцентной метки для биомедицинских применений //Регионарное кровообращение и микроциркуляция. – 2018. – Т. 17. – №. 1. – С. 74-82.
7. Истомина, М. С., Печникова, Н. А., Королев, Д. В., Почкаева, Е. И., **Мазинг Д. С.**, Галагудза, М. М., Мошников В. А., Шляхто, Е. В. Исследование коллоидных квантовых точек  $AgInS_2/ZnS$  в качестве флуоресцентных меток для тераностики: физические свойства,

**Публикации, индексируемые в WoS и Scopus:**

8. **Mazing D. S.**, Brovko A. M., Matyushkin L. B., Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A. Preparation of cadmium selenide colloidal quantum dots in non-coordinating solvent octadecene //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2015. – Т. 661. – №. 1. – С. 012033.

9. **Mazing D. S.**, Nikiforova A. V., Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A. Synthesis of colloidal ZnSe quantum dots doped with manganese //2016 IEEE NW Russia Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference (EIconRusNW). – IEEE, 2016. – С. 68-70.

10. **Mazing D. S.**, Karmanov A. A., Matyushkin L. B., Aleksandrova O. A., Pronin I. A., Moshnikov V. A. Synthesis and characterization of CuInSe<sub>2</sub> core-shell quantum dots //Glass Physics and Chemistry. – 2016. – Т. 42. – №. 5. – С. 497-504.

11. **Mazing D. S.**, Shul'ga A. I., Matyushkin L. B., Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A. Synthesis and characterization of colloidal nanocrystals of ternary chalcogenide compounds //Optics and Spectroscopy. – 2017. – Т. 122. – №. 1. – С. 110-113.

12. **Mazing D. S.**, Nikiforova A. V., Osinin A. S., Moshnikov V. A., Bogachev Y. V., Sukharzhevskii S. M. Electron Paramagnetic Resonance Investigations of ZnSe: Mn Nanocrystals //Applied Magnetic Resonance. – 2017. – Т. 48. – №. 7. – С. 731-737.

13. **Mazing D. S.**, Chernaguzov I. S., Shulga A. I., Korepanov O. A., Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A. Synthesis of ternary chalcogenide colloidal nanocrystals in aqueous medium //Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Т. 1038. – С. 012050.

14. **Mazing D. S.**, Korepanov O. A., Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A. Synthesis of Ternary Metal Chalcogenide Colloidal Nanocrystals in Aqueous Solutions //Optics and Spectroscopy. – 2018. – Т. 125. – №. 5. – С. 773-776.

15. Korepanov O. A., **Mazing D. S.**, Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A., Komolov A. S., Lazneva E. F., Kirilenko D. A. Formation of AgInS<sub>2</sub>/ZnS Colloidal Nanocrystals and Their Photoluminescence Properties //Physics of the Solid State. – 2019. – Т. 61. – №. 12. – С. 2325-2328.

16. **Мазинг Д. С.**, Романов Н. М., Мошников В. А., Александрова О. А., Корепанов О. А. Исследование спектров фотолуминесценции нанокристаллов AgInS<sub>2</sub>/ZnS при воздействии  $\gamma$ -излучения //Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45. – №. 21.

17. Korepanov O. A., **Mazing D. S.**, Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A. Synthesis and Study of Colloidal Nanocrystals Based on Ternary Chalcogenides for Active Media of Heavy Metal Ions Sensors //2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIconRus). – IEEE, 2019. – С. 771-773.

18. Nalimova S. S., Maximov A. A., Moshnikov V. A., Bobkov A. A., **Mazing D. S.**, Ryabko A. A. et al. Synthesis and Study of Zinc Oxide Layers Sensitized by Colloidal Nanocrystals //2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EEExPolytech). – IEEE, 2019. – С. 223-225.

**Соавторство в монографиях и в учебных пособиях:**

19. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование / Александрова О.А., Алешин А.Н., Белорус А.О., Бобков А.А., Гузь А.В., Кальнин А.А., Кононова И.Е., Левицкий В.С., **Мазинг Д.С.**, Мараева Е.В., Матюшкин Л.Б., Москвин П.П., Мошников В.А., Муратова Е.Н., Налимова С.С., Пономарева А.А., Пронин И.А., Спивак Ю.М. //под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой - лабораторный практикум – Санкт-Петербург, 2015

20. Конфокальная микроскопия. Роль и значение в исследовании репродуктивной системы / Дробинцева А. О., Полякова В. О., **Мазинг Д. С.**, Матюшкин Л. Б. // учебное пособие – Санкт-Петербург, 2015.

21. Наночастицы, наносистемы и их применение. Ч.1. Коллоидные квантовые точки / Александрова О.А., Галиева Д.М., Дробинцева А.О., Кветной И.М., Крылова Ю.С., **Мазинг Д.С.**, Матюшкин Л.Б., Мошников В.А., Мусихин С.Ф., Полякова В.О., Рыжов О.А., Щеглова А.А. // под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. — Уфа: Аэтерна, 2015. — 236 с.

**Полученные авторские свидетельства и патенты по результатам работы:**

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020664707 «Моделирование спектров фотолюминесценции наноматериалов» (2020) Авторы: Корепанов О.А., **Мазинг Д.С.**, Александрова О.А.